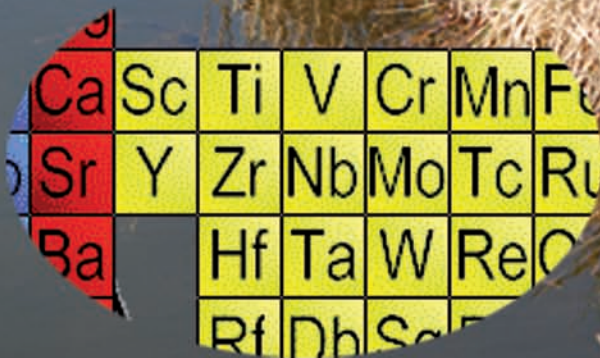


ŚRODOWISKO I PRZEMYSŁ

TOM VIII

REDAKCJA
GRZEGORZ SCHROEDER
PIOTR GRZESIAK



Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru
Ba		Hf	Ta	W	Re	Os
		Rf	Dh	Sg	Bo	Hs

ŚRODOWISKO I PRZEMYSŁ

TOM VIII

**REDAKCJA
GRZEGORZ SCHROEDER
PIOTR GRZESIAK**



2018

Recenzenci

prof. dr hab. Tadeusz Ossowski
dr hab. Joanna Kurczewska
dr Michał Cegłowski

Wydanie I
2018

Cursiva

<http://www.cursiva.pl>

Copyright by Cursiva

ISBN 978-83-62108-42-8

Spis treści

Książka adresowa

Rozdział 1 11

MATERIAŁY WĘGLOWE JAKO RETARDANTY PALENIA
W ORGANICZNYCH MATERIAŁACH POLIMEROWYCH

Agnieszka Bielicka, Barbara Cichy

Rozdział 2 33

MIKRO- I NANOKONTENERY – OTRZYMYWANIE, WŁAŚCI-
WOŚCI I ZASTOSOWANIE

*Małgorzata Stanisz, Wojciech Kaźmierski, Łukasz Kłapiszewski,
Teofil Jesionowski*

Rozdział 3 67

ENZYMATYCZNA KONWERSJA BIOMASY

*Karolina Bachosz, Katarzyna Jankowska, Jakub Zdarta, Teofil
Jesionowski*

Rozdział 4 107

ACYLAZY – CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA, IMMOBILIZACJA
ORAZ OBSZARY ZASTOSOWAŃ

*Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska, Daria Hernes, Joanna
Klimek, Maksymilian Ulewicz, Teofil Jesionowski*

Rozdział 5 135

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA MOCNIKA W CELU POPRAWY WSKAŹNIKÓW TECHNICZNO-EKONOMICZNYCH NA PRZYKŁADZIE WYBRANYCH TECHNOLOGII

*Krzysztof Mazurek, Urszula Kielkowska, Sebastian Drużyński,
Mieczysław Trypuć, Piotr Grzesiak*

Rozdział 6 169

EKOLOGICZNE ASPEKTY OPTYMALIZACJI PROCESÓW PRZEMYSŁOWYCH

Piotr Grzesiak, Tadeusz Hłyń, Joanna Łukaszyk

Książka adresowa

Karolina Bachosz

Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Technologii Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

Agnieszka Bielicka

Instytut Nowych Syntez Chemicznych
Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach
ul. Sowińskiego 11
44-101 Gliwice

Barbara Cichy

Instytut Nowych Syntez Chemicznych
Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach
ul. Sowińskiego 11
44-101 Gliwice

Sebastian Drużyński

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
ul. Jurija Gagarina 7
87-100 Toruń

Piotr Grzesiak

Instytut Ochrony Roślin – PIB
Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska
ul. Wł. Węgorka 20
60-318 Poznań

Daria Hernes

Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Technologii Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

Tadeusz Hłyń

Instytut Ochrony Roślin – PIB
Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska
ul. Wł. Węgorka 20
60-318 Poznań

Katarzyna Jankowska

Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Technologii Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

Teofil Jesionowski

Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Berdychowo 4
60-965 Poznań

Joanna Łukaszyk

Instytut Ochrony Roślin – PIB
Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska
ul. Wł. Węgorka 20
60-318 Poznań

Wojciech Kaźmierski

Bruker Polska Sp. z o.o.
Aparatura naukowo-badawcza
Budziszyńska 69
60-179 Poznań

Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Berdychowo 4
60-965 Poznań

Urszula Kielkowska

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
ul. Jurija Gagarina 7
87-100 Toruń

Łukasz Kłapiszewski

Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Berdychowo 4
60-965 Poznań

Joanna Klimek

Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Technologii Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska

Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Technologii Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

Krzysztof Mazurek

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
ul. Jurija Gagarina 7
87-100 Toruń

Grzegorz Schroeder

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Chemii
ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań

Małgorzata Stanisz

Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Berdychowo 4
60-965 Poznań

Mieczysław Trypuć

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
ul. Jurija Gagarina 7
87-100 Toruń

Maksymilian Ulewicz

Politechnika Poznańska

Wydział Technologii Chemicznej

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

Zakład Technologii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Jakub Zdarta

Politechnika Poznańska

Wydział Technologii Chemicznej

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

Zakład Technologii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Rozdział 1

MATERIAŁY WĘGLOWE JAKO RETARDANTY PALENIA W ORGANICZNYCH MATERIAŁACH POLIMEROWYCH

Agnieszka Bielicka, Barbara Cichy

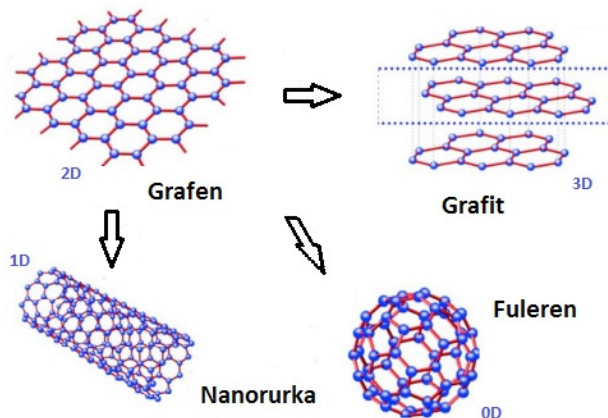
Instytut Nowych Syntezy Chemicznych Oddział Chemii Nieorganicznej
„IChN” w Gliwicach ul. Sowińskiego 11, 44-101 Gliwice

Wstęp

Materiały węglowe stanowią interesującą i fascynującą rodzinę związków chemicznych. Oprócz dobrze znanych alotropowych odmian węgla: grafitu, diamentu, sadzy wciąż poznawane są nowe. Odkrycia fulerenów w 1985 r. [1], nanorurek węglowych (CNT) w 1991 r. [2] czy grafenu w 2004 r. [3] wskazały nową drogę i wzbudziły ponownie silne zainteresowanie tymi materiałami wśród naukowców. Zainspirowały one również świat naukowy do rozpoczęcia prac nad technologią w skali „nano-”, a także intensywny rozwój materiałoznawstwa. Nie ulega najmniejszym wątpliwości, iż nanomateriały stanowią grupę potencjalnych materiałów przyszłości.

Obecnie do rodziny węglowej należą sadza, grafit, grafen, nanorurki węglowe, fulereny i diament. Najnowsze odkrycie grafenu, który zbudowany jest z dwuwymiarowego (2-D) arkusza o atomowej grubości, pozwoliło ustalić, iż jest on „budulcem” pozostałych odmian alotropowych węgla o różnej wielkości (Rys. 1). Trójwymiarowa struktura grafitu zbudowana jest z arkuszy grafenowych ułożonych jeden na drugim w odległości równej 3,37 Å. Natomiast jednowymiarową strukturę jednościennych nanorurek węglowych tworzy zwinięty w rulon arkusz grafenowy. Podobnie powstaje struktura fulerenów 0-D,

w wyniku owijania części arkusza grafenu (0-D odnosi się do braku symetrii translacyjnej w dowolnym wymiarze) [4].



Rysunek 1. Alotropowe odmiany węgla [4]

Materiały węglowe ze względu na zdolność do gromadzenia różnego rodzaju substancji na swojej powierzchni i dużą pojemność sorpcyjną najczęściej stosowane są, jako sorbenty do usuwania związków organicznych z roztworów wodnych [5,6]. Wykorzystywane są również w licznych procesach technologicznych, jako: katalizatory, nośniki katalizatorów czy materiały elektrodowe [7]. Inną, bardzo ważną i przyszłościową dziedziną zastosowania materiałów węglowych jest nanomedycyna, gdzie materiały na bazie węgla, w szczególności nanorurki węglowe, stosowane są, jako nośniki środków leczniczych w układach kontrolowanego uwalniania leków czy w terapii celowanej w leczeniu chorób nowotworowych [6,8,9]. Ze względu na niezwykle właściwości fizykomechaniczne i możliwość modyfikacji powierzchni materiałów węglowych zaczęto je również stosować, jako dodatki do różnego rodzaju matryc polimerowych w celu uzyskania kompozytów/nanokompozytów o lepszych właściwościach mechanicznych, termicznych czy odpornych na działanie ognia.

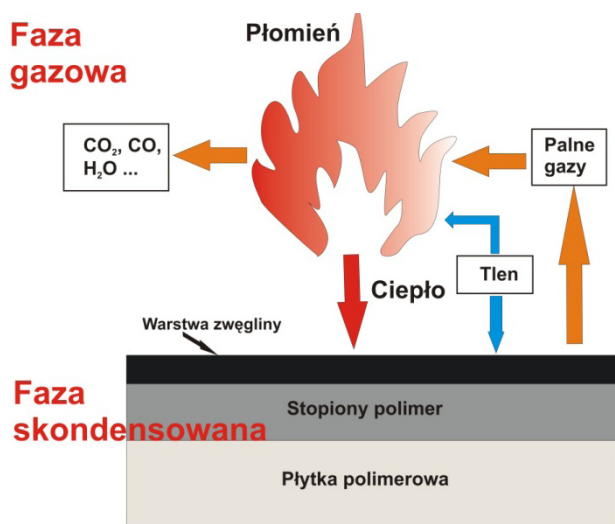
Materiały polimerowe stosowane są w szerokiej gamie produktów począwszy od elementów samochodów skończywszy na samolotach, poprzez produktu wykorzystywane przez człowieka w życiu codziennym. Główną wadą organicznych materiałów polimerowych jest jednak ich łatwopalność.

Ograniczenie ich palności można uzyskać poprzez dodatek do matrycy polimerowych retardantów palenia (FR) (*ang. flame retardant*). Odkąd grupa badawcza Toyoty w 1990 r. wykazała, że zastosowanie montmorylonitu (MMT) może poprawić właściwości mechaniczne, termiczne oraz wpłynąć na opóźnienie palenia materiałów polimerowych bez wpływu na optyczną przezroczystość matrycy, wiele badań skupiało się na poprawie właściwości ognioodpornych nanokompozytów polimerowych. Do tego celu zaczęto stosować opłacalne i przyjazne dla środowiska antypireny i nanonapełniacze, które umożliwiły rozszerzenie zastosowań tych materiałów w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, budowlanym czy elektronicznym itd. [10]. Z punktu widzenia aplikacyjnego, oprócz podstawowych właściwości wytrzymałościowych, nadawanie ognioodporności materiałom polimerowym stało się ważnym i istotnym zagadnieniem zarówno w nauce, jak i w przemyśle.

Obecnie do najczęściej stosowanych FR w produkcji kompozytów polimerowych zalicza się wodorotlenki metali, fosfor, azot lub związki zawierające fosfor/azot. Związki te są stosowane ze względu na małą toksyczność, a także niskie koszty produkcji. Aby jednak zwiększyć ich skuteczność działania, należy je stosować w dość dużych ilościach (nawet > 60% wag.), co utrudnia proces obróbki, a także negatywnie wpływa na mechaniczną właściwość polimerowych kompozytów [11,12]. Dodatkowo, wprowadzone do matrycy retardanty palenia na ogół nie są trwale związane z polimerem, co powoduje zjawisko ich migracji na powierzchnię materiału oraz zmianę właściwości użytkowych i powierzchniowych wyrobu końcowego [13]. W zmniejszaniu palności polimerów obserwuje się trend by łączyć różne FR chemicznie w układy, wykorzystując synergizm ich działania lub też łącząc różne mechanizmy działania retardantów. Umożliwia to uzyskanie oczekiwanego stopnia niepalnienia tworzywa przy jak najmniejszym dodatku nieorganicznych FR. W tej roli dobrze sprawdzają się materiały węglowe, które jako dodatki do standardowych FR znacząco wpływają na poprawę ognioodporności, a powstające kompozyty charakteryzują się nowymi jakościowo, lepszymi właściwościami, takimi jak: wyższa wytrzymałość i odporność na odkształcenia dynamiczne, zwiększona ciągliwość i przewodnictwo elektryczne oraz podwyższona odporność termiczna. Główną ich zaletą jest fakt, iż dla poprawy tych właściwości wystarczy ich niewielki dodatek (zazwyczaj do max. 5% wag.). Zastosowanie ekspandowanego grafitu, jako dodatku zmniejszającego palność różnego rodzaju matryc polimerowych było opisywane od lat, ale od niedawna coraz więcej doniesień literaturowych pojawia się również na temat nanorurek węglowych i grafenu, jako obiecujących materiałów, które umożliwiają uzyskać nowe wielofunkcyjne ognioodporne nanokompozyty polimerowe.

Mechanizm działania retardantów palenia

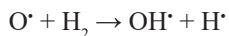
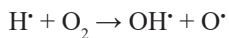
Proces spalania jest procesem złożonym w wielu następujących po sobie lub równolegle procesów fizycznych i chemicznych, które opisywane są różnymi mechanizmami, dlatego nie sposób jest wyróżnić jeden dominujący mechanizm [11,12]. Proces spalania obejmuje procesy zachodzące w fazie gazowej i w fazie skondensowanej na powierzchni palącego się materiału. Można wyróżnić kilka stref na powierzchni i wokół palącego się polimeru: strefę płomienia, zwęgloną warstwę ochronną na powierzchni polimeru, warstwę stopionego polimeru i warstwę leżącego poniżej polimeru (Rys. 2). Podczas procesu spalania w strefie płomienia, utworzone w wyniku degradacji polimeru, lotne substancje, ulegają reakcji z tlenem z powietrza powodując wydzielanie różnego typu związków rodnikowych oraz dużej ilości ciepła. W tym czasie na powierzchni polimeru zaczyna tworzyć się niezwykle ważna zwęglona warstwa ochronna, która ma wpływ na efektywne przenoszenie ciepła pomiędzy fazą gazową a fazą skondensowaną. W wyniku rozkładu termicznego ze stopionego polimeru zaczynają uwalniać się lotne składniki rozkładu, które migrują poprzez mikroporowatą warstwę zwęgliny do strefy płomienia. Warstwa barierowa hamuje ten proces a jednocześnie stanowi ochronę dla warstwy leżącej bezpośrednio pod stopionym polimerem, aby pozostała w nienaruszonym stanie.



Rysunek 2. Mechanizm działania retardantów palenia [11]

Działanie retardantów palenia w kompozytach polimerowych (wg. mechanizmu fazy skondensowanej) opiera się na zmianie kierunku przebiegu procesu spalania. Termiczna degradacja FR umożliwia zwiększenie ilości utworzonej zwęglonej warstwy ochronnej na powierzchni palącego się materiału. Dzięki temu zmniejszeniu ulega również ilość i szybkość dyfuzji łatwopalnych lotnych substancji rozkładu polimeru. W wyniku tworzenia się warstwy zwęglonej uwolniona zostaje także para wodna, która umożliwia proces „rozcieńczania” substancji lotnych. Szczelna warstwa ochronna, dzięki swojej niskiej przewodności cieplnej, obniża również temperaturę spalania, jednocześnie tłumiąc przepływ ciepła do leżącego poniżej warstwy materiału polimerowego, spowalniając tym szybkość jego degradacji. Przykładami retardantów palenia działającym w fazie skondensowanej są układy pęczniące na bazie polifosforanów, np. polifosforan amonu i melaminy [14,15]. Efektem rozkładu FR są odporne termicznie związki piro – lub polifosforany, które powodują powstanie warstwy ochronnej i hamują żarzenia się powstającego węgla. Podobny mechanizm działania wykazują związki na bazie kwasu borowego, nieorganicznych boranów lub zawierające krzem/związki krzemoorganiczne [12,16-18]. Oprócz zwiększenia wydajności powstającej warstwy zwęglonej, ważna jest również jej jakość, która ma istotne znaczenie w procesie przepływu ciepła. Wzrost stopnia grafytyzacji powstającego węgla atomowego tworzącego warstwę ochronną skutkuje większą odpornością fizyczną i chemiczną na procesy termicznego utleniania. Dlatego dodatek materiałów węglowych, jako FR stymuluje zwiększenie stopnia karbonizacji i ilości substancji tworzących węgiel, zwiększając wydajność i efektywność tego procesu.

Działanie retardantów palenia w fazie gazowej (mechanizm fazy gazowej) polega na „pochłanianiu” powstających związków rodnikowych, co w konsekwencji prowadzi do przerwania procesu palenia. W wyniku reakcji spalania w atmosferycznym tlenie następuje utlenianie lotnych związków w wyniku reakcji łańcuchowej wg. równania:



Spowolnienie lub zatrzymanie procesu spalania wymaga zahamowania/przerwania rodnikowej reakcji łańcuchowej. W tym procesie sprawdzają się retardanty halogenowe (z określoną ilością chloru, bromu, fluoru lub jodu), które w fazie gazowej uwalniają odpowiednie rodniki (np. Cl[•], Br[•], F[•] lub I[•]). W wyniku reakcji z wysoce reaktywnymi związkami (takimi jak H[•] i OH[•]) tworzą one mniej reaktywne związki. Podczas pożaru uwolnione związki (np.

chlor, brom czy fluor) odcinają dopływ tlenu, co powoduje, iż egzotermiczne procesy zachodzące w płomieniu są utrudnione, temperatura procesu zmniejsza się a proces pirolizy polimeru zwalnia. W konsekwencji zmniejszeniu ulega ilość dostarczanych łatwopalnych gazów do płomienia i ostatecznie pożar ulega stłumieniu. Jednocześnie jednak, uwolnione gazy wiążą się z obecnym w otoczeniu wodorem, powodując powstawanie szkodliwych (np. chlorowodór lub fluorowodór) i toksycznych związków (np. rakotwórcze dioksyny), które utrudniają akcje gaśniczą i wyrządzają duże szkody w wyniku szybko postępującej korozji elementów stalowych. Dlatego halogenowe retardanty są obecnie wycofywane z rynku na mocy odpowiednich Rozporządzeń i Dyrektyw Unii Europejskiej [11,14-15]. Z tego powodu związki stosowane, jako FR nie powinny wydzielać toksycznych gazów i dymów, a powinny być odporne na hydrolizę, korozję czy starzenie. Natomiast podczas spalania bezhalogenowych retardantów typu wodorotlenków i tlenków metali uwalniana jest jedynie para wodna, tlenek i dwutlenek węgla oraz sadza [11,12].

Materiały węglowe jako retardanty palenia

Nanorurki węglowe

Materiały węglowe, jako napełniacze stosowane były od wielu lat w przemyśle polimerowym i gumowym. Rozwój nowych alotropowych odmian węgla skutkuje szukaniem nowych możliwości ich zastosowania. Dlatego w ostatnich latach coraz więcej doniesień literaturowych pojawia się również na temat nanorurek węglowych, jako obiecujących „opóźniaczy palenia”.

Nanorurki węglowe to struktury węgla w kształcie rurki o nanometrycznej średnicy i mikrometrycznej długości. Strukturę CNT stanowią zwinięte „bezszywowe” cylindrycznie jednolite płaszczyzny grafenowe, w których atomy węgla wykazują hybrydyzację sp^2 . Na końcach „zamknięte” są przez czasze półsferyczne fulerenów. Ze względu na budowę nanorurki węglowe można podzielić na: jednościenne (SWCNT), dwuścienne (DWCNT) i wielościenne (MWCNT) [19].

CNT zostały określone mianem „materiałów XXI wieku” dzięki swoim indywidualnym właściwościom mechanicznym: duża sztywność oraz wytrzymałość; elektronowym: duże przewodnictwo cieplne i elektryczne; magnetycznym. W literaturze można odnaleźć wiele informacji o niezwykłych właściwościach nanorurek węglowych, dzięki którym stają się one potencjalnym tworzywem stosowanym w wielu dziedzinach nauki i przemysłu. Wśród tych właściwości należy wymienić w szczególności: moduł sprężystości większy niż

1 TPa (dla diamentu wynosi 1.2 TPa), wytrzymałość 10-100 razy większa niż w przypadku stali, termiczna stabilność powyżej 3073 K w próżni, przewodnictwo cieplne dwa razy większe niż w diamentcie, zdolność do przewodzenia prądu 1000 razy wyższa niż dla przewodów miedzianych, gęstość mniejsza niż glinu. Oprócz w/w właściwości CNT, należy również zwrócić uwagę na chemiczną reaktywność nanorurek węglowych, która jest znacznie większa niż dla grafitu. Najbardziej reaktywną w strukturze nanorurki węglowej jest jej zewnętrzna powierzchnia oraz zakończenia [19-21].

Te cechy sprawiają, iż CNT są obiecującym nanonapełniaczem modyfikującym własności fizykomechaniczne kompozytów polimerowych, dodatkowo nadającym mu cechy niepalności. Dodatek niewielkiej ilości (zazwyczaj poniżej 5% wagowych) zmniejsza zagrożenie pożarowe dla szerokiej gamy polimerów, takich jak: poli(metakrylan metylu) PMMA [25], żywica epoksydowa EP [32, 34], polilaktyd PLA [33], poli(etylen-co-octanu winylu) EVA [35], itp. Wynika to z faktu, iż średnica nanorurki węglowej jest tysiące razy mniejsza od średnicy, np. włókien węglowych, które są często stosowane, jako dodatki wzmacniające do kompozytów polimerowych. Dlatego też, aby uzyskać podobne właściwości wystarcza znacznie mniejszy dodatek i stopień wypełnienia matrycy polimerowej tymi nanomateriałami. Dodatkowo, ze względu na swoje wymiary w skali „nano”, CNT nie są również czułe na oddziaływania naprężeń ścinających. Powstające kompozyty charakteryzują się jakościowo nowymi, lepszymi właściwościami, takimi jak: wyższa wytrzymałość i odporność na odkształcenia dynamiczne, zwiększona ciągliwość, przewodnictwo elektryczne oraz podwyższona odporność termiczna. M. Tarfaoui i inni [22] dowiedli, iż dodatek 0,5 – 2% wag. CNT wpływa pozytywnie na właściwości mechaniczne epoksydowych kompozytów. Natomiast J.M. Wernik i inni [23] potwierdzili, iż maksymalną ilością jest 1 – 1,5% wag. CNT w EP. Powyżej tego stężenia właściwości mechaniczne kleju epoksydowego zaczynają ulegać pogorszeniu. Zaś S. Gantayat i wsp. [24] wykazali, iż dodatek jedynie 0,6% sfunkcjonalizowanych f-MWCNT do żywicy epoksydowej umożliwia wzmocnienie modułu Younga o 14%, zaś wytrzymałości na rozciąganie o 27% uzyskanego kompozytu w stosunku do czystej żywicy.

Aby uzyskać efekt wzmocnienia nanokompozytu, ważne jest aby siły oddziaływań między fazą rozproszoną a osnową była jak największa a jego rozkład w wyrobie końcowym był jednorodny. Spełnienie tych wymagań w przypadku nanomateriałów węglowych nie należy do prostych, ponieważ oddziaływania Van der Waalsa między poszczególnymi nanocząstkami powodują agregację nanorurek węglowych i tworzenie agregatów i aglomeratów. Ten niehomogeniczny rozkład bardzo ogranicza powierzchnię kontaktu między

nanorurką a mieszkanką polimerową. Wyniki pomiarów kąta zwilżania wykazały, że CNT wykazują niewielką tendencję do oddziaływania z EP, zwłaszcza w podwyższonych temperaturach [25]. Prace prowadzone przez M. Tarfaoui i inni [22] dowiodły, iż dodatek powyżej 4% powoduje aglomerację CNT w żywicy epoksydowej. Wzrasta również lepkość polimeru, a „uwiezione” pęcherzyki powietrza powodują powstanie wtórnej porowatości, która ma znaczny wpływ na zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej kompozytu. Dlatego ważnym aspektem technologicznym jest odpowiednie rozproszanie retardantów w osnowie z zastosowaniem odpowiednich metod, gdyż ma to ogromny wpływ na późniejsze właściwości produktu końcowego [26]. Brak oddziaływań pomiędzy matrycą polimerową a CNT w połączeniu z „mobilnością” nanorurek węglowych stanowi główną przyczynę obserwowanego zachowania CNT w trakcie procesów przetwórczych. Problem ten naraża wiele problemów podczas stosowania nanonapełniaczy w większej skali.

Oprócz poprawy właściwości fizyko mechanicznych niewielki dodatek nanorurek węglowych do polimeru pozytywnie wpływa na obniżenie palności uzyskanych nanokompozytów. Również w aspekcie zwiększenia ognioodporności kompozytów bardzo istotnym zagadnieniem jest homogeniczny rozkład CNT w polimerze. Dlatego badano również wpływ stopnia dyspersji CNT w matrycy polimerowej na proces palenia kompozytów. Prace wykazały, iż jednorodny rozkład jedynie 0,5% wag. SWNT w polimerze PMMA umożliwia znaczne zmniejszenie (o więcej niż 50%) piku maksymalnej szybkości uwalniania ciepła PHRR, w porównaniu z czystym polimerem [27]. Natomiast palność kompozytu PMMA zawierającego słabo zdyspergowany SWNT okazała się być podobna do tej dla czystego polimeru, bez znaczącego zmniejszenia piku PHRR. Uzyskane wyniki badań dowiodły również, iż aby uzyskać znaczący stopień uniepalnienia nanokompozytu wymaga się zastosowania jedynie 0,5 % wag. CNT w kompozycie. Utworzona zostaje wówczas odpowiednio zwarta i ciągła warstwa pokrycia na powierzchni degradującego polimeru. Badania potwierdziły, iż MWCNT przyczyniają się do zmniejszenia szybkości wydzielania ciepła HRR podczas procesu spalania polimeru, działając efektywniej niż inne wypełniacze, jak np.: organiczne gliny. Dodatek CNT zmniejsza intensywność piku maksymalnej szybkości uwalniania ciepła PHRR, nie wpływa jednak na THR, czyli całkowitą ilość wydzielonego ciepła. Dzięki zdolności CNT do pochłaniania promieniowania, podczas pożaru temperatura nanokompozytu wzrasta szybciej, jednak czas jego zapłonu zmniejsza się [12].

Efektywność działania nanorurek, jako FR jest przypisywana tworzeniu warstwy ochronnej o strukturze sieci na powierzchni spalanego polimeru, która stanowi kluczową barierę ochronną. W celu zwiększenia oddziaływań nanorurek

węglowych z matrycą polimerową lub zwiększenia skuteczności działania stosowanych nanododatków badacze poszukują nowych i innowacyjnych rozwiązań modyfikacji powierzchni CNT. Jedną z możliwości jest funkcjonalizacja powierzchni nanorurek węglowych, poprzez wprowadzenie odpowiednich grup funkcyjnych (np. karboksylowych, hydroksylowych [24], aminowych lub amidowych [28-30]). Innym rozwiązaniem jest zastosowanie niekowalencyjnej modyfikacji powierzchni CNT za pomocą jonowych lub niejonowych surfaktantów czy cieczy jonowych [31] albo rozpuszczalnych w wodzie polimerów (np. poli(winylopirolidonu) [23]). Podejścia te umożliwiają zwiększenie oddziaływań międzyfazowych pomiędzy polimerem a CNT oraz wpływają na wzrost hydrofilowości powierzchni CNT, co ułatwia ich homogeniczny rozkład w matrycy.

Modyfikacja powierzchni CNT umożliwia zwiększenie wydajności tworzenia bardziej stabilnej i odpornej na płomień warstwy zwęgliny, która może hamować proces degradacji polimeru. S. Wanga i inni [32] uzyskali nowatorski polimer zawierający fosfor i azot, „owinięty” wokół CNT uzyskany dzięki oddziaływaniom π - π pomiędzy PD (poli(-fenylofosfoniowy-4,4'-diaminodifenylometan)) a ściankami nanorurek węglowych. Uzyskany związek CNT-PD został dodany do żywicy epoksydowej w celu poprawy ognioodporności uzyskanego w efekcie kompozytu. Dodatek 4% wag. CNT-PD powodował znaczny wzrost wartości indeksu tlenowego LOI do 33,6%. Natomiast dodatek 2% wagowy CNT-PD, w porównaniu do czystych CNT, powodował skuteczniejsze obniżenie wartości PHRR i THR odpowiednio o 46,9% i 29,3%. Wyniki badań wskazały, iż efekt uniepalnienia termoutwardzalnych EP wynika z połączonego mechanizmu oddziaływania polimeru PD i CNT. W wyniku spalania następujący proces pirolizy polimeru CNT-PD powoduje uwolnienie jego lotnych produktów do fazy gazowej. Hamują one intensywność spalania gazowych produktów żywicy epoksydowej, przyczyniając się do zmniejszenia efektywnego ciepła spalania substancji lotnych. Natomiast w fazie skondensowanej z jednej strony CNT wewnątrz polimeru zaczynają tworzyć ciągłą warstwę sieciującą na powierzchni żywicy. Z drugiej zaś strony, polimer PD zawierający związki fosforu i azotu, wytwarza lepkie związki polifosforanowe o silnej zdolności odwadniania, które nie tylko wypełniają szczeliny w warstwie skarbonizowanych CNT, lecz także promują zwęglanie matrycy EP. Uzyskana spęczniona i zwęglona warstwa barierowa uniemożliwia uwalnianie łatwopalnych substancji lotnych z wnętrza matrycy, powodując efekt opóźnienia palenia. Podobne rezultaty otrzymali również autorzy pracy [33]. Dodatek zmodyfikowanych nanorurek węglowych za pomocą DOPO (tlenku (9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfofenantren)) do kompozytu polilaktydu wzmocnionego włóknami naturalnymi spowodował

wzrost ilości węglowej warstwy ochronnej, która wpłynęła na poprawę ognioodporności kompozytu (wg. testu UL 94 materiał uzyskał klasę palności V-0). Zmodyfikowany związek MWCNT-DOPO spowodował również wzrost wytrzymałości na rozciąganie kompozytu.

Nanorurki węglowe wpływają na palność wielu kompozytów polimerowych, a także na ich właściwości fizykomechaniczne. Ponieważ z punktu widzenia przetwórczego ważne jest, aby oczekiwane zmniejszenie palności tworzywa uzyskać przy jak najmniejszym dodatku FR, obecnie obserwowany jest trend łączenia różnych antypirenów w układy. Ponieważ niewielki dodatek CNT umożliwia uzyskanie znacznej niepalności, zaczęto stosować je również z innymi retardantami palenia w celu wzmocnienia efektów ich działania. W literaturze obserwowany jest synergiczny efekt opóźnienia płomienia poprzez zastosowanie mieszanki nanonapełniaczy MWCNT i gliniek organicznych [12]. Synergiczne działanie CNT i Bi_2Se_3 opisali również Y. Hou ze wsp. [34]. Połączenia w/w związków i uzyskanie hybrydowego połączenia CNT/ Bi_2Se_3 przyczyniło się do ograniczenia agregacji obu retardantów i zapewniło odpowiedni stopień dyspersji w matrycy epoksydowej. Dodatek CNT wpływał na utworzenia szczelniejszej i trwalszej warstwy ochronnej, co było obserwowane przez innych badaczy, natomiast z drugiej strony obecność CNT/ Bi_2Se_3 prowadziła również do redukcji emisji dymu i CO (o 36% przy dodatku 2% wag.). Obserwowano także 44% spadek intensywności piku maksymalnej szybkości uwalniania ciepła PHRR i 23% spadek intensywności piku THR przy dodatku 2% wag. binarnego związku do matrycy EP. Utworzona warstwa barierowa, zawierająca węgiel o wysokim stopniu grafityzacji (powstały z CNT), wraz ze związkiem Bi_2Se_3 , ograniczyły proces przenoszenia ciepła i produktów rozkładu do strefy gazowej, zwiększając dzięki temu właściwości ognioochronne nanokompozytów epoksydowych. To właśnie obecność w polimerze nanorurek węglowych powoduje powstanie szczelniejszej i trwalszej warstwy ochronnej w porównaniu z innymi dodatkami, jak np. nanoglankami dlatego nanokompozyty z CNT wykazują wyższe wartości wskaźnika tlenowego i powodują skrócenie czasu ich palenia. Inne rozwiązanie zaproponowali natomiast H. Vahabi i wsp. [35]. Włączenie do składu kopolimeru poli(etylen-co-octanu winylu) 5% wag. mieszaniny hydroksyapatytów i nanorurek węglowych HA-CNT spowodowało zmniejszenie o około 37% w wartości PHRR uzyskanej w teście kalorymetru stożkowego. Natomiast efekt synergiczny uzyskano dodając do mieszaniny polifosforan amonu (APP). Kombinacja HA-CNT (5% wag.) i APP (15% wag.) powodowała spadek wartości PHRR aż o 76-77% dla EVA zawierającej HA lub HA-CNT i APP w porównaniu do czystego kopolimeru.

Nanomateriały nie zawsze wpływają na poprawę ognioodporności kompozytów z innymi retardantami palenia. Obserwowany jest również w literaturze efekt anty-synergiczny w wyniku dodatku CNT i organofosforowych retardantów palenia (np. glinofosfinianu dietylu, polifosforanu melaminy i boranu cynku) [36].

Nanorurki węglowe są niezwykle ciekawym materiałem i mogą być stosowane również w postaci folii, bez matryc polimerowych. W porównaniu z klasycznymi materiałami trudnopalnymi, takimi jak Kevlar, Twaron lub Nomex, folia CNT uzyskana po raz pierwszy przez D. Janasa i wsp. [37] okazała się materiałem lekkim, elastycznym i dobrze przylegającym do innych materiałów. Daje to duże możliwości zastosowania jej, jako powłoki ochronnej, np. w odzieży dla strażaków. Wyniki pokazały, że dzięki zastosowaniu warstwy z CNT można wydłużyć prawie dwukrotnie czas pracy materiału ochronnego, w porównaniu do aramidowych odpowiedników stosowanych obecnie [38].

Grafen

Grafen jest najmłodszą alotropową odmianą węgla. Charakteryzuje się dwuwymiarową (2D) strukturą i warstwowym ułożeniem warstw węglowych składających się z atomów węgla w stanie hybrydyzacji sp^2 tworzących strukturę przypominającą plaster miodu. Chociaż grafen, powinna tworzyć jedna warstwa atomów węgla, obecnie naukowcy za grafen uznają również struktury zbudowane do 10 warstw jednoatomowych węgla. Powyżej tej ilości warstw mamy już do czynienia z grafitem [4,39]. Grafen, podobnie jak nanorurki węglowe, wykazuje niezwykle właściwości mechaniczne (moduł Younga ~ 1000 GPa i wytrzymałości na pękanie ~ 125 GPa) [40], termiczne (przewodnictwo cieplne ~ 5000 $Wm^{-1}K^{-1}$) [41], elektroniczne (przewodnictwo elektryczne ~ 200 000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) [42]. Dlatego też trwają szerokie badania pod kątem zastosowań go w wielu technologiach.

Grafen o wysokiej czystości wykazuje dużą stabilność termiczną i odporność na spalanie. Pod wpływem działania płomieni, w miejscu narażenia grafen rozgrzewa się do czerwoności, ale nie zapala i nie rozprzestrzenia ognia. Wzrost palności związków grafenu powoduje obecności zanieczyszczeń pozostałych po procesie syntezy. Tak jest w przypadku tlenku grafenu, który sam w sobie wykazuje dużą stabilność wobec płomienia. Natomiast jego odporność termiczna znacznie spada, gdy jest zanieczyszczony produktami ubocznymi soli potasowej pozostałymi po syntezie GO. Zanieczyszczony GO staje się wysoce łatwopalny, co stwarza poważne zagrożenie pożarowe. Dlatego niezwykle ważne

jest zastosowanie skutecznych metod oczyszczania uzyskanych materiałów na bazie grafenu [43]. Wykazano również, iż uniepalniające właściwości związków grafenu zależą od stopnia ich utlenienia. Wraz ze wzrostem ilości tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni GO spada jego stabilność termiczna [44].

Ze względu na dobre właściwości ognioodporne czysty grafen, jako nowy dwuwymiarowy (2D) nanomateriał, jest wykorzystywany do syntezy kompozytów polimerowych o zmniejszonej palności. Jednakże, analogicznie jak nanorurki, grafen również ze względu na występowanie oddziaływań Van der Waalsa, tworzy aglomeraty i agregaty. Dlatego badacze wciąż poszukują również nowych metod dyspersji grafenu w nanokompozytach [45-47]. Jednym z rozwiązań jest metoda z zastosowaniem rozpuszczalnika, w którym dokonuje się wstępnego rozproszenia grafenu. Stosowane są w tym celu odpowiednie rozpuszczalniki, takie jak np. woda, aceton, dimetyloformamid, dichlorobenzen. Potem następuje proces włączenie zawiesiny do mieszaniny stopionego polimeru i odparowanie rozpuszczalnika. Prowadzone badania wykazały, iż dichlorobenzen jest bardziej skutecznym rozpuszczalnikiem niż DMF i etanol do wytwarzania stabilnej i jednorodnej dyspersji grafenowej w syntezie kompozytów epoksydowych [46]. W syntezie kompozytów polimerowych wykorzystywany jest również tlenek grafenu ze względu na takie właściwości jak: sfunkcjonalizowana powierzchnia, lepsza rozpuszczalność w wodzie, itp. [4, 12]. Do rozproszenia tlenku grafenu stosowane są dodatkowo surfaktanty lub polimery, jak np. poli(winylopirolidon) [47].

Grafen wykazuje znaczny wpływ na zmniejszenie palności i tłumienie dymu. Test kalometryczny stożkowego nanokompozytu uzyskanego na bazie zredukowanego tlenku grafenu (rGO dodany w ilości 1% wag) i wodorocieńczalnego poliuretanu wskazały spadek całkowitego współczynnika uwalniania dymu o 25% i zmniejszeniu wartości PHRR i THR w porównaniu z czystym WPU. Efekt ten uzyskano dzięki utworzonej przez grafen zwartej, gęstej i równomiernej warstwie zwęgliny powstałej podczas spalania, która utrudnia dyfuzję lotnych produktów rozkładu i ogranicza przenoszenie ciepła i masy. Wyniki badań wykazały, również, iż wzmocnieniu uległy właściwości mechaniczne nanokompozytów rGO/WPU wraz ze wzrostem zawartości rGO do 2% masowych [48].

Związki na bazie grafenu skutecznie tłumią szybkość uwalniania ciepła i dymu z polimerów podczas spalania, jednak uzyskane kompozyty nie zawsze pozytywnie przechodzą test pionowego spalania LOI i UL 94 [49,50]. Aby spełnić wymagania przemysłowe, grafen lub tlenek grafenu poddawane są procesom modyfikacji chemicznej lub zostają łączone jako dodatki z konwencjonalnymi

środkami zmniejszającymi palność [51]. Podobnie jak w przypadku nanorurek węglowych, również badacze uzyskiwali najlepsze efekty uniepalniające stosując modyfikowane związki/układy na bazie grafenu. Hybrydowy retardant palenia GFR oparty na grafenie oraz związkach fosforu, azotu i krzemu uzyskali Z. Wang ze wsp. [52]. Uzyskany przez badaczy GFR dodany do żywicy epoksydowej zwiększa ilość powstającego węgla po spalaniu o 10,4% z dodatkiem tylko 1% wag GFR. W porównaniu do niemodyfikowanego grafenu, którego dodatek do matrycy polimerowej powoduje spadek szybkość uwalniania ciepła HRR o 18% w odniesieniu do czystej żywicy epoksydowej, dodatek 1% wag. hybrydowego GFR skuteczniej zmniejsza pojemność cieplną HR (o 43%) oraz szybkość uwalniania ciepła HRR nawet o 44,7%. Nowy związek okazał się skuteczniejszym nanododatkiem w porównaniu do niemodyfikowanego grafenu. Obserwowano synergiczne działanie związków fosforu, azotu, krzemu i grafenu w fazie gazowej i skondensowanej, co znacząco wpłynęło na zachowanie żywicy podczas spalania. Powstałe nowe struktury pomiędzy fosforem i krzemem, takie jak $-P(=O)-O-Si$ wytworzyły mostki łączące trójwymiarową sieć Si-O-Si ze strukturą grafenu, zwiększając ilość i stabilność termiczną powstałego karbonizatu, chroniącego matrycę polimerową przed rozkładem.

Y. Feng i inni [47] za pomocą metody hydrotermalnej i mikrofał otrzymali tlenek grafenu domieszkowany atomami azotu (7,5%) oraz fosforu (1,48%) PN-rGO. Badania wykazały, że atomy azotu i fosforu zostały włączone w/do sieci grafenowej przyjmują formy pirolowe-N, pirydynowe-N, czwartorzędowe-N oraz pirofosforanowe i metafosforanowe. Uzyskane kompozyty epoksydowe z dodatkiem modyfikowanego tlenku grafenu EP/PN-rGO wykazały lepsze właściwości ognioodporne. Wartości maksymalnej szybkości uwalniania ciepła, całkowitego wydzielania ciepła i całkowitej produkcji dymu (TSR) dla kompozytu na bazie epoksydu (zawierającego 5% wagowych PN-rGO) uległy zmniejszeniu odpowiednio o 30,9%, 29,3% i 51,3%, w porównaniu do czystego polimeru EP. Obecność wiązań C-N oraz grup pirofosforanowych i metafosforanowych spowodowała zwiększenie odporności na utlenianie rGO i stabilność termiczno-oksydacyjną kompozytów, jednocześnie indukowała wzrost wydajności warstwy zwęgliny. Oba efekty spowodowały utworzenie stabilnej i masywnej barierowej warstwy ochronnej, która efektywnie wpłynęła na tłumienie dymu i opóźnienie palenia kompozytu. Obecność warstw grafenowych w matrycy EP opóźnia szybkość uwalniania produktów lotnych, poprzez tzw. efekt barierowy „krętej drogi” [47,49-50,52]. Ponadto, modyfikacja struktury tlenku grafenu za pomocą, np. DOPO, powoduje podczas rozkładu termicznego uwalnianie rodników, takich jak $PO\cdot$ do fazy gazowej. Rodniki te reagują z wysokoenergetycznymi rodnikami, takimi jak $H\cdot$ lub $OH\cdot$

powstającymi z rozkładu EP. W kolejnej reakcji HPO z rodnikami H[•] i OH[•] następuje regeneracja aktywnego jonu PO[•]. W ten sposób, poprzez dodatkowe działanie rodników PO[•], następuje zmniejszenie ilości uwalnianej energii i ciepła, a następnie do schłodzenia i wygaszenia płomienia [53].

Opisane układy otrzymane na bazie grafenu przez wielu autorów okazały się obiecującym dodatkiem opóźniającym palenie, które mogą zostać w przyszłości zastosowane do masowej produkcji ognioodpornych kompozytów, a także rozszerzyły możliwości zastosowania grafenu domieszkowanego za pomocą innych heteroatomów.

Grafit i inne materiały węglowe

Grafit naturalny i ekspandowany lub eksfoliowany od lat stosowany jest, jako skuteczny i niedrogi wypełniacz w przemyśle polimerowym i gumowym [54]. A. Malas i inni [55] wykazali, iż dodatek ekspandowanego grafitu (EG) lub modyfikowanego ekspandowanego grafitu (MEG) wpływa znacząco na polepszenie właściwości mechanicznych, dynamicznych, wyższą stabilność termiczną wulkanizatów naturalnej gumy w obecności lub braku dodatku węgla aktywnego. Fakt ten wynikał z ograniczeń ruchliwości łańcucha polimeru lub wzrostu gęstości usieciowania kompozytu. Lepsze właściwości wykazywały wulkanizaty z dodatkiem modyfikowanego grafitu ekspandowanego, co jest rezultatem większej polarności EG i silniejszych oddziaływań pomiędzy kompatybilizatorem a nanonapełniaczem. Potwierdzono to wynikami badań WAXD i obrazami z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (HR-TEM). Badania przeprowadzone przez Ismail i wsp. [56] również potwierdziły, że wraz ze wzrostem ilości grafitu w matrycy kauczuku styrenowo-butadienowego (SBR) zwiększona zostaje wytrzymałość kompozytów na rozciąganie. Natomiast S.H. Song i wsp. [57] zaobserwowali polepszenie właściwości mechanicznych, termicznych i elektrycznych nanokompozytów SBR z zastosowaniem eksfoliowanego grafitu i modyfikowanego grafitu.

Grafit naturalny i ekspandowany lub eksfoliowany bardzo często dodawany jest do mieszanek polimerowych lub gumowych wraz z innymi retardantami palenia w celu obniżenia palności ich kompozytów. Stanowi on dodatkowy nanonapełniacz, który wpływa również na wzmocnienie efektu uniepalniania. Umożliwia to otrzymanie materiałów o określonych właściwościach przeznaczonych do specjalnych zastosowań, np. kompozyty niepalne o odpowiedniej twardości, wytrzymałości na rozciąganie czy niskiej ścieralności. Badania wykazały, iż kompozyt składający się z nienasyconej żywicy poliestrowej

(UP), polifosforanu melaminy, polifosforanu amonu i ekspandowanego grafitu charakteryzuje się niższym współczynnikiem wydzielania ciepła (HRR około 83%) i niższym TSR (około 80%) w porównaniu do UP [58]. W patentach polskim [59] oraz rosyjskim [60] opisano sposób wytwarzania kompozytu elastomerowego z kauczuku syntetycznego, naturalnego lub ich mieszaniny o obniżonej palności z zastosowaniem grafitu i wodorotlenku glinu jako antypirenow. Zastosowanie samego tylko wodorotlenku glinu lub tylko ekspandowanego grafitu nie powoduje niepalności mieszanki [58]. Niezbędne jest zastosowanie bądź modyfikowanego grafitu interkalowanego kwasami lub utlenionego albo zastosowanie uniepalniaczy w dużych ilościach [59]. Autorzy patentu [61] zaproponowali proces bombardowania jonowego wulkanizatu kauczuku z dodatkiem wielowarstwowych płytek grafenowych, czyli obróbkę powierzchniową za pomocą wysokoenergetycznej wiązki jonów helu o energii 160 keV w celu uzyskania kompozytów charakteryzujących się odpornością na działanie olejów i smarów, także podwyższonej temperatury, wysokim współczynnikiem przewodnictwa cieplnego i niskim współczynnikiem tarcia.

Włókna węglowe, od dawna stosowane są w przemyśle jako wzmocnienia do laminatów na bazie żywic epoksydowych. Ich wysoka wytrzymałość mechaniczna wynika w wysoce zorganizowanej struktury składającej się prawie wyłącznie z grafitu. W literaturze przedstawione są metody wytwarzania materiału polimerowego z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego o zmniejszonej palności przy wykorzystaniu napełniaczy mineralnych, zwłaszcza krzemionki oraz przy użyciu nanowłókna węglowego [62] lub ograniczania palności materiału polimerowego z polistyrenu przy wykorzystaniu glinokrzemianu włóknistego (attapulgitu) [63]. W przeciwieństwie do włókna węglowego, zastosowanie krzemionki czy attapulgitu, wymaga wprowadzenia znacznie większych ilości wymienionych napełniaczy, zwykle powyżej 30 części wagowych na 100 części wagowych polimeru. Ma to niekorzystny wpływ na właściwości mechaniczne oraz przetwórstwo wytwarzanych materiałów. Wysokie stężenie krzemionki czy attapulgitu w matrycy elastomerowej zwiększa również ich podatność na procesy agregacji oraz aglomeracji. Efektem tych procesów jest zmniejszenie ich właściwości barierowych, które odgrywają kluczowe znaczenie w procesie tłumienia ognia. Natomiast mniejsza palność kompozytów zawierających krzemionkę lub attapulgit wynika wówczas głównie z dużej pojemności cieplnej użytych napełniaczy. Zaś uniepalniające działanie nanowłókna węglowego ukierunkowane jest na opóźnienie reakcji wolnorodnikowych w strefie pirolizy. Synergiczny efekt działania minerału włóknistego i attapulgitu oraz konwencjonalnych napełniaczy mineralnych lub nanowłókna węglowego wykorzystali autorzy patentu [64] opisując sposób wytwarzania materiału

polimerowego o ograniczonej palności, polegający na sporządzeniu mieszanki polimerowej zawierającej kauczuk butadienowo-styrenowy, przyspieszcz wulkanizacji w postaci N-cykloheksylo-2-benzotiazolilosulfenamidu, siarkę, zmiękczac w postaci kwasu stearynowego lub stearyny technicznej, tlenek cynku oraz antypireny z grupy attapulgit, krzemionkę, nanowłókno węglowe. Otrzymany materiał polimerowy charakteryzuje się znacznie ograniczoną palnością i jednocześnie wykazuje dobre właściwości mechaniczne.

Podsumowanie

Zastosowanie materiałów węglowych, jako nanonapełniaczy i retardantów palenia jest obecnie intensywnie badane. Zastosowanie tworzyw polimerowych i gumowych w coraz nowszych gałęziach życia ludzkiego stawia przed naukowcami nowe wyzwania związane z bezpieczeństwem pożarowym stosowanych materiałów. Łatwopalność kompozytów polimerowych i gumowych wymaga zastosowania modyfikacji ich poprzez dodatek retardantów palenia. Ważny jest dobór odpowiedniego uniepalniacza, który nie wpłynie na pogorszenie walorów użytkowych kompozytu. Ponieważ zastosowanie powszechnych i tanich związków halogenopochodnych jest bardzo szkodliwe dla zdrowia ludzkiego i środowiska, nowe przepisy ograniczają ich stosowanie. Poszukuję się nowych i lepszych FR lub ich układów wykazujących synergiczne działanie. Wysoki stopień uniepalnienia można uzyskać stosując duże ilości powszechnie stosowanych pojedynczych retardantów lub ich mieszanin lecz takie rozwiązanie przyczynia się do pogorszenia właściwości mechanicznych wyrobów gotowych lub nastęcza wiele trudności przetwórczych (np. migracja, agregacja lub aglomeracja antypirenów). Dlatego proponowane nowe rozwiązanie opierające się na materiałach węglowych: nanorurkach węglowych, grafienia czy graficie w postaci czystej lub odpowiednio zmodyfikowanych lub ich układach ze znanymi antypirenami na bazie fosforu i azotu, można uznać za nowoczesne, ekologiczne i bezpieczne FR.

Mechanizm działania materiałów na bazie węgla, jako środków zmniejszających palność nie różni się znacząco od tradycyjnie stosowanych retardantów. Materiały węglowe działają wielokierunkowo: (1) umożliwiają zwiększenie wydajności tworzenia barierowej warstwy ochronnej. Większość badań pokazuje, że wprowadzanie napełniaczy na bazie węgla powoduje powstawanie ciągłej i zwartej warstwy zwęgliny (bez widocznych pęknięć i dziur) na powierzchni spalonych kompozytów. Warstwa ta chroni leżący pod nim polimer przez rozkładem i tym samym powoduje spowolnieni „przepływu paliwa” czyli łatwopalnych gazów pochodzących z degradacji materiału, które

podtrzymują proces palenia. (2) Większa przewodność termiczna nanorurek węglowych, a tym samym zawierających je nanokompozytów, powoduje łatwiejsze rozproszenie ciepła. (3) Niektóre materiały na bazie węgla, takie jak CNT i sadza, mogą absorbować wysoce aktywne rodniki, powodując przerwanie łańcuchowej reakcji spalania.

Główną zaletą materiałów węglowych jest to, iż ich niewielki dodatek wpływa znacząco na poprawę nie tylko palności powstających kompozytów, ale także ich właściwości fizykomechanicznych. Nanokompozyty charakteryzują się jakościowo nowymi, lepszymi właściwościami. Wadą natomiast nanomateriałów jest fakt, iż są one niekompatybilne z polimerami organicznymi, a niehomogeniczny rozkład węglowych dodatków wpływa niekorzystnie na produkt końcowy. Rozwiązaniem tej sytuacji jest możliwość modyfikacji powierzchni węglowej, która umożliwi wytwarzanie kompozytów o dobrym stopniu dyspersji. Metody funkcjonalizacji materiałów na bazie węgla umożliwiają wzmocnienie oddziaływań międzyfazowych pomiędzy polimerem lub/i innymi antypirenami a węglowymi dodatkami, co wpływa na wzmocnienie efektu synergicznego działania retardantów palenia. Daje to duże możliwości wykorzystania potencjału materiałów węglowych w wielu dziedzinach materiałoznawstwa i nanotechnologii.

Ze względu na niskie koszty i dużą dostępność w sprzedaży do tej pory w skali przemysłowej do produkcji kompozytów polimerowych lub materiałów gumowych o ograniczonej palności najczęściej wykorzystywane są grafit i sadza. Ograniczeniem zastosowania innych materiałów na bazie węgla, takich jak CNT czy grafen, itp. jest ich wysoka cena. Prace w dziedzinie ognioodpornych nanokompozytów w dodatkiem tych materiałów znajduje się głównie na etapie eksperymentów laboratoryjnych lub na bardzo wczesnych etapach niektórych zastosowań przemysłowych. Jednakże badania nad nowymi technikami wykorzystującymi tanie materiały do syntezy nanorurek węglowych i grafenu na większą skalę, również intensywnie trwają i są wciąż rozwijane [65-67]. Daje to możliwość w niedługim czasie zastosowania tych materiałów na większą skalę. Dlatego równie ważne jest opracowanie nowych metod homogenicznego rozproszania materiałów węglowych w matrycach polimerowych. Obecnie stosowane metody z zastosowaniem rozpuszczalnika, jako medium do dyspersji CNT czy grafenu nie nadają się do zastosowania w skali przemysłowej. Natomiast zastosowanie kombinacji powszechnie stosowanych retardantów palenia i materiałów na bazie węgla daje duże możliwości otrzymania materiałów polimerowych o podwyższonej stabilności termicznej i zwiększonej odporności na działanie ognia. Wykorzystanie nanomateriałów, jako dodatków opóźniających palenie otworzyło nowy wymiar w opracowywaniu pionierskich

polimerowych materiałów kompozytowych zarówno w badaniach naukowych, jak i zastosowaniach przemysłowych.

Wykaz skrótów:

APP	polifosforan amonu
CNT	nanorurki węglowe
DMF	dimetyloformamid
DOPO	tlenek 9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfofenantrenu
DWCNT	dwuścienne nanorurki węglowe (<i>ang. double-wall carbon nanotubes</i>)
EG	ekspandowany grafit
EP	żywica epoksydowa
EVA	poli(etylen-co-octanu winylu)
FR	retardanty palenia (<i>ang. flame retardant</i>)
f-MWCNT	sfunkcjonalizowane nanorurki węglowe
GO	tlenek grafenu
HA	hydroksyapatyt
HR	pojemność cieplna (<i>ang. heat release capacity</i>)
HRR	szybkość wydzielania ciepła (<i>ang. heat release rate</i>)
HR-TEM	wysokorozdzielczy transmisyjny mikroskop elektronowy
LOI	wskaźnik (indeks) tlenowy (<i>ang. limiting oxygen indeks</i>)
MEG	modyfikowany ekspandowany grafit
MMT	montmorylonit
MWCNT	wielościenne nanorurki węglowe (<i>ang. multi-wall carbon nanotubes</i>)
PD	poli(fenylofosfoniowy-4,4'-diaminodifenylometan)
PHRR	maksymalna szybkość uwalniania ciepła (<i>ang. peak heat release rate</i>)
PLA	polilaktyd
PMMA	poli(metakrylan metylu)
rGO	zredukowany tlenk grafenu
SBR	kauczuk styrenowo-butadienowy

SWCNT	jednościenne nanorurki węglowe (<i>ang. single-wall carbon nanotubes</i>)
THR	całkowita ilość wydzielonego ciepła (<i>ang. total heat release</i>)
TSR	całkowita ilość wydzielonego dymu (<i>ang. total smoke release</i>)
UL 94	test klasy palności tworzyw sztucznych
UP	nienasycona żywica poliestrowa
WAXD	dyfrakcja rentgenowska szeroko-kątowa
WPU	wodorozcieńczalny poliuretan

Literatura

1. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162-163
2. S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56-58
3. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, *Science* 306 (2004) 666-669
4. B. Garg, T. Bisht, Y.Ch. Ling, *Molecules* 19 (2014) 14582-14614
5. A.P. Terzyk, *Adsorption Science & Technology* 21, 6 (2003) 539-585
6. A. Bielicka, Praca doktorska, *Nowe materiały węglowe w badaniach kumulacji i uwalniania związków organicznych (w tym leków)* (2013) Toruń, UMK
7. G.S. Szymański, *Catalysis Today* 137 (2008) 460-465
8. L. Lacerda, A. Bianco, M. Prato, K. Kostarelos, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 58 (2006) 1460-1470
9. K. Werengowska-Ciećwierz, M. Wiśniewski, A.P. Terzyk, N. Gurtowska, J. Olkowska, T. Kloskowski, T.A. Drewna, U. Kielkowska, S. Drużyński, *Cabron* 70 (2014) 46-58
10. S.K. Srivastava, T. Kuila, *Polymer Green Flame Retardants* (2014) 597-651
11. X. Wang, E.N. Kalali, J.T. Wan, D.Y. Wang, *Progress in Polymer Science* 69 (2017) 22-46
12. P.S. Khobragade, D.P. Hansora, J.B. Naik, A. Chatterjee, *Polymer Degradation and Stability* 130 (2016) 194-244
13. D.M. Bieliński, M. Kmiotek, *Inżynieria Materiałowa* 1 (2009) 1

14. B. Cichy, M. Stechman, M. Nowak, E. Kuźdżał, M. Turkowska, *Przemysł Chemiczny* 90/5 (2011) 714-719
15. B. Cichy, *Chemik* 67, 3 (2013) 214-219
16. Ch.S. Wu, Y.L. Liu, Y.S. Chiu, *Polymer* 43 (2002) 4277-4284
17. M. Oleksy, M. Heneczkowski, B. Mossety-Leszczak, H. Galina, G. Budziak, *Inżynieria Materiałowa* 5 (2010) 1372-1377
18. P. Rybiński, G. Janowska, *Polimery* 58, 5 (2013) 327-341
19. P.J.F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Matrials for the Twenty-First Century 1-st end*, (1999) Cambridge University Press
20. E.T. Thostenson, Z. Ren, T.W. Chou, *Composites Science and Technology* 61 (2001) 1899-1912
21. S. Iijima, *Physica B* 323 (2002) 1-5
22. M. Tarfaouia, K. Lafdi, A. El Moumen, *Composites Part B* 103 (2016) 113-121
23. J.M. Wernik, S.A. Meguid, *Materials and Design* 59 (2014) 19-32
24. S. Gantayat, D. Rout, S.K. Swain, *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) 4061-4064
25. M. Yourdkhani, P. Hubert, *Carbon* 81 (2015) 251-259
26. P. Kueseng, P. Sae-oui, N. Rattanasom, *Polymer Testing* 32 (2013) 731-738
27. F. Du, K.I. Winey, K.M. Groth, J.R. Shields, S.P. Bellayer, H. Kim, J.F. Douglas JF, *Polymer* 46 (2005) 471-81
28. P.Ch. Ma, S.Y. Mo, B.Z. Tang, J.K. Kim, *Carbon* 48 (2010) 1824-1834
29. M. Kwiatkowska, G. Broza, J. Męćfel, T. Sterzyński, Z. Roslaniec, *Composites* 5, 2 (2005) 99-104
30. M. Rafiee, F. Nitzsche, M.R. Labrosse, *Polymer Testing* 69 (2018) 385-395
31. S. Kugler, T. Spsychaj, *Polimery* 58, 2 (2013) 93-99
32. S. Wang, F. Xin, Y. Chen, L. Qian, Y. Chen, *Polymer Degradation and Stability* 129 (2016) 133-141
33. T. Yu, N. Jiang, Y. Li, *Composites Science and Technology* 104 (2014) 26-33

34. Y. Hou, W. Hu, L. Liu, Z. Gui, Y. Hu, *Composites Science and Technology* 157 (2018) 185-194
35. H. Vahabi, F. Gholami, V. Karaseva, F. Laoutid, R. Mangin, R. Sonnier, M. Reza Saeb, *Progress in Organic Coatings* 113 (2017) 207-217
36. N.A. Isitman, C. Kaynak, *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010) 1523-1532
37. D. Janas, M. Rdest, K.K.K. Koziol, *Materials and Design* 121 (2017) 119-125
38. D. Janas, M. Rdest, K.K.K. Koziol, *Applied Surface Science* 411 (2017) 177-181
39. R. Świercz, *Mechanik* 12 (2015) 67-70
40. Ch. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, *Science* 321 (2008) 385-388
41. A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, Ch.N. Lau, *Nano Letters* 8, 3 (2008) 902-907
42. K.I. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, *Solid State Communications* 146 (2008) 351-355
43. F. Kim, J.Y. Luo, R. Cruz-Silva, L.J. Cote, K. Sohn, J.X. Huang, *Advanced Functional Materials* 20 (2010) 2867-2873
44. Y. Han, Y. Wu, M. Shen, X. Huang, J. Zhu, X. Zhang, *Journal of Materials Science* 48 (2013) 4214-4222
45. J. Wei, R. Atif, T. Vo, F. Inam, *Journal of Nanomaterials* (2015) 1-12
46. J. Wei, M.S. Saharudin, T. Vo, F. Inam R. Soc. open sci. 4:170778
47. Y. Feng, Ch. Hea, Y. Wena, Y. Ye, X. Zhou, X. Xie, Y. Mai, *Journal of Hazardous Materials* 346 (2018) 140-151
48. J. Hu, F. Zhang, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 118 (2014) 1561-1568
49. X. Wang, E.N. Kalali, D.Y. Wang, *Nano Advances* 1 (2015) 1-16
50. B. Yuan, A. Fan, M. Yang, X. Chen, Y. Hu, Ch. Bao, S. Jiang, Y. Niu, Y. Zhang, S. He, H. Dai, *Polymer Degradation and Stability* 143 (2017) 42-56
51. Y. Feng, Ch. He, Y. Wen, Y. Ye, X. Zhou, X. Xie, Y.W. Mai, *Composites: Part A* 103 (2017) 74-83
52. Z. Wang, P. Wei, Y. Qian, J. Liu, *Composites: Part B* 60 (2014) 341-349
53. Y. Shi, B. Yu, Y. Zheng, J. Yang, Z. Duan, Y. Hu, *Journal of Colloid and Interface Science* 521 (2018) 160-171

54. D. D. L. Chung, *Journal of Materials Science* 51 (2016) 554-568
55. A. Malas, Ch.K. Das, A. Das, G. Heinrich, *Materials and Design* 39 (2012) 410-417
56. M.N. Ismail, A.I. Khalaf, *Journal of Applied Polymer Science* 120 (2011) 298-304
57. S.H. Song, H.K. Jeong, Y.G. Kang, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 (2010) 1059-1065
58. E. Kuźdżał, B. Cichy, E. Kicko-Walczak, G. Rymarz, *J. Applied Polymer Science* 44371 (2017) 1-7
59. Patent PL 221850 B1(2016)
60. Patent RU 2644888 C1 (2018)
61. Patent PL 221758 B1 (2016)
62. P. Rybiński, G. Janowska, *Thermochimica Acta* 549 (2012) 6–12
63. F. Yang, G.L. Nelson, *Polymer Degradation And Stability* 96 (2011) 270-276
64. Patent PL 223358 B1 (2016)
65. S. Yatom, R.S. Selinsky, B.E. Koel, Y. Raitses, *Carbon* 125 (2017) 336-343
66. L.M. Esteves, H.A. Oliveira, F.B. Passos, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 65 (2018) 1-12
67. E.A. Burakova, T.P. Dyachkova, A.V. Rukhov, E.N. Tugolukov, E.V. Galunin, A.G. Tkachev, A.A. Basheer, I. Ali, *Journal of Molecular Liquids* 253 (2018) 340-346

Rozdział 2

MIKRO- I NANOKONTENERY – OTRZYMYWANIE, WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE

Małgorzata Stanisz¹, Wojciech Kaźmierski^{1,2}, Łukasz Kłapiszewski¹,
Teofil Jesionowski¹

¹ Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Berdychowo 4, 60-965 Poznań

² Bruker Polska Sp. z o.o., Aparatura naukowo-badawcza, Budziszynska 69, 60-179 Poznań

1. Wprowadzenie

Projektowanie i otrzymywanie materiałów o wielkościach mikro- i nanometrycznych stało się w ostatnim czasie bardzo popularne w świecie nauki, a także przemysłu. Bardzo dużym zainteresowaniem cieszą się układy o sferycznej morfologii cząstek je tworzących, dodatkowo z pustym wnętrzem. Określenie to, z ang. *hollow sphere*, po raz pierwszy pojawiło się w starożytnej Grecji, gdzie było stosowane w filozofii, matematyce, geografii oraz astronomii [1]. W przypadku takich materiałów zasadnym staje się ścisła kontrola morfologii otrzymywanych struktur, w celu umożliwienia ich zastosowania w określonych dziedzinach nauki i przemysłu [2]. Układy takie mogą przyjmować różnorodne formy morfologiczne oraz mikrostrukturalne tj. kontenery, kapsuły, krople czy nanorurki. Dodatkowo, kontenery mogą być uformowane w różnorodne struktury w tym m.in.: micelle, nanorurki węglowe, kapsydy oraz mezoporowate matryce [3].

2. Właściwości mikro- i nanokontenerów

Mikro- i nanokontenery można zdefiniować, jako układy o zróżnicowanym kształcie, które zawierają pustą przestrzeń w środku, a ich wymiary są w skali odpowiednio mikro- i nanometrycznej [4]. Mogą być one wytworzone z wielu różnych materiałów m.in. krzemionki [5,6], modyfikowanego cynku [7], tlenków metali [8], nanocząstek złota [9], a także polimerów, m.in. takich jak polianilina [10].

Idealne kontenery charakteryzują się chemiczną i mechaniczną stabilnością, znaczną pojemnością upakowania, nieprzepuszczalną ścianką zapobiegającą niepożądanemu obniżaniu stężenia substancji aktywnej oraz jej właściwym uwalnianiem [11].

Bardzo popularnymi kontenerami są te wytworzone z materiałów polimerowych. Charakteryzują się one małą gęstością, rozwiniętą powierzchnią właściwą, dobrą stabilnością chemiczną oraz wieloma wgłębieniami w strukturze materiału [12]. Właściwości takich polimerowych kontenerów można modyfikować poprzez dodatek substancji wrażliwych na bodźce środowiska [13]. Otrzymanie takich układów umożliwia adsorpcję i uwolnienie materiału z ich wnętrza poprzez zewnętrzną stymulację. W ramach szeroko zakrojonych badań naukowych uzyskano między innymi kontenery molekularne, które są wrażliwe na zmianę bodźców zewnętrznych takich jak: pH, temperatura oraz na wpływ obecności fotonów i pola magnetycznego [12].

Bardzo ważne są właściwości mechaniczne powierzchni kontenera, ponieważ określają one jego stabilność, integralność oraz „delikatność”. Należy dostosować te cechy do określonych zastosowań np. dodanie do struktury nieorganicznych nanocząstek prowadzi do znacznego wzrostu sztywności produktu i modułu Younga, a także do zwiększenia wrażliwości mikrokontenera na fale ultradźwiękowe [14].

Ścianka kontenera kontroluje dyfuzję związku ze środka układu. Dodatkowo, chroni ona substancje przed zbyt drastycznymi warunkami prowadzenia reakcji i zapewnia określony moment uwolnienia zatrzymanych składników [15].

Ważną cechą charakteryzującą układ jest jego grubość ścianki. Jej wymiary mają wpływ na późniejsze możliwości zastosowania nanokapsuł, jako czujników gazu. Stwierdzono, że na jakość ścianki budującej układ mają wpływ trzy podstawowe parametry takie jak: ilość warstw budujących nanokontener, przenikalność substancji oraz grubość ścianki nanokapsuły [16]. Przeprowadzone badania ukazały, że wraz ze wzrastającą ilością warstw budujących, zwiększa się szybkość odpowiedzi układu na występujący w środowisku gaz. Dodatkowo,

działanie czujnika jest zależne od grubości ścianki budującej układ. Jeśli struktura jest cienka, wszystkie cząsteczki wchodzące w skład nanokapsuły reagują na obecność konkretnego gazu, natomiast gdy jest ona gruba, tylko jej zewnętrzna część staje się reaktywna i gaz nie może przenikać do wnętrza kapsuły, co zmniejsza zdolność układu do określonej reakcji [16].

Tabela 1. Zestawienie cech charakterystycznych układów, które wpływają na możliwości zastosowań finalnych produktów, na podstawie [16-22]

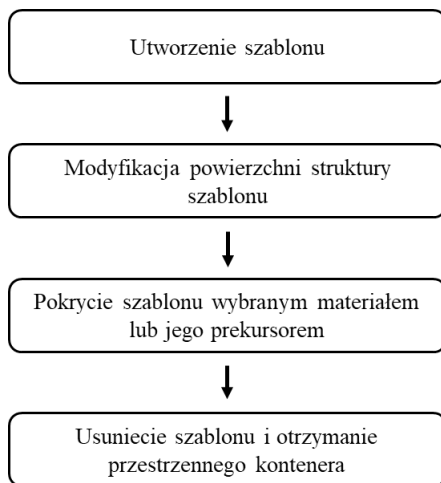
Właściwości	Zastosowanie
Rozwinięta powierzchnia właściwa	Ochrona środowiska
Porowatość struktury	Adsorpcja szkodliwych substancji
Grubość ścianki budującej	Sensory/Biosensory
Pusta wewnętrzna przestrzeń	Mikro- i nanoreaktory Magazynowanie energii Systemy dostarczania leków Baterie jonowe Adsorpcja szkodliwych związków
Mała gęstość	Ochrona środowiska
Aktywność katalityczna	Sensory/Biosensory Oczyszczanie wody Adsorpcja szkodliwych związków

3. Otrzymywanie mikro- i nanokontenerów

Znanych jest wiele metod umożliwiających produkcję struktur o pustym wnętrzu przy zastosowaniu „szablonu”, z ang. *template*, który jest wyselekcjonowaną organiczną lub nieorganiczną cząsteczką, stanowiącą pewnego rodzaju rusztowanie podczas syntezy struktur o pustym wnętrzu [12, 23]. Każdy z tych procesów zazwyczaj składa się z kilku podstawowych etapów, które zostały przedstawione na rys. 1.

Początkowo zostaje utworzony szablon, który ulega modyfikacji w celu otrzymania korzystnych właściwości struktury powierzchni. Następnie szablon pokrywa się wybranym materiałem lub jego prekursorem, a na końcu usuwa się go za pomocą wybranych roztworów lub kalcynacji. Możliwe jest prowadzenie procesu przy wykorzystaniu metod twardego, z ang. – *hard*

template lub miękkiego z ang. – *soft template* odwzorowania. Dodatkowo, w ostatnim czasie nastąpił szybki rozwój otrzymywania kontenerów bez używania szablonu/wzorca, z ang. – *self-templating, free template* [24].



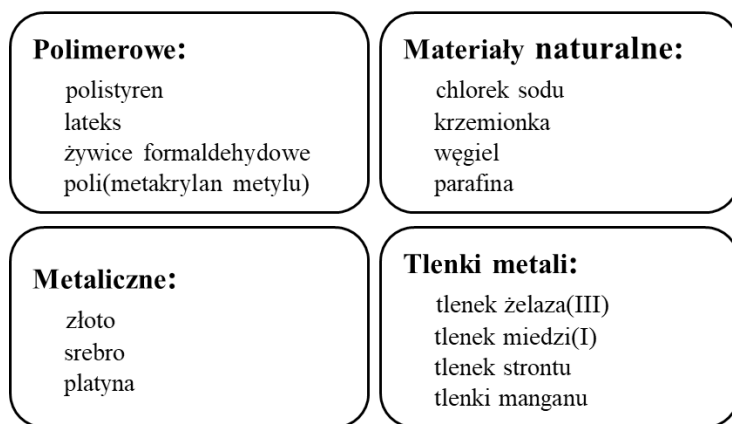
Rysunek 1. Proces otrzymywania kontenerów, na podstawie [12, 23]

3.1. Powstawanie kontenerów przy użyciu metody twardego odwzorowania, z ang. *hard template method*

Zastosowanie twardego odwzorowania podczas syntezy wewnątrznie pustych struktur jest metodą prostą i jedną z najczęściej stosowanych. Pierwszym etapem otrzymania omawianych struktur jest zaprojektowanie i sporządzenie sztywnego szablonu, a następnie naniesienie na jego powierzchnię zewnętrzną warstwy wybranego materiału, z którego ma zostać otrzymana wybrana struktura [25]. W celu efektywnego naniesienia warstwy materiału na szablon, jego zewnętrzna powierzchnia zostaje zmodyfikowana m.in. przez zmianę ładunku powierzchniowego lub polarność. Naniesienie materiału na szablon następuje w wyniku zastosowania procesu zol-żel czy reakcji hydrotermalnej. Metoda usunięcia szablonu jest zależna od rodzaju materiału, z którego jest ona zbudowana i najczęściej następuje poprzez chemiczne wyżarzanie, kalcynację lub jego rozpuszczenie w wybranych roztworach. Dodatkowo, powstałe kontenery są często poddawane kolejnym procesom np. reakcji redukcji lub kalcynacji, w celu otrzymania i poprawy określonych właściwości struktury [26]. Omawiana

technika wymaga starannego doboru litego szablonu, tak, aby podczas jego usuwania z wnętrza układu nie uległa zniszczeniu utworzona kapsuła. Ponadto, koszt procesu jest wysoki, a otrzymane kontenery charakteryzują się małą odpornością na wysokie temperatury oraz niską jakością i czystością materiału [24].

Jako sztywne szablony stosuje się wiele substancji, które zostały przedstawione na rys. 2.



Rysunek 2. Rodzaje materiałów stosowanych w metodzie twardego odwzorowania do otrzymywania kontenerów, na podstawie [12]

3.2. Wykorzystanie metody miękkiego odwzorowania, z ang. *soft template method*

Ten sposób otrzymywania kontenerów jest zazwyczaj wykorzystywany do syntezy pustych kontenerów zbudowanych z polimerów, krzemionki, tlenków metali oraz węgla. Najczęściej wykorzystywanymi miękkimi szablony są surfaktanty oraz długołańcuchowe polimery, które najczęściej wykazują właściwości amfifilowe. Pod wpływem określonych warunków, materiały te samoistnie przekształcają się w micelle, emulsje oraz pęcherzyki [27]. Dzięki zastosowaniu tej metody, poprzez dobór odpowiednich parametrów można wpłynąć nie tylko na morfologię tworzonych materiałów, ale także na wewnętrzną i zewnętrzną strukturę ściany budującej kontener. Ponadto, charakteryzuje się ona wieloma zaletami, w porównaniu do stosowania litych

szablonów podczas wytwarzania kontenerów. W celu zastosowania struktur, jako systemów dozowania leków, magazynowania gazów oraz katalizy konieczny jest łatwy dostęp do wnętrza układu. Stosowanie miękkiego szablonu zapewnia otrzymanie układu o pustej wewnętrznej przestrzeni oraz porowatej ściance, co znacznie ułatwia napełnienie jego zadanymi substancjami. Dodatkowo, w prosty sposób można usunąć zastosowany szablon z konteneru nie niszcząc otrzymanej struktury. Natomiast, w porównaniu do stosowania sztywnego szablonu, bardzo trudno jest kontrolować i uzyskać jednakowy kształt produkowanych materiałów [28].

3.2.1. Metoda emulsyjna

Krople emulsji mogą być zastosowane, jako swoiste szablony oraz nanoreaktory do przekształcenia wybranych substancji w układy o pustym wnętrzu. Najczęściej w tym celu stosuje się proces zol-żel, reakcje strącania lub reakcję hydrotermalną. Prekursor do utworzenia kontenera może znajdować się w fazie ciągłej lub w postaci kropelek. Otrzymane kapsuły charakteryzują się znacznym rozkładem wielkości cząstek [29].

Często stosowany jest dwuetapowy proces, w którym na początku zachodzi polimeryzacja emulsyjna, a następnie pęcznienie cząsteczek. Konieczna jest obecność surfaktantów, które formują micelle w wodnej fazie oraz stabilizują cząsteczki emulsji, a także zmniejszają napięcie powierzchniowe. Utworzone micelle są swoistymi nanoreaktorami dla reakcji polimeryzacji, które przekształcają zastosowane monomery w polimerowe cząsteczki. Polimeryzacja emulsyjna rozpoczyna się podczas dodania inicjatora do układu reakcyjnego [23]. Stosując tę metodę można uzyskać puste nanocząstki zbudowane z poli(metakrylanu metylu). Podczas doświadczenia wykorzystano metakrylan metylu (MMA) oraz dimetakrylan glikolu etylenowego (EGDMA), natomiast jako rozpuszczalnik heptan. MMA oraz heptan charakteryzują się zróżnicowanym powinowactwem do wody, dlatego otrzymano struktury zbudowane z PMMA-EGDMA wypełnione w środku rozpuszczalnikiem, który następnie został usunięty pod próżnią [30].

Nieorganiczne układy projektowane z użyciem emulsji najczęściej są otrzymywane przy wykorzystaniu procesu zol-żel oraz metody hydrotermalnej. Naukowcy z Shaanxi wykorzystali metodę zol-żel do utworzenia kontenera z krzemionki. Początkowo, uformowano micelle z bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym (CTAB) w układzie etanol-woda. Ze względu na różnice w stałej dielektrycznej obu rozpuszczalników, faza etanolewa

znajdowała się we wnętrzu, natomiast faza wodna na zewnątrz miceli. Kolejno przy ciągłym mieszaniu dodano tetraetoksylian (TEOS), który przeniknął wraz z etanolem do hydrofobowej części miceli. W celu wyregulowania pH i umożliwienia idealnych warunków reakcji dodano amoniak jako katalizator. TEOS znajdujący się wewnątrz miceli, pod wpływem amoniaku uległ hydrolizie i kondensacji formując załączki struktury z krzemionki. Podczas procesu zol-żel otrzymane cząstki krzemionki o negatywnym ładunku przemieszczają się do hydrofilowego końca kationowej części miceli, co zapoczątkowuje syntezę otoczki z krzemionki na wewnętrznej powierzchni miceli. Podczas badań stwierdzono, że odpowiednia ilość etanolu stabilizuje micelle i kondensacja nieorganicznego tlenku może zostać przeprowadzona bez zakłóceń. Dodatkowo, rozpuszczalnik może dyfundować do wnętrza szablonu i go powiększyć, w celu otrzymania większych rozmiarów krzemionkowych struktur [31].

Metoda hydrotermalna umożliwiła powstanie pustych sferycznych struktur α -Fe₂O₃, utworzonych w emulsji glicerol/woda, poprzez częściową polimeryzację glicerolu w warunkach hydrotermalnych z utworzeniem cząsteczek emulsji. Prekursorem do powstania omawianego układu było żelazo, które gromadziło się na powierzchni kropli emulsji i podczas hydrolizy przekształcało się w tlenek żelaza(III). Na koniec struktury poddano procesowi krystalizacji i otrzymano kontenery, których otoczka była grubości ok. 50-100 nm. Właściwości otrzymanego układu kontrolowano poprzez regulację stężenia cząsteczek glicerolu oraz zmianę temperatury [32].

3.2.2. Metoda formowania kontenerów poprzez układy micelarne

Micelle są bardzo dobrymi formami do produkcji struktur o pustym wnętrzu w skali nanometrycznej. Dzięki swoim amfifilowym właściwościom, micelle formują się samoistnie w jednofazowym rozpuszczalniku. Kiedy występuje duża ilość utworzonych micel to tworzą one mezostruktury. Ich kształt można projektować poprzez zmianę parametrów, takich jak: zawartość surfaktantów, siła jonowa, temperatura oraz wartość pH. Umożliwia to na otrzymanie zróżnicowanych kształtów i struktur agregatów otrzymanych nanokontenerów. Utworzenie kapsuły następuje poprzez wzajemne oddziaływanie na siebie zastosowanej formy oraz prekursora, z którego ma powstać układ. Puste cząsteczki mogą być zsyntetyzowane przy zastosowaniu kationowych i anionowych miceli oraz amfifilowych polimerów [33].

W literaturze znana jest metoda, która została wykorzystana do otrzymywania nanostruktur z tlenku cyny(IV). Podczas badań wykorzystano mieszaninę wody,

etanolu, kwasu tereftalowego oraz dodecylbenzenosulfonianu sodu (SDBS) – jako surfaktant. Tlenek cyny(IV) został zsyntetyzowany poprzez chemiczną reakcję chlorku cyny(IV) oraz chloranu(V) potasu. Zastosowanie kwasu tereftalowego, który oddziaływał z jonami cyny(II), umożliwiło krystalizację SnO_2 . Proces osadzania cząsteczek SnO_2 rozpoczął się od nukleacji zarodków na powierzchni miceli, a następnie wytrącanie materiału miało miejsce na zewnątrz układu. Otrzymane nanokontenery charakteryzują się potencjalną aktywnością elektrokatalityczną, co umożliwi ich późniejsze wykorzystanie, jako katalitycznych nanoreaktorów oraz czujników gazu. Zaproponowaną metodę można wykorzystać do syntezy układów zbudowanych z innych tlenków metali [34].

Zsyntetyzowano także struktury z tlenku miedzi(I), do których utworzenia wykorzystano bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB), jako cząsteczek, na których osadzono materiał. W zależności od stężenia surfaktantu, jego cząstki tworzyły micelle oraz jednowarstwowe lub wielowarstwowe pęcherzyki, umożliwiając utworzenie jednowarstwowych lub wielowarstwowych struktur z tlenku miedzi(I). Utworzone kontenery charakteryzowały się zróżnicowanymi rozmiarami. W celu ujednoczenia i otrzymania wielowarstwowych mezoporowatych polimerowych struktur o pustym wnętrzu stosuje się metodę Stöbera [23].

3.2.3. Otrzymywanie kontenerów z użyciem pęcherzyków gazu

Podczas syntezy kontenerów, rozproszone w fazie ciekłej pęcherzyki gazu, są stosowane jako miękkie szablony. Ogólny proces polega na utworzeniu emulsji zawierającej pęcherzyki, a następnie osadzeniu lub adsorpcji cząsteczek na powierzchni gazowych bąbelków. Struktura otoczki kontenera jest formowana poprzez narastanie lub agregację określonych cząstek. Synteza z wykorzystaniem pęcherzyków gazu jest zależna od wielu czynników, takich jak: zaprojektowany rozmiar cząstek, ładunek powierzchni i hydrofobowość cząstek. W celu otrzymania pęcherzyków gazowych stosuje się kilka metod m.in.: wdmuchiwanie gazu do środowiska reakcji, ultradźwięki oraz reakcję chemiczną [35].

Proces wdmuchiwania gazu do środowiska reakcji jest bezpośrednim i prostym sposobem do otrzymania pęcherzyków. Naukowcy z Chińskiej Akademii Nauk zsyntetyzowali przestrzenne struktury zbudowane z CaCO_3 poprzez dodawanie gazowego ditlenku węgla do roztworu reakcyjnego zawierającego CaCl_2 . Cząsteczki CO_2 zastosowano jako swoisty szablon

kontenera oraz jako reagent do reakcji wytrącania. Uwodniony CO_2 został przekształcony na jony CO_3^{2-} oraz H^+ , co zapoczątkowało wytrącanie się jonów Ca^{2+} . Utworzony węglan wapnia przyczepiony do powierzchni pęcherzyka gazu uformował strukturę otoczki kontenera [36]. Pęcherzyki gazu można także otrzymać przy pomocy kawitacji, która jest spowodowana poprzez działanie ultradźwięków na fazę wodną i utworzenie przegrzanych miejsc w powierzchni międzyfazowej ciecz-powietrze. Ponadto, podwyższona temperatura procesu wspomaga hydrolizę i kondensację zastosowanych materiałów, co prowadzi do skrócenia czasu przebiegu reakcji [37]. Ostatnią metodą otrzymywania formy w postaci pęcherzyków gazu jest reakcja chemiczna. Synteza przebiega zazwyczaj w warunkach hydrotermalnych. Wiele struktur, takich jak: CuS , SnO_2 oraz Fe_3O_4 zostało utworzonych przy pomocy tej metody [38].

3.3. Metoda modyfikacji szablonu/wzorca

W ostatnich latach nastąpiło znaczne zainteresowanie otrzymywania pustych struktur przy pomocy metody samotworzącego się szablonu (z ang. *self-template*). Do procesu wykorzystywane są materiały, z których mają powstać końcowe produkty lub prekursorzy o określonym składzie i reaktywności. Synteza składa się z dwóch etapów: (i) otrzymania szablonu zbudowanego z docelowego materiału, a następnie (ii) jego przekształcenie w kontener z pustą wewnętrzną przestrzenią [39]. Najczęściej wybieranymi materiałami do tego procesu są te o znacznej reaktywności i niskich kosztach produkcji. Do przygotowania kontenerów o określonej średnicy, kształcie i wielkości, jako substancje wytrawiające, stosowane są roztwory, które reagują z materiałem, z którego otrzymywana jest kapsuła [40]. Omawiana metoda charakteryzuje się wieloma zaletami, takimi jak: relatywnie łatwy proces produkcji, duża powtarzalność, niskie koszty produkcji oraz możliwość kontroli jednorodności oraz grubości ścianki kontenera. Metody stosowane do otrzymania kontenerów bez użycia szablonu, można podzielić na trzy główne grupy tj. kontrolowane wytrawianie, dyfuzję zewnętrzną oraz kurczenie heterogeniczne [40].

3.3.1. Metoda kontrolowanego wytrawiania

Jest to proces podobny do powstawania kontenerów przy pomocy sztywnego szablonu. Podczas tego procesu, wewnątrz materiału jest selektywnie usuwane za pomocą wybranych reagentów. Aby zapobiec zmianom w zewnętrznej strukturze i wielkości kontenera, zewnętrzną warstwę materiału pokrywa się cienką warstwą polimeru lub surfaktantu. W rezultacie reakcja wytrawiania

powierzchni zewnętrznej jest wolniejsza i zastosowany roztwór rozpuszcza cząstkę od środka. Gdy materiał cechuje się naturalną, ochronną zewnętrzną warstwą, dodatkowe zabezpieczenie cząstek nie jest konieczne [41]. Jednak usunięcie wewnętrznej części materiału jest bardzo trudne, gdyż większość struktur jest jednorodna w naturze, dlatego konieczne jest wcześniejsze utworzenie heterogenicznych miejsc w materiale, aby proces kontrolowanego wytrawiania był wydajny [42].

3.3.2. Metoda dyfuzji zewnętrznej

W tej metodzie, pusta przestrzeń wewnątrz materiału jest otrzymywana poprzez przeniesienie wewnętrznego materiału na zewnątrz. Zazwyczaj następuje zwiększenie wielkości cząstek. Proces jest bardziej wydajny, w porównaniu do klasycznego kontrolowanego wytrawiania.

W celu otrzymania pustych struktur przy pomocy dyfuzji zewnętrznej stosowane są trzy mechanizmy, takie jak: efekt Kirkendalla, starzenie ostwaldowskie oraz reakcja międzyfazowej wymiany jonów [38].

Starzenie ostwaldowskie polega na utworzeniu większych cząstek z ich mniejszych odpowiedników, charakteryzujących się mniejszą rozpuszczalnością od ich prekursorów. Po raz pierwszy mechanizm starzenia ostwaldowskiego zaprezentowali Yang oraz Zeng. Utworzyli oni struktury zbudowane z tlenku tytanu(IV). Wewnątrz stałego TiO_2 znajdowało się wiele małych kryształków, które podczas przebiegu reakcji rozpuściły się i przemieściły na zewnątrz otoczki struktury, pozostawiając puste wnętrza w jej środku. Od tego czasu za pomocą tej metody zostało utworzonych wiele kontenerów zbudowanych m.in. z CaTiO_3 oraz VO_2 [43].

Podczas zastosowania efektu Kirkendalla, na powierzchni określonej substancji tworzy się otoczka z materiału. W między czasie dyfuzja zewnętrzna powoduje powstanie małych luk wewnątrz cząsteczki tworzącej formę. Kiedy liczba utworzonych przestrzeni przewyższy wartość wysycenia następuje połączenie obu materiałów i utworzenie struktury o pustym wnętrzu [44].

Z kolei podczas reakcji wymiany jonowej kationy i aniony są bardzo ruchliwe i mogą spowodować pojawienie się zmian w morfologii kryształów. Dodatkowo, stwierdzono, że współczynnik dyfuzji ze względu na większy rozmiar anionów jest mniejszy od współczynnika kationów, dlatego metoda ta jest bardzo często wykorzystywana podczas tworzenia kontenerów z materiałów półprzewodnikowych [45].

3.3.3. Metoda kurczenia heterogenicznego

Według tej koncepcji, pusta przestrzeń wewnątrz kontenera zostaje utworzona poprzez znaczną utratę masy lub objętości podczas poddania materiału obróbce termicznej. W tym czasie następuje heterogeniczne zmniejszenie się objętości, co umożliwia powstanie wewnętrznej, pustej przestrzeni. Najczęściej stosowanymi materiałami do syntezy struktur są: MOFs (*metal organic frameworks*) oraz węglany metali. Cząsteczki tych związków charakteryzują się największym ubytkiem masy podczas ich wypalania [23]. Stosunek występujących sił kohezji i adhezji na powierzchni międzyfazowej materiału ma znaczący wpływ na wewnętrzną strukturę wyżarzanej próbki. Dodatkowo, metoda ta jest używana do otrzymania pustych przestrzennych struktur z wielowarstwowym wnętrzem [46].

4. Rodzaje kontenerów

4.1. Kontenery z jednowarstwową otoczką, z ang. *single shelled hollow structures*

Po raz pierwszy kontenery o pojedynczej ścianie zostały utworzone przez zespół Caruso w 1998 roku [47]. Od tego czasu zostało zaproponowanych wiele metod, które umożliwiają utworzenie układów charakteryzujących się określonymi parametrami. Najbardziej znanym przykładem kontenera z jednowarstwową otoczką są nanorurki węglowe, które ze względu na swoją unikalną strukturę cechują się wyjątkowymi właściwościami mechanicznymi, termicznymi oraz elektrycznymi. Nanorurki węglowe mają grubość 1-2 nm, ich powierzchnia właściwa może sięgać 1600 m²/g, a ich średnica jest mniejsza niż 100 nm. Dzięki wiązaniom typu sp² między sąsiednimi atomami węgla mają one dużą elastyczność, a ponadto wytrzymałość większą od stali oraz kevlaru. Są odporne na wysokie temperatury oraz w zależności od ułożenia linii wiązań są dobrymi przewodnikami [48]. Bardzo interesującym zastosowaniem nanorurek węglowych, jako nanokontenerów, jest wykorzystanie ich, jako osłon do nanoprzewodów [49]. Umieszczenie tych przewodów wewnątrz nanorurek węglowych zwiększa ich trwałość w powietrzu oraz w temperaturze pokojowej. Podczas badań, naukowcy z Uniwersytetu Technicznego Dalin otrzymali dwuwarstwowe nanorurki węglowe zawierające nanoprzewody wykonane z AgCl. Kontenery wytworzono metodą łuku elektrycznego przy zastosowaniu elektrod węglowych. Metoda ta umożliwia otrzymanie bardzo cienkich warstw oraz czystych i jednorodnych wytwarzanego materiałów. Nanorurki jedno – i wielowarstwowe deponowane są na katodzie, na której osadzany

jest materiał z anody, którego parowanie następuje podczas procesu łuku elektrycznego. Otrzymany materiał jest oczyszczany przy pomocy mieszanki stężonego kwasu siarkowego(VI) i kwasu azotowego(V). Następnie, uzyskany układ oraz KCl zostają zanurzone w wodzie dejonizowanej, która kolejno jest usuwana w procesie suszenia. W dalszej fazie, wymieszano mieszaninę złożoną z nanorurek i KCl z roztworem AgNO_3 . Uzyskany osad odwirowano, przemyto wodą dejonizowaną, a następnie wstępnie wysuszono. Na koniec został on poddany prażeniu w wysokiej temperaturze w atmosferze azotu. Otrzymano w ten sposób nanokontenery ze zmagazynowanym AgCl , stanowiącym nanoprzewody [50].

4.2. Kontenery z wielowarstwową otoczką, z ang. *multishelled hollow structures*

Rodzaj otoczki zastosowanej do utworzenia kontenerów ma znaczący wpływ na jego późniejsze wykorzystanie. Podczas projektowania układu należy zwrócić uwagę na takie parametry jak: liczba otoczek, ich grubość, odstęp pomiędzy kolejnymi warstwami oraz wielkość ziarna. Przeprowadzono badania, w których stwierdzono, że parametry takie jak: wielkość otoczek oraz ich grubości mogą być kontrolowane poprzez adsorpcję i wyżarzanie. Zauważono, że zakres temperatury ma znaczący wpływ na rozkład jonów cynku pośród zewnętrznych struktur osłonek i wewnętrznych rdzeni. Podczas szybkiego wzrostu temperatury powstają bardziej cienkie otoczki zbudowane z cynku, jest to spowodowane mniejszą ilością jonów wewnątrz układu. Powolny wzrost temperatury w układzie powoduje powstanie podwójnej warstwy otoczki na zewnątrz struktury, natomiast zastosowanie pośredniej wielkości temperatur skutkuje powstaniem grubszej ścianki materiału [51]. Najczęściej układy z wielowarstwową otoczką stosowane są w elektrochemii, szczególnie, jako elektroda w bateriach litowo-jonowych. Wielowarstwowe struktury o pustym wnętrzu charakteryzują się dużą pojemnością, krótką drogą transportu i bardzo dobrą stabilnością elektrochemiczną. Grubość ich ścianek bezpośrednio zależy od wielkości i ilości ziarna substancji je budujących. Dlatego, zmniejszenie wielkości ziarna, a tym samym zmniejszenie grubości ścianki zmniejsza dystans dyfuzji pomiędzy strukturami i poprawia wydajność materiału zastosowanego, jako elektroda [52].

Yao wraz ze współpracownikami utworzyli wielowarstwowe materiały z tlenku kobaltu(III) przy zastosowaniu poli(winylopirolidonu) (PVP) oraz glikolanu kobaltu. Otrzymany materiał przetestowano, jako anodę w bateriach litowo-jonowych. Stwierdzono, że te wielowarstwowe kontenery charakteryzują

się znakomitą pojemnością oraz zwiększoną możliwością magazynowania jonów litu [53].

4.3. Kontenery naturalne

Kontenery naturalne są to substancje występujące w środowisku, w skali nanometrycznej. Ich obecność umożliwia zrozumienie mechanizmu powstawania i działania omawianych układów. Wiele poznanych nanokontenerów nie nadaje się do wykorzystania ich w procesach przemysłowych, jednak ostatnio powstało wiele prac, w których wykorzystane naturalne struktury można potencjalnie zastosować, jako nanokontenery [54].

Jednym z najbardziej poznanych i znanych układów jest ferrytyna. W naturze jest ona stosowana jako kapsuła magazynująca żelazo, które zostało w niej umieszczone w postaci uwodnionego tlenku żelaza(III). Po usunięciu żelaza z białkowej osłonki, struktura może zostać wykorzystana do utworzenia wybranych nieorganicznych cząsteczek m.in. tlenku manganu [54].

Kapsydy, puste otoczki białkowe pochodzenia wirusowego, są jednymi z najczęściej badanych biostruktur. Charakteryzują się one określoną budową i łatwym dostępem do materiału genetycznego, a tym samym umożliwiają w nieograniczony sposób ich modyfikację. Wewnętrzna przestrzeń kapsydu, w której umieszczony jest genom, może zostać wykorzystana, jako urządzenie magazynujące wybrane substancje lub jako nanoreaktor. Do prowadzonych badań bardzo często są wykorzystywane, po usunięciu z nich łańcucha RNA, białkowe osłonki wirusa żółtej chlorowatości wspięgi chińskiej (CCMV, z ang. *Cowpea Chlorotic Mottle Virus*). Kapsyd wirusa CCMV umożliwia odwracalną zmianę swoich wymiarów o ok 10%, w miarę wzrostu pH, w stosunku do wielkości, gdy przebywa on w medium, którego pH jest niższe niż 6,5. Podczas pęcznienia zostają otwarte pory na powłoce wirusa, co umożliwia wymianę cząstek między jego wnętrzem a środowiskiem. Dodatkowo, wnętrze kapsydu wirusa CCMV jest bardzo dobrym miejscem do prowadzenia reakcji z kontrolowaną dyfuzją reagentów poprzez otoczkę [55].

Douglas i Young postanowili wykorzystać kapsyd wirusa CCMV, jako nanoreaktora do krystalizacji minerałów. Kapsydy w spęczniałej formie, pozbawione materiału genetycznego, zostały inkubowane wraz z jonami ortowolframianowymi(VI). Wewnętrzna ściana kapsydu obdarzona dodatnim ładunkiem akumulowała jony WO_4^{2-} we wnętrzu białkowego płaszcza. Następnie, poprzez obniżenie pH, kapsyd został przywrócony do pierwotnej formy. W wyniku procesu cząsteczki nieorganicznych prekursorów uległy krystalizacji.

Podczas przeprowadzenia doświadczenia w tych samych warunkach, jednak bez użycia kapsydu, nie odnotowano krystalizacji prekursorów wolframowych. Stwierdzono, że wewnątrz ściany otoczki o ładunku dodatnim oraz środowisko są czynnikami umożliwiającymi mineralizację [55].

Ponadto, przeprowadzono interesujące badania, podczas których usunięto RNA z kapsydu biofaga MS2 poprzez zastosowanie hydrolizy w środowisku kwasowym. Płaszcz białkowy wirusa MS2 cechuje się 32 porami, przez które zachodzi dyfuzja małych cząstek, zarówno do wnętrza, jak i na zewnątrz otoczki. Modyfikacja wewnętrzna kapsydu MS2 nastąpiła przy pomocy tyrozyny znajdującej się w wewnętrznych ścianach. Otrzymana kapsuła stała się zdolna do gromadzenia jonów Gd^{3+} , dlatego dzięki tym właściwościom kapsyd MS2 znalazł zastosowanie w dostarczaniu leków [55].

4.4. Kontenery dendrymetryczne

Dendrymery są to rozgałęzione struktury polimerowe o sferycznym kształcie i wielkości ok. 20 nm. Zbudowane są z rdzenia oraz rozchodzących się promieniście dendronów, na których końcach znajdują się wolne grupy funkcyjne. W wolnych przestrzeniach, pomiędzy ramionami mogą gromadzić się wybrane cząsteczki. Wraz ze wzrostem średnicy i gęstości upakowania cząsteczek wzrasta generacja dendrymeru, a przestrzenie między gałęziami są coraz mniejsze. Wyróżnia się dwa typy generacji: połówkowe, które są zakończone grupą karboksylową – COOH lub – COONa oraz całkowite, zakończone grupą aminową – NH_2 oraz hydroksylową – OH [56]. Specyficzna wolna przestrzeń wewnątrz cząsteczki umożliwia magazynowanie substancji oraz jej transport. Charakterystyczna budowa dendrymeru ma wpływ na właściwości i możliwości ich zastosowań, szczególnie w medycynie.

Wewnątrz dendrymeru mogą zostać utworzone cząsteczki metalu, w celu utworzenia nieorganiczno-organiczných hybryd, które mogą zostać potencjalnie wykorzystane w katalizie. Do otrzymania cząsteczek miedzi zastosowano dendrymery poliamidoaminowe o gwiazdzystym kształcie, które wykorzystano, jako nanoreaktory. Jony $Cu(II)$ dyfundują do wnętrza kontenera dendrymetrycznego, w którym zostają przekształcone na cząsteczki miedzi za pomocą reakcji redukcji. Jednak, ze względu na dużą średnicę otrzymanych cząsteczek w porównaniu do wielkości jonów, cząsteczki miedzi były zbyt duże, aby opuścić wnętrze kontenera [54].

Opracowano amfifilowy nanokontener bazujący na dendrymerze, z którego zawartość zostaje uwolniona przy pomocy enzymu. Część lipofilową

nanokontenera stanowiły dendrony zawierające estrowe grupy funkcyjne, natomiast grupy PEG część hydrofilową. Dodatkowo, grupy wrażliwe na działanie enzymów dodano w wyniku cykloadycji Huisgena. Samoniszczący się typ dendrymeru, (z ang. *self-immolative*), poprzez działanie enzymu na jego rdzeń charakteryzuje się zdolnością do dekapulacji kowalencyjnie przyłączonych cząstek aktywnych. Dodatkowo, możliwe jest enkapsulowanie niekowalencyjnie przyłączonych hydrofobowych cząsteczek i ich uwalnianie przy pomocy enzymów. Proces ten był możliwy poprzez przyłączenie do lipofilowej części dendronu czułych na enzymy grup funkcyjnych. W wyniku następuje zaburzenie równowagi między lipofilowością i hydrofilowością podczas kontaktu z enzymem, w efekcie zamknięte we wnętrzu cząsteczki zostają uwolnione [57].

4.5. Kontenery samoorganizujące

Kontenery samoorganizujące zbudowane są najczęściej z amfifilowych kopolimerów blokowych, które składają się z minimum dwóch bloków różnych chemicznych struktur połączonych ze sobą przez wiązanie kowalencyjne. Kontenery zbudowane są na zasadzie rdzeń-otoczka (ang. – *core-shell*), w których obie części składają się z rozpuszczalnego i nierozpuszczalnego bloku. Dodatkowo, zaobserwowano, że w środowisku wodnym wraz ze zmniejszającą się długością hydrofilowego bloku następuje zmiana kształtu kontenera ze sferycznego na cylindryczny. Kontenery otrzymane z kopolimerów blokowych charakteryzują się wieloma możliwościami ich zastosowań m.in. jako systemy uwalniania substancji, nanoreaktory oraz jako podłoże do utworzenia nowych materiałów. Ponadto, właściwości fizykochemiczne polimerowej otoczki mogą być kontrolowane poprzez odpowiedni stosunek w długości stosowanych kopolimerów [54].

Ding wraz z zespołem utworzyli nanokontener, z dwublokowego kopolimeru PI-PCEMA. Kopolimer był zbudowany z dwóch łańcuchów polimerów liniowych, które były połączone ze sobą „głowa do ogona”. Może on formować micelle w rozpuszczalnikach blokowo-selektywnych, które rozpuszczają tylko wybrany blok. Podczas tego procesu, blok nierozpuszczalny jest osłaniany od otaczającego go medium. Proces syntezy PI-*b*-PCEMA przeprowadzono w temperaturze pokojowej, z nadmiarem chlorku kwasu cynamonowego, rozpuszczonego w pirydynie. Następnie, utworzony kopolimer dodano do mieszaniny THF/heksan (zawartość heksanu 50-95%) w celu otrzymania pęcherzyków. Utworzone kontenery cechowały się występowaniem osłonki wytworzonej z PCEMA oraz łańcuchów PI rozciągniętych z zewnętrznej

i wewnętrznej powierzchni osłonek. Po usieciowaniu osłonki PCMEA, w celu otrzymania rozpuszczalnych w wodzie kapsuł, przekształcono łańcuchy PI w łańcuchy poli(2,3-dihydroksy-2-metylobutanowe), w reakcji hydroksylacji. Właściwości otrzymanych struktur sprawdzono poprzez dodanie do ich wnętrza rodaminy B w metanolu. Jej uwalnianie z kapsuły następowało wraz ze wzrostem zawartości etanolu w roztworze wodnym. Stwierdzono, że wyższe stężenie metanolu umożliwia na wypełnienie nanostruktur większą ilością rodaminy B. Otrzymane w ten sposób nanokontenery można potencjalnie zastosować jako kontrolowane transportery leków [58].

4.6. Kontenery formowane poprzez nabudowanie na cząsteczce

W tej metodzie następuje formowanie otoczki wokół wcześniej utworzonej cząsteczki, stanowiącej swobodnego rodzaju formę, która następnie może zostać usunięta lub pozostawiona. Jest to jedna z najbardziej rozpowszechnionych metod otrzymywania kontenerów, której poszczególne rodzaje zostały omówione w poprzedniej części niniejszego rozdziału.

5. Zastosowanie kontenerów

Kontenery są bardzo często wykorzystywane w medycynie, jako nośniki substancji leczniczych. Omawiane układy można zastosować, jako systemy wykorzystywane do celowego dostarczania substancji pod warunkiem osiągnięcia dwóch podstawowych zadań [20]. Bardzo ważne jest prawidłowe zamknięcie substancji wewnątrz kapsuły oraz modyfikacja jej powierzchni, w celu umożliwienia celowanego transportu i kontroli uwolnienia materiału. Aby zwiększyć możliwość uwolnienia materiału z kapsuły, jej zewnętrzna struktura może być modyfikowana przez zmianę temperatury lub kwasowości środowiska [59]. Dodatkowo, można wykorzystać naświetlanie mikrofalami, zmienne pole magnetyczne oraz fale ultradźwiękowe. Ultradźwięki charakteryzują się wystarczającą siłą oraz zdolnościami przenikającymi, umożliwiając zniszczenie kapsuły i uwolnienie substancji *in vivo* [14].

Bardzo istotną zaletą stosowania kontenerów, jako systemów dozowania leków, jest możliwość kontrolowania ich kształtu oraz wielkości [60, 61]. Układy, ze względu na swoją budowę (tylko jedna strona kontenera jest otwarta) umożliwiają jednokierunkowe uwolnienie leku. Ponadto, przenoszona substancja aktywna jest chroniona przed surowymi warunkami panującymi w żołądku, aż do momentu uwolnienia leku w docelowym miejscu

w organizmie [60]. Podczas badań stwierdzono również, że układy dobrze oddziałują ze śluzem pokrywającym jelita, dlatego możliwe jest długotrwałe wchłanianie się substancji. Kordas wraz ze współpracownikami przeprowadzili badania, podczas których stworzono kubosomy wypełnione albuminą jajka kurzego, które następnie zostały umieszczone w polimerowej kapsule. Układ został zabezpieczony wrażliwym na zmiany pH polimerem, tak aby został on nienaruszony w żołądku (pH 2), a uwolnienie albuminy z kubosomu i kontenera nastąpiło w jelicie cienkim (pH 6,8). Utworzenie polimerowych kontenerów wrażliwych na zmiany pH i temperatury można potencjalnie zastosować, jako systemy dostarczania leków do tkanek patogenicznych podczas terapii nowotworowej, ponieważ komórki nowotworowe charakteryzują się niskim pH oraz podwyższoną temperaturą. Podczas doświadczenia użyto leku z grupy antracyklin. Badania cytotoksyczności ukazały, że lek umieszczony w kontenerze charakteryzuje się większą aktywnością w stosunku do komórek nowotworowych, w porównaniu do czystej substancji [62].

Mikro- i nanokontenery znajdują szerokie zastosowanie elektrochemiczne. Umożliwiają one w sposób szybki i odwracalny na absorpcję i uwolnienie znacznej wielkości ładunku. Dodatkowo ich wyjątkowe właściwości strukturalne umożliwiają na konwersję energii elektrycznej i chemicznej z zadowalającą wydajnością [63].

Kontenery można zastosować także, jako elementy baterii litowo-jonowych, gdyż posiadają wiele zalet w porównaniu do klasycznego materiału elektrodowego. Cienka otoczka oraz rozwinięta powierzchnia właściwa umożliwiają na szybkie dodanie jonów litu, co umożliwia na poprawę kinetyki elektrody oraz jej stabilności [46].

Hybrydowe superkondensatory charakteryzują się dwiema elektrodami, jedną pochodzącą z baterii a drugą z kondensatora. Połączenie obu rodzajów elektrod w jednym układzie umożliwiło na uzyskanie dużej energii oraz wysokiej gęstości prądu. Materiał elektrodowy pochodzący z baterii standardowo jest wykonany z metali przejściowych, który jest kompatybilny z elektrodą kondensatora. Kontenery o pustej przestrzeni, charakteryzujące się dużą powierzchnią oraz krótkim czasem dyfuzji jonów są dobrym materiałem do otrzymania hybrydowych superkondensatorów [46].

Kontener zbudowany z polielektrolitu oraz polimeru przewodzącego np. polipirołu może utworzyć nowatorską elektrodę kompozytową, łączącą właściwości elektrokatalityczne i przewodzące polimeru oraz magazynujące i uwalniające kontenera. Wewnątrz elektrody znajduje się materiał o potencjale redoks, którego ilość może być regulowana, tak aby w optymalnych warunkach

został przeprowadzony proces elektrochemiczny. Układ pełni zadanie kontrolowanego elektrochemicznie przełącznika, który otwiera i zamyka otwór kapsuły. Kontener może zostać potencjalnie wykorzystany, jako bateria ładowana chemicznie oraz jako ogniwo paliwowe. Dodatkowo, przeprowadzone badania ukazały, że zastosowany do procesu układ może być ponownie załadowany tym samym lub innym materiałem charakteryzującym się potencjałem redoks [63].

Kontenery, które charakteryzują się rozbudowaną strukturą, w porównaniu do klasycznych układów, mają więcej wyeksponowanych miejsc aktywnych, dlatego można je zastosować w reakcjach elektrokatalitycznych. Kontenery stosuje się, jako elektrokatalizatory w reakcji redukcji tlenowej w ogniwach paliwowych oraz bateriach metaliczno-powietrznych [46]. Zaproponowano wykorzystanie kapsuł, jako reaktorów, które posłużyły do syntezy flawonoidów o właściwościach leczniczych. Zastosowanie kontenerów do produkcji omawianych związków zwiększyło aktywność katalizatora, co umożliwiło na przeprowadzenie reakcji w temperaturze pokojowej [64]. Układy mogą być efektywnymi fotokatalizatorami, które można utworzyć z nanocząstek, umożliwiających lepszą separację ładunków, dodatkowo skracając czas tworzenia się par elektron-dziura [4, 65].

Układy znajdują także zastosowanie w biotechnologii, gdzie służą jako nośniki do immobilizacji enzymów. Naukowcy z Uniwersytetu w Lanzhou zaprezentowali układy, które są wrażliwe na temperaturę oraz działanie pola magnetycznego. Podczas doświadczenia unieruchomili oni lipazę w kontenerze. Kontenery z unieruchomioną substancją charakteryzowały się bardzo dobrą stabilnością termiczną oraz możliwością ponownego użycia zimmobilizowanego białka, w porównaniu do wolnego enzymu. Dodatkowo, ukazano że adsorpcja i uwolnienie lipazy z układy może być kontrolowane przez temperaturę środowiska oraz występowanie sił magnetycznych [12].

Omawiane kapsuły można zastosować w ochronie środowiska, jako adsorbenty organicznych i reaktywnych barwników, chlorofenoli, a także toksycznych zanieczyszczeń z wody. Stwierdzono, że zastosowanie kontenerów w ochronie środowiska znacząco zwiększa szybkość oczyszczania wody. Efektywność układu zależy od poprawnego doboru materiałów, tak aby utworzyć jak najbardziej pożądaną kapsułę [21, 66]. Zastosowanie układów może wspomóc odnowę środowiska i kontrolę zanieczyszczeń. Dodatkowo, zastosowanie nanomateriałów, charakteryzujących się zwiększonymi magnetycznymi, elektrycznymi oraz optycznymi właściwościami, do budowy kapsuły, może w przyszłości zastąpić obecnie używane materiały na te bardziej przyjazne środowisku. Ponadto, lepsze właściwości fizykochemiczne

nanomateriałów umożliwią zredukowanie ilości obecnie używanych materiałów do przeprowadzenia procesu z taką samą wydajnością [21]. Kontenery utworzone z Fe_3O_4 są uważane za efektywne układy, które mogą zostać wykorzystane do adsorbowania zanieczyszczeń ze środowiska wodnego, a następnie usunięte z medium za pomocą separacji magnetycznej. Ponadto, tlenek żelaza(III) jest substancją nietoksyczną, o rozwiniętej powierzchni właściwej, małych cząstkach i wysokiej sprawności adsorpcyjnej. Liu wraz z zespołem, przeprowadzili badania, w których zsyntetyzowali kapsuły na bazie tlenku żelaza(III), które zostały wykorzystane do usuwania C.I. 50040 Neutral Red ze środowiska wodnego. Stwierdzono, że przy pH 5,5-6 układu w stosunkowo krótkim czasie (ok. 60 min) następuje maksymalne zaadsorbowanie barwnika z układu. Dodatkowo, w porównaniu z innymi materiałami Fe_3O_4 można łatwo „przemieszczać” w zadeklarowanym środowisku przy pomocy zewnętrznego pola magnetycznego [67].

Struktura porowata budująca kapsułę umożliwia szybką reakcję oraz wysoką czułość. Opisane cechy są niezbędne podczas rozpoznawania toksycznych, wybuchowych i niebezpiecznych gazów. Szczególnie ważne jest szybkie wykrywanie po eksplozji śladowych stężeń takich gazów, w celu zapobiegania kataklizmom [68].

6. Kontenery utworzone z naturalnych materiałów

W ostatnich latach nastąpił znaczny wzrost zainteresowania materiałami pochodzenia naturalnego, w celu zastąpienia syntetycznych, często szkodliwych dla środowiska czy toksycznych substancji w wielu dziedzinach nauki i przemysłu. Prowadzone są intensywne badania umożliwiające wykorzystanie naturalnych surowców do produkcji użytecznych układów i związków. Szczególną popularnością cieszą się związki, które są tanie, stabilne chemicznie oraz biodegradowalne. Dodatkowo, prężny rozwój technologii przyczynił się do powstania wielu odpadów, które mogą być zagrożeniem dla środowiska, dlatego ważne jest, aby je efektywnie zagospodarować. Kapsuły o pustym wnętrzu, składające się z polimerów, metali i ceramiki, syntetyzowane poprzez zastosowanie wielu chemicznych i fizykochemicznych metod, znajdują wiele potencjalnych zastosowań [69]. Dlatego ostatnio naukowcy poszukują naturalnych, znanych materiałów, które można wykorzystać w nowatorski sposób do produkcji kontenerów, tak aby jeszcze bardziej zwiększyć ich aplikacyjne możliwości.

6.1. Kontenery z krzemionki

Krzemionka charakteryzuje się chemiczną stabilnością, rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz dobrą zdolnością do upakowania, ze względu na liczną obecność porów o dużej objętości [70, 71]. Dodatkowo, na jej powierzchni występuje wiele grup hydroksylowych. SiO_2 może być modyfikowany na wiele sposobów, w zależności od potencjalnego zastosowania. Krzemionka reaguje jedynie ze stężonymi wodnymi roztworami NaOH i KOH w wysokiej temperaturze, a także, ze stopionymi Na_2CO_3 oraz K_2CO_3 [71]. Dytlenek krzemu jest biokompatybilny oraz stabilny biochemicznie, dlatego często jest używany, jako powłoka ochronna substancji leczniczych [72].

Odkrycie mezoporowatej krzemionki umożliwiło zastosowanie jej w katalizie, separacji oraz nanotechnologii. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie tym materiałem, dzięki łatwej możliwości dostosowania jego kształtu (np.: cienkie folie, bloczki, spirale oraz struktury zawierające pustą wewnętrzną przestrzeń) do wybranego procesu [73].

Spośród szeregu różnych nieorganicznych nanomateriałów, układy z krzemionki o pustym wnętrzu, wzbudziły duże zainteresowanie ze względu na doskonałe połączenie przestrzennej struktury układu z unikatową charakterystyką tego nieorganicznego produktu. Utworzone kontenery cechują się małą gęstością, rozwiniętą powierzchnią właściwą, dobrą biokompatybilnością oraz dużą pustą wewnętrzną przestrzenią, co umożliwia zastosowanie ich w katalizie, usuwaniu odpadów oraz kontrolowanemu wypuszczaniu substancji o oczekiwanych właściwościach [31].

Struktury porowate z pustą wewnętrzną przestrzenią charakteryzują się bardziej efektywną dyfuzją i transportem masy, w porównaniu z litymi materiałami zastosowanymi w tym samym celu. Dodatkowo, porowate kontenery otrzymane na bazie krzemionki mogą zostać wypełnione przez organiczne cząsteczki, polimery, a nawet materiały półprzewodnikowe [74]. Czynniki zewnętrzne, takie jak temperatura i pH środowiska nie mają wpływu na strukturę krzemionki, dlatego można ją zastosować jako materiał budujący kapsuły, który chroni cząsteczki w nim umieszczone [75].

Kontenery zbudowane z krzemionki są stosowane jako nośniki leków. Przeprowadzone badania ukazały, że rozpuszczony w n-heksanie ibuprofen z łatwością absorbuje się do struktury porowatej układu, a następnie ulega powolnemu uwolnieniu w modelowym roztworze płynu ustrojowego [74]. Dodatkowo, zaobserwowano silne połączenie pomiędzy silanowymi grupami budującymi kontener a kwasami karboksylowymi znajdującymi się w ibuprofenie. Ponadto, ilość uwalnianego leku można bezpośrednio

kontrolować poprzez modyfikację zależności pomiędzy substancją a porowatą matrycą kontenera [74].

Dodatkowo, kontenery z krzemionki mogą zostać potencjalnie wykorzystane w medycynie w bioobrazowaniu, pozytonowej tomografii emisyjnej (PET) oraz we wczesnej diagnostyce chorób, także nowotworów, charakteryzując się małą inwazyjnością wobec tkanek [76].

Nanokontenery z krzemionki znajdują szerokie zastosowanie w elektrochemii. Zea wraz ze współpracownikami stworzyli kontenery z krzemionki, które zostały wypełnione przyjaznym dla środowiska inhibitorem korozji. Układ został zabezpieczony przez dodatkowo naładowany polielektrolit. Zastosowano tego rodzaju substancję, tak aby znajdujący się w kontenerze środek antykorozyjny został uwolniony podczas zmiany pH środowiska. Podczas badań stwierdzono, że powłoki ochronne zawierające wypełnione kontenery charakteryzują się lepszymi właściwościami antykorozyjnymi, w porównaniu do czystego materiału [77]. Zaprezentowano wrażliwe na pH kontenery wypełnione inhibitorem, które dodano do „samonaprawiających się” (ang. – *self-healing*) powłok przeciwkorozyjnych. Efektywność otrzymanego układu zależy od: zdolności absorpcji i uwalniania z kontenera, zapobiegania przedwczesnemu wyciekaniu substancji, kompatybilności kontenerów z matrycą powłoki oraz ceny i prostoty procesu. Podczas przeprowadzonych badań stwierdzono, że dodanie kontenerów do powłoki przeciwkorozyjnej jest powstrzymane dzięki uwolnieniu inhibitora przez układ w czasie lokalnych zmian pH spowodowanych korozją [78, 79].

Kontenery z krzemionki zastosowano również jako układy usuwające zatory powstałe z oleju ciężkiego i asfaltu, w celu wydobycia pozostałości ropy naftowej z pomiędzy głazów sedymentacyjnych a następnie wyodrębnienia naturalnych węglowodorów. Kontenery z krzemionki wypełniono toluenem oraz heksanem. Stwierdzono, że układy zawierające heksan charakteryzowały się dużymi cząsteczkami o grubym i twardym szkielecie zbudowanym z krzemionki. Natomiast układy wypełnione toluenem były cząsteczkami o małym kształcie, z kruchym i łamliwym szkieletem krzemionkowym. Przeprowadzone badania ukazały, że delikatne układy wypełnione toluenem wykazują większą zdolność do usuwania powstałych zatorów z oleju, a tym samym do odzyskania naturalnych węglowodorów [80].

Z krzemionki otrzymano również kontenery, w które wszczepiono mikrosensory, w celu otrzymania pustych układów, wykorzystanych do wykrywania, adsorpcji i usuwania jonów Hg^{2+} . Podczas badań stwierdzono, że otrzymane układy nie tylko wykrywały obecność jonów Hg^{2+} w roztworach

wodnych, ale także umożliwiały na odseparowanie ich ze środowiska z dużą wydajnością. Badanie przeprowadzono w zakresie pH 3-8 i stwierdzono, że zdolność porowatego układu do adsorpcji nie była zależna od wartości tego parametru. Dodatkowo, kolor roztworu, do którego dodano otrzymane czujniki uległ zmianie z czerwonego na żółty. Otrzymane wyniki, potwierdziły, że uzyskane puste czujniki mogą w przyszłości zostać wykorzystane, jako układy wspomagające usuwanie jonów metali ciężkich ze środowiska [81].

Ciekawym zastosowaniem krzemionkowych kontenerów jest użycie ich jako środków bakteriobójczych. Porównano dwie metody dodania prekursora srebra (AgNO_3) do kontenerów. W pierwszej metodzie bezpośrednio zmieszano zawieszinę kapsuł z azotanem(V) srebra, natomiast w drugiej do mieszaniny materiału i AgNO_3 dodano jeszcze amoniak, jako katalizator oraz zastosowano ultradźwięki. Drugi sposób otrzymywania układów okazał się bardziej efektywny i umożliwił redukcję czasu przygotowania z kilku godzin do kilku minut. Test bakteriobójczy przeprowadzono na bakterii *Escherichia coli* i stwierdzono, że mniejsze cząsteczki krzemionki szybciej uwalniają jony Ag^+ , w porównaniu do większych układów, dlatego mniejsze kapsuły wykazują lepsze działanie antybakteryjne w krótszym czasie [82, 83].

6.2. Kontenery z ligniny

Interesującym materiałem stosowanym do utworzenia kontenerów jest lignina. Charakteryzuje się ona m.in. właściwościami antybakteryjnymi oraz barierowymi wspomagającymi ochronę przed promieniowaniem UV [84]. Omawiany biopolimer jest substancją nietoksyczną oraz biodegradowalną [85]. Dodatkowo, stwierdzono, że nie działa ona drażniąco na skórę oraz oczy. W strukturze ligniny obecnych jest wiele grup funkcyjnych [86], dlatego można ją zastosować, jako adsorbent szkodliwych substancji oraz w elektrochemii [87-90]. Ponadto, biopolimer ten jest głównym produktem ubocznym podczas produkcji papieru i w ostatnich latach zaczął być stosowany jako nowy, niedrogi materiał, który znajduje zastosowanie podczas rozwoju funkcjonalnych produktów i procesów m.in. nowatorskich materiałów hybrydowych krzemionka-lignina [91-93].

Możliwość produkowania kontenerów z materiału, który jest antyoksydantem i absorbuje promieniowanie UV umożliwia zastosowanie układu w technologii żywności oraz kosmetykach. Podczas jednych z pierwszych badań do otrzymania kapsuł z biopolimeru użyto ligniny krafta, która w porównaniu do naturalnej, rodzimej ligniny zawiera więcej fenolowych grup hydroksylowych

oraz częściowo rozpuszcza się w środowisku zasadowym. Kontenery otrzymano przy zastosowaniu fal ultradźwiękowych, w celu zemulgowania fazy olejistej w wodnym roztworze ligniny oraz usieciowania grup funkcyjnych ligniny na powierzchni międzyfazowej woda/olej. Dodatkowo, dodano czynnik sieciujący w celu poprawienia stabilności biopolimerowego szkieletu kontenera. Otrzymane kapsuły przetestowano, aby określić możliwość ich zastosowania do przechowywania oraz przenoszenia hydrofobowych cząsteczek. W tym celu do wnętrza układu dodano substancję fluoroscencyjną. Po zawieszeniu otrzymanych kontenerów w wodzie nie zaobserwowano uwolnienia barwnika z kapsuły, natomiast ich umieszczenie w roztworze surfaktantu spowodowało natychmiastowe uwolnienie fluoroscencyjnej substancji. Prawdopodobnie jest to spowodowane osłabieniem wzajemnych, hydrofobowych relacji pomiędzy grupami ligniny oraz większym podobieństwem cząsteczki do nowego medium, w którym zostały zdyspergowane. Kontenery wypełnione olejkami eterycznymi mogą być zastosowane, jako kosmetyki, których warstwa olejowa zostanie uwolniona podczas kontaktu ze skórą [15].

Wstępne badania ukazały, że rodzaj zastosowanych nanokontenerów na bazie ligniny zależy od sposobu modyfikacji jej struktury. Nanokapsuła na bazie omawianego biopolimeru zaktywowanego związkami o długich łańcuchach węglowodorowych efektywnie zamyka barwniki cyjaninowe, zmniejsza możliwości agregacji oraz zwiększa przejście optyczne. Natomiast, kontenery otrzymane na podstawie biopolimeru zmodyfikowanego krótkołańcuchowymi kwasami karboksylowymi umożliwiają zastosowanie ich jako składowych związków stymulujących tkanki nerwowe [16].

Yiamsawas wraz ze współpracownikami stworzyli nanokapsuły z rdzeniem ciekłym, na bazie ligniny. W celu przygotowania układu wykorzystano proces poliaddycji ligniny rozpuszczalnej w wodzie na powierzchni nanokropki wody za pomocą odwróconej mikroemulsji. Otrzymane nanokontenery na bazie ligniny charakteryzowały się średnicą 150-200 nm i były stabilne w środowisku organicznym oraz wodnym przez wiele tygodni. Dodatkowo, przeprowadzono enzymatyczną degradację biopolimerowych kapsuł. Stwierdzono, że układy ulegają długiemu rozkładowi, co umożliwia uzyskanie długoterminowego uwolnienia zadanych substancji w określonym środowisku [94].

Bardzo interesujące wyniki otrzymali naukowcy z Uniwersytetu w Pekinie, którzy otrzymali nanokontenery z ligniny charakteryzujące się jedną dziurą w ścianie struktury. Kontenery utworzono poprzez rozpuszczenie ligniny w roztworze THF, do którego następnie wkroplono wodę dejonizowaną. Podczas badań stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia ligniny, średnica

oraz grubość otoczki układu ulegają zwiększeniu, natomiast średnica dziury w ścianie struktury, powierzchnia właściwa oraz objętość porów układu ulegają zmniejszeniu. Zwiększona prędkość mieszania powoduje zmniejszenie się średnicy otrzymywanych cząstek. Nie zauważono, zmiany wielkości średnicy struktury po dwóch tygodniach od rozpoczęcia badania. Dodatkowo, cząsteczki były stabilne przy wartości pH od 3,5-12. Otrzymanie nanosfer z pojedynczą dziurą w otoczce umożliwi ich potencjalne wykorzystanie w procesach biorafineryjnych [95].

Nowa, przyjazna dla środowiska metoda otrzymywania nanokapsuł na bazie ligniny została przedstawiona przez zespół Zhenga. Naukowcy rozpuścili ligninę w etanolu, a następnie wkroplili określoną ilość wody destylowanej, przy ciągłym mieszaniu roztworu. Do usunięcia rozpuszczalnika użyto pompy próżniowej, a uzyskany osad wysuszono. Otrzymane w ten sposób kapsuły charakteryzują się wieloma zaletami m.in.: łatwością w przygotowaniu, niskimi kosztami produkcji oraz znakomitą biodegradowalnością [64].

Zhong wraz ze współpracownikami, zaproponował metodę, w której zastosował lignosulfonian sodu jako materiału do otrzymania nanokontenerów. Podczas procesu użyto wodnych roztworów lignosulfonianu, do których przy ciągłym mieszaniu dodano etanolu. Kiedy koncentracja alkoholu wynosiła ok. 63% objętości rozpoczął się proces emulsyfikacji i utworzenia nanokontenerów. Utworzone cząsteczki miały 200 nm średnicy, jednak po kilku dniach, pod wpływem odpychania elektrostatycznego, ich średnica wzrosła do 240 nm i struktury stały się puste w środku. Dodatkowo, stwierdzono, że grubość otoczki kontenera może być regulowana poprzez dodanie różnych stężeń roztworów NaCl do początkowego roztworu ligniny [96].

Bardzo ciekawym badaniem było utworzenie nanokontenera na bazie ligniny, który był wrażliwy na zmiany pH, w celu zastosowania go, jako urządzenia do kontrolowanego wypuszczania do środowiska hydrofobowych cząsteczek [97].

Utworzenie konteneru na bazie nietoksycznego materiału umożliwia jego potencjalne zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Dodatkowo, porównując zastosowania biopolimeru oraz kapsuł można zauważyć wiele podobieństw np. są wykorzystywane, jako elektrody, baterie oraz adsorbenty zanieczyszczeń organicznych i metali szkodliwych dla środowiska [93, 98-100].

7. Podsumowanie

Mikro- i nanokontenery są nowatorskimi układami, które charakteryzują się wieloma zaletami. Otrzymane układy mają mały rozmiar, a ich kształt można

łatwo projektować. Cechują się chemiczną i mechaniczną stabilnością oraz dobrą pojemnością opakowania. Dodatkowo, ze względu na swoje wymiary, są proste w transporcie i docierają do miejsc, do których większe struktury nie mogą. Unikalna budowa omawianych kapsuł umożliwia wykorzystanie ich jako systemów do selektywnego dostarczania leków, adsorbentów jonów metali szkodliwych dla środowiska, a także doskonałych sensorów/biosensorów wykrywających szkodliwe substancje. Wzrost zainteresowania zastosowaniem kontenerów w medycynie przyczynił się do poszukiwania kapsuł, które będą zbudowane z materiałów przyjaznych dla organizmów żywych i środowiska. Doskonałym materiałem do utworzenia mikro- i nanokontenerów jest krzemionka. Charakteryzuje się ona dobrą stabilnością chemiczną, a na jej powierzchni występuje wiele hydroksylowych grup funkcyjnych. Dodatkowo, zastosowanie do produkcji kontenerów naturalnych materiałów takich jak lignina jest atrakcyjnym i proekologicznym rozwiązaniem, gdyż powstający jako odpad podczas produkcji papieru biopolimer, można efektywnie zagospodarować. Optymistyczne wyniki badań, które zostały zaprezentowane przez wielu naukowców ukazują szerokie możliwości wykorzystania mikro- i nanokontenerów w medycynie oraz przemyśle chemicznym. Można przypuszczać, że w niedalekiej przyszłości nastąpi dalszy rozwój prac badawczych wykorzystujących kontenery w kolejnych, nowych dziedzinach nauki i przemysłu.

Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego Politechniki Poznańskiej nr 03/32/DSPB/0806.

Literatura

1. Augustin C., Hungerbach W., History and production of hollow spheres, Springer, Berlin, Heidelberg, 2009, pp. 5–30.
2. Sasidharan M., Liu D., Gunawardhana N., Yoshio M., Nakashima K., Synthesis, characterization and application for lithium-ion rechargeable batteries of hollow silica nanospheres, Journal of Materials Chemistry, 36 (2011) 13881–13888.
3. Zhao X., Meng G., Han F., Li X., Chen B., Xu Q., Zhu X., Chu Z., Kong M., Huang Q., Nanocontainers made of various materials with tunable shape and size, Scientific Reporter, 3 (2013) 1–6.

4. Wang X., Feng J., Bai Y., Zhang Q., Yin Y., Synthesis, properties, and applications of hollow micro-/nanostructures, *Chemical Reviews*, 116 (2016) 10983–11060.
5. Sheng L., Chen H., Fu W., Li Z., Janus silica hollow spheres prepared via interfacial biosilicification, *Langmuir*, 31 (2015) 11964–11970.
6. Wang D., Wang J., Hu Y., Low-cost synthesis of hollow mesoporous silica spheres and its application in the removal of aromatic volatiles, *Materials Letters*, 208 (2017) 50–53.
7. Skalickova S., Loffelmann M., Gargulak M., Kepinska M., Docekalova M., Uhlirva D., Stankova M., Fernandez C., Milnerowicz H., Ruttkay-Nedecky B., Kizek R., Zinc-modified nanotransporter of doxorubicin for targeted prostate cancer delivery, *Nanomaterials*, 7 (2017) 435–458.
8. Guan B.Y., Yu L., Li J., Lou X.W.D., A universal cooperative assembly-directed method for coating of mesoporous TiO₂ nanoshells with enhanced lithium storage properties, *Science Advances*, 2 (2016) e1501554.
9. Chen G., Xie Y., Peltier R., Lei H., Wang P., Chen J., Hu Y., Wang F., Yao X., Sun H., Peptide-decorated gold nanoparticles as functional nano-capping agent of mesoporous silica container for targeting drug delivery, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 11204–11209.
10. Caldas C.M., Calheiros L.F., Soares B.G., Silica–polyaniline hybrid materials prepared by inverse emulsion polymerization for epoxy-based anticorrosive coating, *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (2017) 1–9.
11. Wei H., Wang Y., Guo J., Shen N.Z., Jiang D., Zhang X., Yan X., Zhu J., Wang Q., Shao L., Lin H., Wei S., Guo Z., Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 469–480.
12. Wang J., Zhao G., Wang X., Peng X., Li Y., Synthesis of magnetic thermosensitive microcontainers for enzyme immobilization, *Journal of Nanoparticle Research*, 17 (2015) 1–11.
13. Xu S., Lu H., Zheng X., Chen L., Stimuli-responsive molecularly imprinted polymers: Versatile functional materials, *Journal of Materials Chemistry C*, 1 (2013) 4406–4422.
14. Kolesnikova T.A., Gorin D.A., Fernandes P., Kessel S., Khomutov G.B., Fery A., Shchukin D.G., Möhwald H., Nanocomposite microcontainers

- with high ultrasound sensitivity, *Advanced Functional Materials*, 20 (2010) 1189–1195.
15. Tortora M., Cavalieri F., Mosesso P., Ciaffardini F., Melone F., Crestini C., Ultrasound driven assembly of lignin into microcapsules for storage and delivery of hydrophobic molecules, *Biomacromolecules*, 15 (2014) 1634–1643.
 16. Mirzaei A., Kim J.H., Kim H.W., Kim S.S., How shell thickness can affect the gas sensing properties of nanostructured materials: Survey of literature, *Sensors Actuators B: Chemicals*, 258 (2018) 270–294.
 17. Shan G., Surampalli R.Y., Tyagi R.D., Zhang T.C., Nanomaterials for environmental burden reduction, waste treatment, and nonpoint source pollution control: A review, *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 3 (2009) 249–264.
 18. Cauley A.N., Wilson J.N., Functionalized lignin biomaterials for enhancing optical properties and cellular interactions of dyes, *Biomaterials Science*, 5 (2017) 2114–2121.
 19. Nguyen C.C., Vu N.N., Do T.-O., Recent advances in the development of sunlight-driven hollow structure photocatalysts and their applications, *Journal of Material Chemistry A*, 3 (2015) 18345–18359.
 20. Skirtach A.G., De Geest B.G., Mamedov A., Antipov A.A., Kotov N.A., Sukhorukov G.B., Ultrasound stimulated release and catalysis using polyelectrolyte multilayer capsules, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007) 1050–1054.
 21. Xia L., Zhao H., Liu G., Hu X., Liu Y., Li J., Yang D., Wang X., Degradation of dyes using hollow copper microspheres as catalyst, *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 384 (2011) 358–362.
 22. Bédard M.F., Munoz-Javie A., Mueller R., del Pino P., Fery A., Parak W. J., Skirtach A.G., Sukhorukov G.B., On the mechanical stability of polymeric microcontainers functionalized with nanoparticles, *Soft Matter*, 5 (2009) 148–155.
 23. Yu L., Yu X.Y., Lou X.W.D., The design and synthesis of hollow micro-/nanostructures: Present and future trends, *Advanced Materials* (2018) 1800939.
 24. de los Santos Valladares L., Leon Felix L., Espinoza Suarez S.M., Bustamante Dominguez A.G., Mitrelias T., Holmes S., Moreno N.O., Albino Aguiar J., Barnes C.H.W., Preparation and crystallization

- of hollow α -Fe₂O₃ microspheres following the gas-bubble template method, *Materials Chemistry and Physics*, 169 (2016) 21–27.
25. Hu J., Chen M., Fang X., Wu L., Fabrication and application of inorganic hollow spheres, *Chemical Society Reviews*, 40 (2011) 5472–5491.
 26. Lou X.W.D., Archer L.A., Yang Z., Hollow micro-/nanostructures: Synthesis and applications, *Advanced Materials*, 20 (2008) 3987–4019.
 27. Koo H.Y., Chang S.T., Choi W.S., Park J.H., Kim D.Y., Velev O.D., Emulsion-based synthesis of reversibly swellable, magnetic nanoparticle-embedded polymer microcapsules, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 3308–3313.
 28. Zhang Q., Wei F., *Advanced Hierarchical Nanostructured Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Berlin, 2014.
 29. Ao Z., Yang Z., Wang J.F., Zhang G.Z., Ngai T., Emulsion-templated liquid core-polymer shell microcapsule formation, *Langmuir*, 25 (2009) 2572–2574.
 30. Omi S., Ma G.-H., Nagai M., Membrane emulsification a versatile tool for the synthesis of polymeric microspheres, *Macromoleculal Symposia*, 151 (2000) 319–330.
 31. Bao Y., Wang T., Kang Q., Shi C., Ma J., Micelle-template synthesis of hollow silica spheres for improving water vapor permeability of waterborne polyurethane membrane, *Scientific Reports*, 7 (2017) 46638.
 32. Wang B., Chen J.S., Wu H.B., Wang Z., Lou X.W., Quasiemulsion-templated formation of α -Fe₂O₃ hollow spheres with enhanced lithium storage properties, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 17146–17148.
 33. Xu H., Wang W., Template synthesis of multishelled Cu₂O hollow spheres with a single-crystalline shell wall, *Angewandte Chemie*, 46 (2007) 1489–492.
 34. Zhao Q., Gao Y., Bai X., Wu C., Xie Y., Facile synthesis of SnO₂ hollow nanospheres and applications in gas sensors and electrocatalysts, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 8 (2006) 1643–1648.
 35. Fan X., Zhang Z., Li G., Rowson N.A., Attachment of solid particles to air bubbles in surfactant-free aqueous solutions, *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 2639–2645.

36. Han Y.S., Hadiko G., Fuji M., Takahashi M., A novel approach to synthesize hollow calcium carbonate particles, *Chemistry Letters*, 34 (2005) 152–153.
37. Rana R.K., Mastai Y., Gedanken A., Acoustic cavitation leading to the morphosynthesis of mesoporous silica vesicles, *Advanced Materials*, 14 (2002) 1414–1418.
38. Lv R., Yang G., Dai Y., Gai S., He F., Yang P., Self-produced bubble-template synthesis of $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Yb/Er}@\text{Au}$ hollow spheres with markedly enhanced luminescence and release properties, *CrystEngComm*, 16 (2014) 9612–9621.
39. Zhang Q., Wang W., Goebel J., Yin Y., Self-templated synthesis of hollow nanostructures, *Nano Today*, 4 (2009) 494–507.
40. Fang X.L., Zhao X.J., Fang W.J., Chen C., Zheng N.F., Self-templating synthesis of hollow mesoporous silica and their applications in catalysis and drug delivery, *Nanoscale*, 5 (2013) 2205–2218.
41. Wang Z., Wang Z., Wu H., Lou X.W., Mesoporous single-crystal $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ hollow structures with multilevel interiors, *Scientific Reports*, 3 (2013) 1391.
42. Hu Y.X., Zhang Q., Goebel J., Zhang T.R., Yin Y.D., Control over the permeation of silica nanoshells by surface-protected etching with water, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 11836–11842.
43. Yang H.G., Zeng H.C., Preparation of hollow anatase TiO_2 nanospheres via ostwald ripening, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 3492–3495.
44. Wang W., Dahl M., Yin Y., Hollow nanocrystals through the nanoscale kirkendall effect, *Chemistry of Materials*, 25 (2013) 1179–1189.
45. Moon G.D., Ko S., Min Y., Zeng J., Xia Y., Jeong U., Chemical transformations of nanostructured materials, *Nano Today*, 6 (2011) 186–203.
46. Yu L., Wu H.B., Lou X.W.D., Self-templated formation of hollow structures for electrochemical energy applications, *Accounts of Chemical Research*, 50 (2017) 293–301.
47. Caruso F., Caruso R.A., Möhwald H., Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating, *Science*, 282 (1998) 1111–1114.

48. Scoville B.C., Cole R., Hogg J., Farooque O., Russell A., Carbon Nanotubes, University of Washington, Washington, 1991.
49. Shi L., Sheng L., Yu L., An K., Ando Y., Zhao X., Ultra-thin double-walled carbon nanotubes: A novel nanocontainer for preparing atomic wires, *Nano Research*, 4 (2011) 759–766.
50. Chen G., Qiu H., Filling double-walled carbon nanotubes with AgCl nanowires, *Scripta Materialia*, 58 (2008) 457–460.
51. Dong Z., Lai X., Halpert J.E., Yang N., Yi N., Zhai J., Wang D., Tang Z., Jiang L., Accurate control of multishelled ZnO hollow microspheres for dye-sensitized solar cells with high efficiency, *Advanced Materials*, 24 (2012) 1046–1049.
52. Wang J., Tang H., Wang H., Yu R., Wang., Multi-shelled hollow micro-/nanostructures: promising platforms for lithium-ion batteries, *Materials Chemistry Frontiers*, 3 (2017) 414–430.
53. Wang B.X., Wu X-L., Guo Y-G., Zhong Y., Cao X., Ma Y., Yao J., Synthesis and lithium storage properties of Co₃O₄ nanosheet-assembled multishelled hollow spheres, *Advanced Functional Materials*, 20 (2010) 1680–1686.
54. Benito S.M., Sauer M., Meier W., Nanocontainers, *Nanoscience and Nanotechnology*, 6 (2004) 301–320.
55. Kim K.T., Meeuwissen S., Nolte R.J.M., van Hest J.C.M., Smart nanocontainers and nanoreactors, *Nanoscale*, 2 (2010) 844–858.
56. Sękowski S., Miłowska K., Gabryelak T., Dendrimers in biomedical sciences and nanotechnology, *Postępy higieny i medycyny doświadczalnej*, 62 (2018) 725–733.
57. Azagarsamy M.A., Sakkalingam P., Thayumanavan S., Enzyme-triggered disassembly of dendrimer-based amphiphilic nanocontainers, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2010) 14184–14185.
58. Ding J., Liu G., Water-soluble hollow nanospheres as potential drug carriers, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 6107–6113.
59. Andres C.M., Larraza I., Corrales T., Kotov N.A., Nanocomposite microcontainers, *Advanced Materials*, 24 (2012) 4597–4600.
60. Nielsen L.H., Melero A., Keller S.S., Jacobsen J., Garrigues T., Rades T., Müllertz A., Boisen A., Polymeric microcontainers improve oral bioavailability of furosemide, *International Journal of Pharmaceutics*, 504 (2016) 98–109.

61. Chirra H.D., Shao L., Ciaccio N., Fox C.B., Wade J.M., Ma A., Desai T.A., Planar microdevices for enhanced in vivo retention and oral bioavailability of poorly permeable drugs, *Advanced Healthcare Materials*, 3 (2014) 1648–1654.
62. Efthimiadou E.K., Tapeinos C., Tziveleka L.A., Boukos N., Kordas G., PH – and thermo-responsive microcontainers as potential drug delivery systems: Morphological characteristic, release and cytotoxicity studies, *Materials Science and Engineering: C*, 37 (2014) 271–277.
63. Shchukin D.G., Köhler K., Möhwald H., Microcontainers with electrochemically reversible permeability, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 4560–4561.
64. Lestini E., Blackman L.D., Zammit C.M., Chen T., Williams R.J., Inam M., Couturaud B., O'Reilly R.K., Palladium-polymer nanoreactors for the aqueous asymmetric synthesis of therapeutic flavonoids, *Polymer Chemistry*, 1 (2018) 820–823.
65. Hou Y., Li X., Zhao Q., Quan X., Chen G., Electrochemically assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by ZnFe₂O₄-modified TiO₂ nanotube array electrode under visible light irradiation, *Environmental Science & Technology*, 44 (2010) 5098–5103.
66. Wang B., Wu H., Yu L., Xu R., Lim T.T., Lou X.W., Template-free formation of uniform urchin-like α -FeOOH hollow spheres with superior capability for water treatment, *Advanced Materials*, 24 (2012) 1111–1116.
67. Iram M., Guo C., Guan Y., Ishfaq A., Liu H., Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres, *Journal of Hazardous Materials*, 181 (2010) 1039–1050.
68. Lee J-H., Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 140 (2009) 319–336.
69. Caruso F., Hollow capsule processing through colloidal templating and self-assembly, *Chemistry – A European Journal*, 6 (2000) 413–419.
70. Gao Q., Li H.T., Ling Y., Han B., Xia K.S., Zhou C.G., Synthesis of MnSiO₃ decorated hollow mesoporous silica spheres and its promising application in environmental remediation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 241 (2017) 409–417.
71. Snoussi Y., Bastide S., Abderrabba M., Chehimi M.M., Sonochemical synthesis of Fe₃O₄@NH₂-mesoporous silica@polypyrrole/Pd: A core/

- double shell nanocomposite for catalytic applications, *Ultrasonics Sonochemistry*, 41 (2018) 551–561.
72. Janetanakit W., Wang L., Santacruz-Gomez K., Landon P.B., Sud P.L., Patel N., Jang G., Jain M., Yepremyan A., Kazmi S.A., Ban D.K., Zhang F., Lal R., Gold-embedded hollow silica nanogolf balls for imaging and photothermal therapy, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (2017) 27533–27543.
 73. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonawicz M.E., Kresge C.T., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *Journal of the American Chemical Society*, 114 (1992) 10834–10843.
 74. Venkatathri N., *Hollow nano silica: Synthesis, characterization and applications*, InTech, Rijeka, 2012.
 75. Alvarez-Lorenzo C., Concheiro A., *Smart Materials for Drug delivery*, RSC Publishing, Cambridge, 2013.
 76. Saroj S., Rajput S.J., Composite smart mesoporous silica nanoparticles as promising therapeutic and diagnostic candidates: Recent trends and applications, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 44 (2018) 349–365.
 77. Zea C., Barranco-García R., Alcántara J., Chico B., Morcillo M., de la Fuente D., Hollow mesoporous silica nanoparticles loaded with phosphomolybdate as smart anticorrosive pigment, *Journal of Coatings Technology and Research*, 14 (2017) 869–878.
 78. Zheng Z., Schenderlein M., Huang X., Brownbill N.J., Blanc F., Shchukin D., Influence of functionalization of nanocontainers on self-healing anticorrosive coatings, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015) 22756–22766.
 79. Shchukina E., Shchukin D., Grigoriev D., Halloysites and mesoporous silica as inhibitor nanocontainers for feedback active powder coatings, *Progress in Organic Coatings*, 123 (2018) 384–389.
 80. Hao L., Chen I-C., Oh J. K., Yegin C., Nagabandi N., Talari J.V., Zhang L., Akbulut M., Jiang B., Solid-shelled microspheres loaded with solvent as diluents for extracting blockages by heavy-oil and asphaltene precipitates, *Fuel*, 234 (2018) 656–663.
 81. Cheng X., Li J., Li X., Zhang D., Zhang H., Zhang A., Huang H., Lian J., A highly sensitive sensor based on hollow particles for the detection,

- adsorption and removal of Hg^{2+} ions, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 24102–24108.
82. Ge H., Zhang J., Yuan Y., Liu J., Liu R., Liu X., Preparation of organic–inorganic hybrid silica nanoparticles with contact antibacterial properties and their application in UV-curable coatings, *Progress in Organic Coatings*, 106 (2017) 20–26.
 83. He H., Wang J., Gao Q., Chang M., Ren Z., Zhang X., Li X., Weng W., Han G., Ag-silica composite nanotube with controlled wall structures for biomedical applications, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 111 (2013) 693–698.
 84. Vinardell M.P., Ugartondo V., Mitjans M., Potential applications of antioxidant lignins from different sources, *Industrial Crops and Products*, 27 (2008) 220–223.
 85. Pucciariello R., Villani V., Bonini C., D’Auria M., Vetere T., Physical properties of straw lignin-based polymer blends, *Polymer*, 45 (2004) 4159–4169.
 86. Notley S.M., Norgren M., *Lignin: Functional biomaterial with potential in surface chemistry and nanoscience*, Blackwell Publishing Ltd, New York, 2009.
 87. Crist D.R., Crist R.H., Martin J.R., A new process for toxic metal uptake by a kraft lignin, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 78 (2003) 199–202.
 88. Dizhbite T., Zakis G., Kizima A., Lazareva E., Rossinskaya G., Jurkjaņe V., Telysheva G., Viesturs U., Lignin – A useful bioresource for the production of sorption-active materials, *Bioresource Technology*, 67 (1999) 221–228.
 89. Milczarek G., Preparation and characterization of a lignin modified electrode, *Electroanalysis*, 19 (2007) 1411–1414.
 90. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Sergienko V.I., Hydrolysis lignin-based organic electrode material for primary lithium batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17 (2013) 2611–2621.
 91. Kłapiszewski Ł., Nowacka M., Szwarc-Rzepka K., Jesionowski T., Advanced biocomposites based on silica and lignin precursors, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49 (2013) 497–509.
 92. Kłapiszewski Ł., Królak M., Jesionowski T., Silica synthesis by the sol-gel method and its use in the preparation of multifunctional

- biocomposites, *Central European Journal of Chemistry*, 12 (2014) 173–184.
93. Klapiszewski Ł., Bartczak P., Wysokowski M., Jankowska M., Kabat K., Jesionowski T., Silica conjugated with kraft lignin and its use as a novel “green” sorbent for hazardous metal ions removal, *Chemical Engineering Journal*, 260 (2015) 684–693.
94. Yiamsawas D., Baier G., Thines E., Landfester K., Wurm F. R., Biodegradable lignin nanocontainers, *RSC Advances*, 4 (2014) 11661–11663.
95. Xiong F., Han Y., Wang S., Li G., Qin T., Chen Y., Chu F., Preparation and formation mechanism of renewable lignin hollow nanospheres with a single hole by self-assembly, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (2017) 2273–2281.
96. Beisl S., Miltner A., Friedl A., Lignin from micro – to nanosize: Production methods, *International Journal of Molecular Sciences*, 18 (2017) 1244–1264.
97. Chen N., Dempere L.A., Tong Z., Synthesis of pH-responsive lignin-based nanocapsules for controlled release of hydrophobic molecules, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (2016) 5204–5211.
98. Klapiszewski Ł., Bartczak P., Szatkowski T., Jesionowski T., Removal of lead(II) ions by an adsorption process with the use of an advanced SiO₂/lignin biosorbent, *Polish Journal of Chemical Technology*, 19 (2017) 48–53.
99. Klapiszewski Ł., Siwińska-Stefańska K., Kołodyńska D., Development of lignin based multifunctional hybrid materials for Cu(II) and Cd(II) removal from the aqueous system, *Chemical Engineering Journal*, 330 (2017) 518–530.
100. Bilalis P., Efthimiadou E.K., Chatzipavlidis A., Boukos N., Kordas G.C., Multi-responsive polymeric microcontainers for potential biomedical applications: Synthesis and functionality evaluation, *Polymer International*, 61 (2012) 888–894.

Rozdział 3

ENZYMATYCZNA KONWERSJA BIOMASY

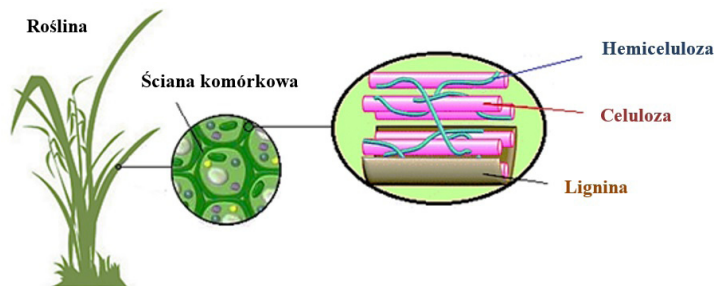
Karolina Bachosz, Katarzyna Jankowska, Jakub Zdarta, Teofil Jesionowski

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

1. Biomasa lignocelulozowa i jej obróbka wstępna

Stosowanie na szeroką skalę nieodnawialnych paliw, jakimi są węgiel kamienny czy gaz ziemny, a co za tym idzie, narastające zjawisko globalnego ocieplenia, stanowi problem, który wymaga rozwiązania. Interesującą alternatywą dla stosowania paliw kopalnych jest wykorzystanie biomasy, jako potencjalnego źródła biopaliw [1]. Przedtem konieczna jest jednak odpowiednia wstępna obróbka potencjalnego źródła biomasy tak, aby w sposób prosty i efektywny móc uzyskać odpowiednią ilość biopaliwa o wysokim potencjale energetycznym.

Termin „biomasa lignocelulozowa” jest używany w odniesieniu do wyższych roślin, drewna miękkiego bądź twardego. Biomasa lignocelulozowa jest najobficiej występującym źródłem węgla na świecie, ale jej skład zmienia się w zależności od gatunku rośliny, pory zbioru i położenia geograficznego uprawy. Składa się ona z trzech głównych frakcji, jakimi są: celuloza, hemiceluloza oraz lignina (rys. 1). Oprócz tych składników, w biomacie lignocelulozowej znajduje się również woda oraz śladowe ilości minerałów, związków nieorganicznych czy też białek [2-4].



Rysunek 1. Struktura oraz budowa biomasy lignocelulozowej

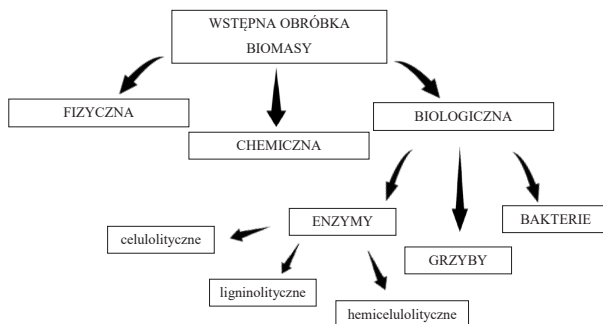
Celuloza, która jest najpowszechniej występującym biopolimerem, jest głównym składnikiem budulcowym ścian komórek roślinnych i występuje również w bakteriach, grzybach i algach. Ten biopolimer składa się z kilkunastu do kilkuset tysięcy jednostek glukozy, połączonych między sobą wiązaniami β -1,4-glikozydowymi. Kolejną frakcją biomasy lignocelulozowej jaką jest hemiceluloza, składa się z heksoz, pentoz i kwasów uronowych. Jest drugim, najbardziej rozpowszechnionym biopolimerem, ponieważ jej zawartość w biomacie lignocelulozowej waha się pomiędzy 20 a 50% [5,6]. Oprócz niejednorodności chemicznej, różni się od celulozy niższym stopniem polimeryzacji, a co za tym idzie, wykazuje się mniejszą odpornością na działanie katalityczne enzymów [7,8]. Ostatnim z biopolimerów, wchodzącym w skład biomasy lignocelulozowej jest lignina. Terminem tym określa się dużą grupę aromatycznych polimerów powstałych w wyniku utleniającego kombinatorycznego sprzężenia 4-hydroksyfenylopropanoidów, lecz podstawę stanowi kondensacja trzech alkoholi: alkoholu *p*-kumarylowego, koniferylowego i synapinowego [9]. Lignina posiada skomplikowaną i rozbudowaną strukturę, przez co jest odporna na działanie enzymów. Odgrywa szczególną rolę w komórkach roślinnych, ponieważ jest odpowiedzialna za ochronę ścian komórkowych przed uszkodzeniami mechanicznymi, ale również za transport wody i składników odżywczych. Warto zwrócić uwagę na fakt, iż pełni ona rolę spoiwa pomiędzy celulozą a hemicelulozami [6]. Ważnym, i często problematycznym zagadnieniem, jest usuwanie ligniny z biomasy, ponieważ nie generuje ona produktów cukrowych, przez co powinna być usuwana z przetwarzanego surowca lignocelulozowego [10].

Trzy frakcje biomasy lignocelulozowej sprawiają, że to właśnie ona jest największym, a przy tym najtańszym źródłem węglowodanów na Ziemi [11]. Biomasa lignocelulozową w głównej mierze stanowią lasy. To z nich

pozyskiwany jest materiał celulozowy oraz odpady z obróbki drewna. Drugim, dużym obszarem, który może być źródłem biomasy jest rolnictwo. Należy wyróżnić takie surowce jak liście, łupiny, ziarna roślin czy słoma zbożowa. Ciekawostką jest fakt, iż w przemyśle często hodowane są specjalne rośliny wysokoenergetyczne, które gromadzą duże ilości węglowodanów, a co za tym idzie, stanowią doskonałe źródło do pozyskiwania energii z biomasy [12-14]. Lignoceluloza może być spalana bezpośrednio, w celu wytworzenia ciepła, bądź też poddana procesowi konwersji na biopaliwa i cenne węglowodany [15]. Niestety, potencjał biomasy nie jest w pełni wykorzystywany ze względu na trudności występujące podczas jej wstępnej obróbki.

1.1. Obróbka wstępna biomasy

Wstępna obróbka surowców lignocelulozowych jest ważnym etapem każdego procesu, w którym wykorzystywana jest biomasa. Potrzeba występowania tego etapu jest podyktowana ograniczoną hydrolizą masy lignocelulozowej, co wynika z obecności ligniny i hemicelulozy, które hamują dostęp enzymów celulolitycznych do celulozy [16]. Kolejnym powodem jest fakt, że celuloza, zawierająca dziesiątki tysięcy cząsteczek glukozy, posiada duży stopień polimeryzacji i charakteryzuje się wysoką krystalicznością [17]. Każda z metod wstępnej obróbki biomasy ma na celu zwiększenie powierzchni kontaktu materiału lignocelulozowego z enzymami oraz zmniejszenie polimeryzacji i krystaliczności celulozy [18]. Natomiast wybór konkretnej metody zależy głównie od rodzaju wykorzystywanego surowca. Ogólnie, można wyróżnić trzy metody: fizyczne, chemiczne oraz biologiczne, co schematycznie przedstawiono na rys. 2 [19].



Rysunek 2. Podział metod wstępnej obróbki biomasy [19,20]

Do fizycznych metod obróbki biomasy lignocelulozowej należą m.in. rozdrabnianie, mielenie, piroliza czy zamrażanie. Metody te mają na celu głównie obniżenie krystaliczności lignocelulozy, ale również zmniejszenie przetwarzanej objętość biomasy oraz zwiększenie powierzchni działania enzymów, a co za tym idzie, enzymatycznej hydrolizy surowca. Metody fizyczne zazwyczaj nie są skuteczne, jeśli są stosowane osobno, natomiast sprawdzają się, jako dodatek do chemicznych lub biologicznych metod obróbki wstępnej [21]. W chemicznych metodach obróbki biomasy lignocelulozowej stosuje się związki chemiczne mające na celu rozkład biomasy, którymi są kwasy, zasady oraz utleniacze, a najczęściej stosowanymi spośród nich są kwas siarkowy(VI) oraz kwas solny. Mimo, iż metody chemiczne są skuteczne, to niestety obniżają wartość powstałych produktów oraz wykorzystują związki trudne do utylizacji, a ponadto są niebezpieczne dla środowiska naturalnego [18].

Dużą uwagę spośród metod wykorzystywanych do wstępnej obróbki biomasy, przykuwają metody biologiczne, a w szczególności metody enzymatyczne. Obróbka enzymatyczna jest prowadzona w łagodnych warunkach procesowych oraz przy użyciu nieskomplikowanej aparatury. Fakty te powodują, że metoda ta jest przede wszystkim mniej energochłonna, w porównaniu do metod fizycznych i chemicznych, co jest istotnym aspektem w obróbce biomasy w skali przemysłowej [7]. Mimo, że ten rodzaj wstępnej obróbki jest procesem czasochłonnym, w porównaniu do innych metod, to wciąż rośnie zainteresowanie wokół zastosowania enzymów w obróbce i konwersji celulozy, ligniny oraz hemicelulozy. Należy także podkreślić, że białka wykorzystywane w trakcie procesów obróbki wstępnej są stosowane także w kolejnych etapach przetwarzania biomasy. Na rys. 3 przedstawiono przykłady enzymów wykorzystywanych do wstępnej obróbki biomasy.



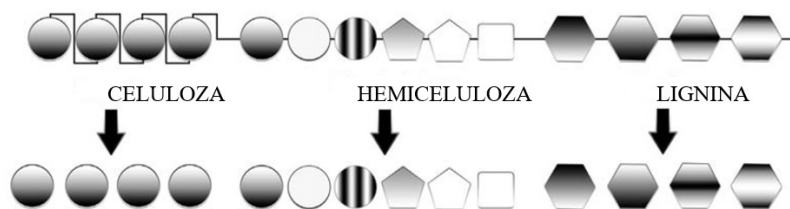
Rysunek 3. Przykłady enzymów wykorzystywanych we wstępnej obróbce biomasy [19]

2. Enzymatyczna konwersja składników biomasy

Rodzaj obróbki wstępnej surowca lignocelulozowego odgrywa istotną rolę, ponieważ stanowi o strukturze i składzie chemicznym biomasy po procesie oraz decyduje o szybkości przebiegu hydrolizy, a więc kluczowego etapu przerobu składników biomasy. Skutecznie przeprowadzona obróbka wstępna powinna zapewnić surowiec o wysokiej strawności enzymatycznej oraz wyeliminować jak największe ilości ligniny, co w rezultacie wpływa na zwiększoną aktywność stosowanych preparatów enzymatycznych oraz wyższą dostępność substratu dla enzymów [22,23]. Proces hydrolizy surowców lignocelulozowych może być prowadzony na drodze kwaśnej hydrolizy lub przy użyciu katalizatorów enzymatycznych. Konwersja enzymatyczna wyróżnia się jednak w porównaniu z innymi metodami, ponieważ jest stosunkowo tania, co wynika z łagodnych warunków prowadzenia procesu, zapewnia mniejsze zużycie reagentów i energii, nie występują problemy związane z korozją aparatury oraz nie generuje toksycznych produktów ubocznych, hamujących wzrost i aktywność mikroorganizmów podczas dalszych procesów przetwarzania biomasy [22,24]. Jedyne przeszkody stanowią czynniki limitujące aktywność katalizatorów enzymatycznych, którymi są powstające w trakcie obróbki wstępnej surowca związki chemiczne zwane inhibitorami. Ogólnie inhibitory można podzielić na trzy kategorie: słabe kwasy alifatyczne (np. octowy, mrówkowy), pochodne furanu (np. 5-hydroksymetylofurfural (HMF), furfural) oraz związki fenolowe.

Podczas hydrolizy enzymatycznej dochodzi do przekształcenia polimerów węglowodanowych w pojedyncze cząsteczki fermentowalnych cukrów prostych (m.in. glukozy i ksylozy), co schematycznie zobrazowano na rys. 4. Powstałe w ten sposób monosacharydy mogą być stosowane dalej do produkcji biopaliw (etanol, biogaz), jak i innych półproduktów dla przemysłu chemicznego [22,25].

Ze względu na zróżnicowaną strukturę celulozy i hemicelulozy do prawidłowego przeprowadzenia enzymatycznej degradacji wymagane jest użycie synergicznie działających kilku białek katalitycznych. Fakt ten decyduje o dużej złożoności hydrolizy oraz wpływa na generowane przez nią koszty, które stanowią 25–30% całkowitych kosztów procesu przetwórstwa biomasy [24].



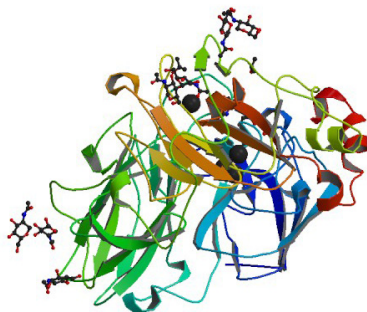
Rysunek 4. Produkty powstające w wyniku hydrolizy enzymatycznej surowca lignocelulozowego, gdzie: G – Glukoza, Gal – Galaktoza, Man – Mannoza, Ksy – Ksyloza, Ara – Arabinoza oraz Inne: L-ramnoza, L-fukoza, Kwasy uronowe [24]

2.1. Enzymy ligninolityczne

Lignina charakteryzuje się wysoką odpornością na degradację biologiczną i chemiczną. Ponadto na jej powierzchni dochodzi do adsorpcji enzymów, co powoduje ich dezaktywację i ogranicza dostęp do polisacharydów. Ze względu na to, że nie zawiera ona w swojej strukturze wiązań ulegających hydrolizie, niezbędna jest obecność enzymów oksydacyjnych, które stanowią podstawowy czynnik degradacyjny tego biopolimeru. Te biokatalizatory, szeroko rozpowszechnione w środowisku naturalnym, biorą udział w reakcji utleniania związków organicznych, a w przypadku ligniny, rozkładają jednostki alkoholowe, z których zbudowany jest ten biopolimer [26]. Bidelignifikacja poprawia podatność wielocukrów na hydrolizę enzymatyczną poprzez powstające w ścianie komórkowej pory [10,27]. Prowadzi się ją za pomocą enzymów należących od grupy oksydoreduktaz, wśród których szczególną uwagę należy zwrócić na:

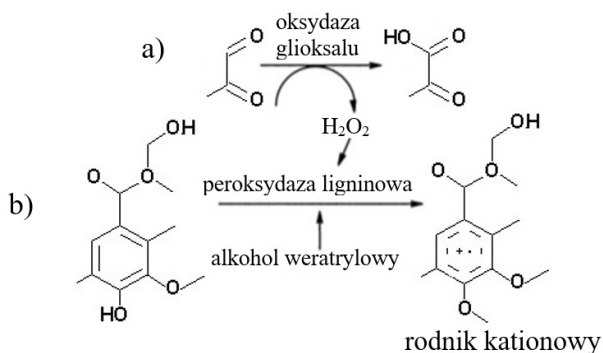
- peroksydazy ligninowe (EC 1.11.1.14),
- peroksydazy manganowe (EC 1.11.1.13),
- lakazy (EC 1.10.3.2) [10].

Najpowszechniej stosowane są lakazy (EC 1.10.3.2) (rys. 5), nazywane również niebieskimi oksydoreduktazami, które należą do oksydaz wielomiedziowych i w centrum aktywnym zawierają cztery atomy miedzi. Katalizują reakcje degradacji związków fenolowych w obecności tlenu cząsteczkowego poprzez utlenienie związków z pierścieniami aromatycznymi do rodników fenoksylowych [28]. Zazwyczaj wymagają obecności mediatora, którym może być 2,2'-azynobis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonian) (ABTS) lub hydroksybenzotriazol, aby utleniać także niefenyłowe fragmenty struktury ligniny [10,29].



Rysunek 5. Struktura lakazy z *Trametes versicolor* [30]

Enzymem wykorzystywanym do degradacji ligniny jest także peroksydaza ligninowa (EC 1.11.1.14), którą odkryto po raz pierwszy w grzybach z gatunku *Phanerochaete chrysosporium* [31]. Peroksydaza ligninowa należy do glikoprotein i w swoim centrum aktywnym zawiera grupę hemu. W biodegradacji ligniny jest odpowiedzialna za katalizę depolimeryzacji fenolowych i niefenolowych części polimeru. Ponadto utlenia wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, aminy i aromatyczne etery [10]. Biodelignifikacja odbywa się zgodnie z mechanizmem, który polega na przeniesieniu elektronu i utworzeniu rodnika kationowego, które są następnie rozkładane chemicznie (rys. 6).

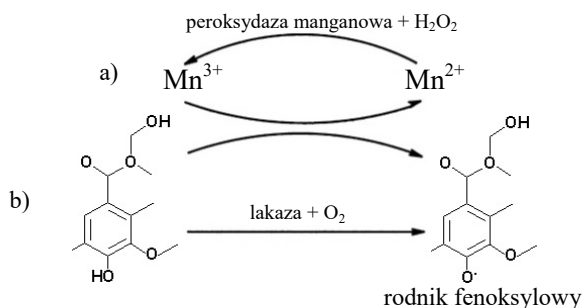


Rysunek 6. Schematycznie zaprezentowane reakcje zachodzące w obecności: a) oksydazy glioksalu oraz b) peroksydazy ligninowej [31]

Inny ze stosowanych biokatalizatorów, peroksydaza manganowa (EC 1.11.1.13) (rys. 7), należy do hemoprotein i odpowiada za reakcje utleniania jonów Mn^{2+} do jonów Mn^{3+} . Kationy te są uwalniane z centrum aktywnego w obecności środka chelatującego (kwasy organiczne, np. szczawioowy, jabłkowy), który odpowiada za stabilizowanie jonu na odpowiednim stopniu utlenienia. Jony Mn^{3+} uczestniczą także w utlenianiu pierścieni fenolowych do rodników fenoksylowych. Peroksydaza manganowa odgrywa ważną rolę w obróbce biomasy, ponieważ uczestniczy w początkowych etapach degradacji ligniny o dużej masie cząsteczkowej. Ze względu na to, że posiada mniejszy potencjał redoks niż peroksydaza ligninowa nie jest w stanie katalizować reakcji niefenolowych części ligniny [29,32]. Reakcje zachodzące w obecności peroksydazy manganowej i lakazy schematycznie przedstawiono na rys. 8.



Rysunek 7. Struktura peroksydazy manganowej z *Phanerochaete chrysosporium* [30]



Rysunek 8. Schematycznie zaprezentowane reakcje zachodzące w obecności: a) peroksydazy manganowej oraz b) lakazy [29]

Wśród mikroorganizmów, które mogą być źródłem enzymów degradujących ligninę należy wyróżnić przede wszystkim grzyby białej, brązowej i miękkiej zgnilizny. Do grupy grzybów białej zgnilizny należą takie gatunki jak: *Phanerochaete chrysosporium*, *Ceriporia lacerata*, *Ceriporiopsis subvermispora* oraz *Trametes versicolor* i *Trametes vilosa*. *Gloeophyllum trabeum*, *Oligoporus fragilis*, czy *Coniophora puteana* to z kolei przykłady gatunków grzybów brązowej zgnilizny. Natomiast przedstawicielami gatunków miękkiej zgnilizny są *Chaetomium* spp., *Xylaria polymorpha* i *Cryphonectria parasitica* [10,27]. W przemysłowej biodegradacji ligniny nieprzydatne okazały się jednak enzymy pochodzące z grzybów brązowej i miękkiej zgnilizny, ponieważ nie do końca skutecznie rozszczepiają pierścienie aromatyczne, a pozostałe części ligniny rozkładają w nieznacznym stopniu. Dlatego też głównie wykorzystuje się enzymy wytwarzane przez grzyby białej zgnilizny [33].

Należy jednak jasno podkreślić, że każdy z powyższych enzymów do prawidłowego funkcjonowania potrzebuje obecności kofaktora. Peroksydaza ligninowa (LiP) i manganowa (MnP) wykorzystują w tym celu nadtlenek wodoru, natomiast dla właściwego działania lakaz niezbędna jest obecność tlenu. Potrzeba jest zatem wprowadzenia do układu reakcyjnego dodatkowych enzymów, które będą uczestniczyć w produkcji kofaktora, jak np. oksydazy glioksalu (EC 1.2.3.5), czy oksydazy alkoholu arylowego (EC 1.1.3.7) [31].

Naukowcy cały czas próbują udoskonalić przebieg biodelignifikacji enzymatycznej, stąd też trwają badania nad skróceniem czasu trwania procesu lub wprowadzeniem modyfikatorów, zwiększających jego wydajność. Gupta i wsp. podjęli próbę zwiększenia szybkości biodegradacji ligniny poprzez modyfikację próbki, którą stanowiły wióry eukaliptusa. W tym celu biomasa została mechanicznie zniszczona, co spowodowało otwarcie zwartych włókien i przekształcenie jej sztywnego materiału w gąbczasty. Wykorzystana metoda przyniosła skutek w postaci zwiększenia dostępności włókien dla enzymów lignolitycznych i wzrostu całkowitej ilości zdegradowanej ligniny [34].

Biodelignifikacja jest niezbędna w technologii przetwarzania biomasy, ponieważ umożliwia zwiększenie zawartości celulozy i hemicelulozy w surowcu, a ponadto jest metodą przyjazną dla środowiska i zwiększa enzymatyczną strawność lignocelulozy.

2.2. Enzymy celulolityczne

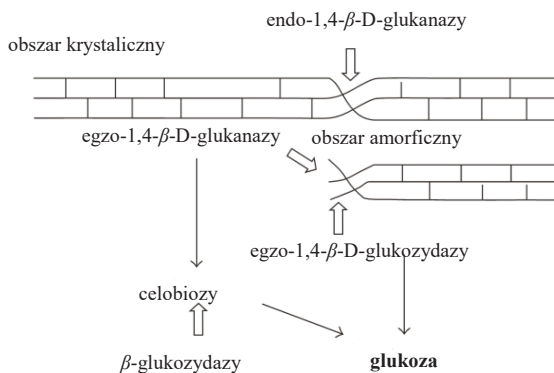
Enzymy celulolityczne i zaliczane do nich celulazy stanowią jedną z najważniejszych grup enzymów wykorzystywanych w procesach konwersji

biomasy. Celulazy należą do klasy hydrolaz (EC 3) – białek, które rozkładają wiązania chemiczne z udziałem cząsteczki wody. Białka te warunkują hydrolizę wiązań β -1,4-glikozydowych w strukturze celulozy. Poznane są dwie drogi hydrolizy celulozy katalizowanej przez te enzymy. Jeden z nich polega na inwersji lub utrzymaniu konfiguracji atomu węgla (C1) na końcu redukującym celulozy. Drugi oparty jest na typowej reakcji katalizy kwasowo-zasadowej [35,36].

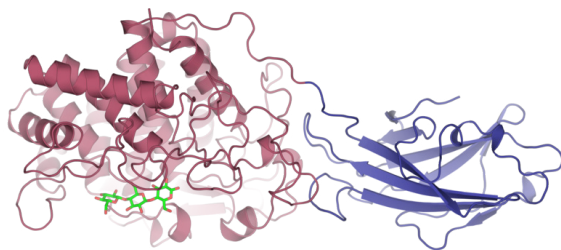
Enzymatyczna konwersja celulozy składa się z trzech etapów. W pierwszej kolejności białka celulolityczne adsorbują się na powierzchni surowca, następnie dochodzi do degradacji celulozy na cukry proste, a cały proces kończy desorpcja celulaz [37], jednak na przebieg hydrolizy ma wpływ wiele czynników. Wśród nich można wyróżnić strukturę celulozy, jej stopień krystaliczności i polimeryzacji, dostępność powierzchni właściwej włókien oraz obecność innych substancji występujących w ścianach komórkowych roślin. Biorąc pod uwagę każdy z tych czynników degradacja staje się skomplikowanym i złożonym procesem, który wymaga synergicznego działania kilku enzymów. Celuloza jest rozkładana za pomocą następujących biokatalizatorów:

- endo- β -1,4-D-glukanazy (EC 3.2.1.4),
- egzo- β -1,4-D-glukozydazy (EC 3.2.1.74),
- egzo- β -1,4-D-glukanazy (EC 3.2.1.91),
- β -glukozydazy (EC 3.2.1.21).

Mechanizm działania każdego z enzymów jest odmienny, ponieważ atakują one wiązania β -1,4-glikozydowe w różnych miejscach. Endo- β -1,4-D-glukanazy hydrolizują wiązania wewnętrzne, w środku łańcucha celulozowego. Skutkiem ich działania jest powstawanie krótkich łańcuchów celulozy i oligosacharydów (celodekstryn). Endoglukanazy charakteryzują się wysoką aktywnością w amorficznych obszarach celulozy [10]. Egzo- β -1,4-D-glukanazy atakują łańcuch od nieredukującego końca celulozy i uwalniają cząsteczki celobiozy (disacharydu – dimeru glukozy). Ten sam produkt odrywają egzo- β -1,4-D-glukozydazy. Wyróżnia je jedynie fakt, że działają na łańcuchy od redukującego końca. Obydwie grupy enzymów posiadają zdolność hydrolizowania obszarów krystalicznych celulozy. Pracę trzech wspomnianych enzymów uzupełniają β -glukozydazy, które katalizują rozkład cząsteczek celobiozy, w wyniku czego końcowym produktem hydrolizy jest glukoza [37]. Ogólny mechanizm działania celulaz zaprezentowano na rys. 9, a trójwymiarową strukturę kompleksu celulolitycznego na rys. 10.



Rysunek 9. Mechanizm działania kompleksu enzymatycznego celulaz [38,39]



Rysunek 10. Trójwymiarowa struktura kompleksu celulolitycznego [40]

Enzymy, wykorzystywane do hydrolizy celulozy w większości są produkowane przez bakterie i grzyby, ale można je pozyskać także z roślin, pierwotniaków, mięczaków i nicieni. Grzyby strzępkowe, takie jak *Trichoderma reesei* i *Aspergillus niger* są najczęściej wykorzystywane do ekstrakcji enzymów ze względu na wysoką efektywność produkcji celulaz oraz stosunkowo łatwą izolację biokatalizatorów ze struktury grzyba. Natomiast enzymy pochodzenia bakteryjnego, w porównaniu z enzymami pozyskanymi z grzybów, charakteryzują się szerszym optimum temperaturowym, w którym mogą być stosowane, co jest istotne ze względu na ich wykorzystanie w przemyśle [38].

Enzymy celulolityczne znajdują szerokie zastosowanie przemysłowe, nie tylko w procesach obróbki biomasy, lecz także m.in. w przemyśle papierniczym, spożywczym, farmaceutycznym, a nawet w rolnictwie. Ich wykorzystanie stwarza jednak szereg trudności, które wynikają z konieczności ponownego użycia, zwiększenia stabilności i ułatwienia wyizolowania enzymu

z mieszaniny poreakcyjnej. Rozwiązaniem stanowi stosowanie unieruchomionych biokatalizatorów, stąd też wielu naukowców podjęło się pracy nad doбором odpowiednich nośników do immobilizacji celulaz. Zdarta i wsp. jako nośnik dla celulazy zastosowali materiał hybrydowy ditlenek tytanu–lignina. Opracowany układ biokatalityczny umożliwił zwiększenie stabilności termicznej i chemicznej enzymu. Dodatkowo po 10 cyklach katalitycznych unieruchomiona celulaza zachowywała ponad 90% początkowych właściwości [41].

Enzymatyczna konwersja celulozy to proces o ogromnym potencjale przemysłowym, o czym świadczy jej wykorzystanie w wielu dziedzinach gospodarki. Jednak ze względu na trudności wynikające z zastosowania w niej biokatalizatorów jest rozwiązaniem, które w dalszym ciągu wymaga intensywnych badań oraz udoskonalania, co potwierdza powyżej przytoczony przykład.

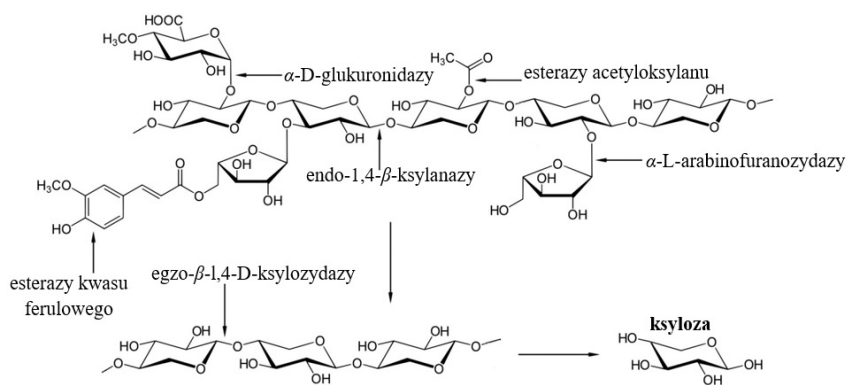
2.3. Enzymy hemicelulolityczne

Enzymatyczna hydroliza hemicelulozy odgrywa kluczową rolę w procesach przetwarzania biomasy, ponieważ dzięki jej degradacji do cukrów prostych znacznej poprawie ulega wydajność procesu biokonwersji celulozy [42,43]. Hemiceluloza w swoim składzie zawiera wiele polisacharydów tj. ksylany, mannany, glukany, arabinoksylany, galaktomannany czy galaktoglukomannany, co znacznie komplikuje jej biodegradację i wymusza stosowanie wielu różnych enzymów. Najczęściej zastosowanie znajdują białka ksylanolityczne oraz mannolityczne. Związane jest to z faktem, że zawartość procentowa ksylanów i mannanów w biomacie jest najwyższa z pośród wszystkich hemiceluloz i wynosi odpowiednio od 15 do 30% oraz ok. 5% [44]. W celu całkowitej biodegradacji rozgałęzionych łańcuchów ksylanu konieczne jest wykorzystanie następujących enzymów ksylanolitycznych:

- endo- β -1,4-ksylanazy (EC 3.2.1.8),
- egzo- β -1,4-D-ksylozydazy (EC 3.2.1.37),
- esteraz octanowych (EC 3.1.1.6),
- esteraz acetyloksylanu (EC 3.1.1.72),
- esteraz kwasu ferulowego (EC 3.1.1.73),
- α -L-arabinofuranozydazy (EC 3.2.1.55),
- α -D-glukuronidazy (EC 3.2.1).

Endo- β -1,4-ksylanazy i egzo- β -1,4-D-ksylozydazy odgrywają kluczową rolę w hydrolizie hemicelulozy, ponieważ odpowiadają za degradację ksylanu do ksylooligosacharydów. Endo- β -1,4-ksylanazy hydrolizują w sposób

przypadkowy wewnętrzne, liniowe wiązania β -1,4-glikozydowe, uwalniając przy tym ksylooligosacharydy, ksylobiozę (dimer ksylozy) lub ksylozę. Egzo- β -1,4-D-ksylozydazy działają w podobny sposób, jednak wyróżnia je katalizowanie wiązań od nieredukującego końca łańcucha polimerowego. W ich przypadku cząsteczki ksylozy są uwalniane do momentu, kiedy enzym zostanie zablokowany przez podstawniki arabinofuranozowe lub 4-O-metyloglukuronowe [45]. Niezbędna okazuje się także obecność w układzie α -L-arabinofuranazydy, która odpowiada za usunięcie reszt L-arabinofuranozowych z nieredukujących końców. Hydroliza odbywa się zarówno na wiązaniach α -1,3-, jak i α -1,5-arabinofuranozowych i trwa aż do całkowitego przekształcenia arabinianu do arabinozy. Z kolei α -D-glukuronidazy degradują wiązania glikozydowe pomiędzy resztą kwasu α -D-glukopiranozowego i D-ksylozą lub resztą kwasu 4-O-metylo- α -D-glukopiranozowego i D-ksylozą, czego produktem jest kwas D-glukuronowy lub kwas 4-O-metylo- α -D-glukuronowy. Usunięcie powyższych grup z łańcuchów bocznych jest niezwykle istotne, gdyż są one czynnikiem ograniczającym efektywne przeprowadzenie późniejszej biodegradacji [46]. Ważną rolę odgrywają także esterazy, które usuwają grupy acetylowe z łańcuchów ksyłanu, m.in. w postaci kwasu octowego lub degradują wiązania estrowe pomiędzy grupami arabinozy a resztami kwasu ferulowego, z uwolnieniem kwasów aromatycznych. Szczególnie wartościowy jest udział esteraz kwasu ferulowego, ponieważ niszczą one wiązania, które łączą hemicelulozę z ligniną [33,47]. Ogólny mechanizm działania enzymów ksyłanolitycznych przedstawiono na rys. 11.

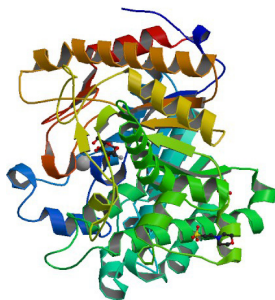


Rysunek 11. Ogólny mechanizm działania enzymów ksyłanolitycznych [48]

Do drugiej grupy najczęściej występujących w hemicelulozie heteropolisacharydów, po ksylanach, należą mannany. Ich łańcuch może być zbudowany z reszt mannopiranozy, D-glukopiranozy i D-galaktopiranozy, połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi. Taki typ mannarów określa się, jako glukomannany. Podobnie jak w przypadku ksylanów, ze względu na zróżnicowaną strukturę, degradacja tych biopolimerów zależy od współdziałania różnych enzymów, a kompleks enzymów mannolitycznych obejmuje:

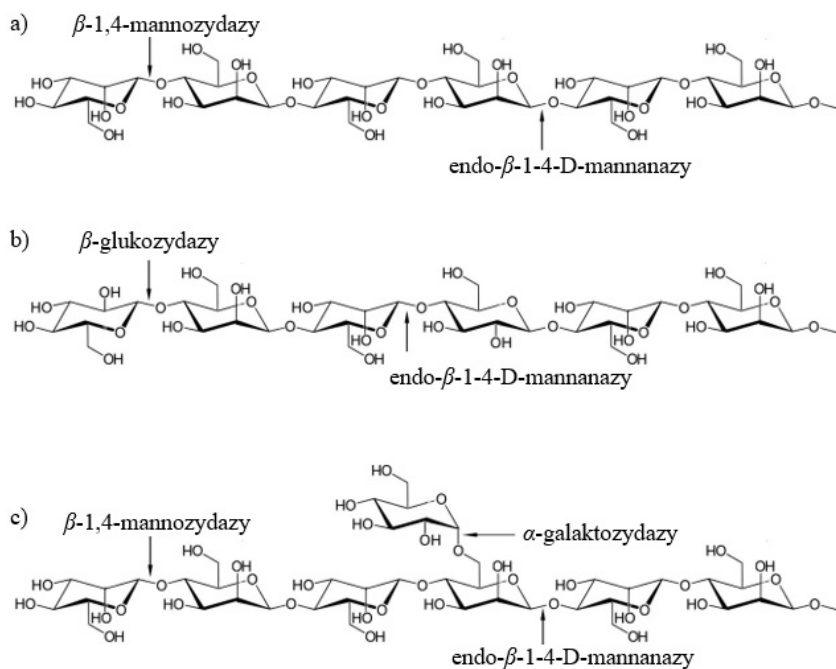
- endo- β -1-4-D-mannanazy (EC 3.2.1.78),
- β -1,4-mannozydazy (EC 3.2.1.25),
- β -glukozydazy (EC 3.2.1.21),
- α -galaktozydazy (EC 3.2.1.22).

Endo- β -1-4-D-mannanazy rozszczepiają łańcuch główny glukomannan w miejscu występowania wiązań β -1-4-glikozydowych, w wyniku czego powstają krótkie, podstawione lub niepodstawione oligosacharydy, mannobiozy (dimer mannozy) oraz mannozy. Hamujący wpływ na działanie tych enzymów ma obecność reszt galaktozy, które obniżają też aktywność β -1,4-mannozydaz, hydrolizujących te same wiązania, co endomannanazy, ale tylko od nieredukującego końca łańcucha polimerowego. β -1,4-Mannozydazy degradują także oligosacharydy i mannobiozy uwalniając przy tym cząsteczki mannozy. Ważną rolę w przebiegu konwersji enzymatycznej odgrywają też β -glukozydazy (rys. 12) i α -galaktozydazy, które odłączają od łańcucha głównego glukomannanu podstawniki glukozowe i galaktozowe. β -Glukozydazy katalizują również hydrolizę nieredukujących reszt β -D-glukozy z różnych glikozydów. Natomiast α -galaktozydazy są odpowiedzialne za przekształcenie końcowych reszt α -D-galaktopiranozy w α -D-galaktozydach [45,49]. Ogólny mechanizm działania enzymów mannolitycznych przedstawia rys. 13.



Rysunek 12. Struktura roślinnej β -glukozydazy [30]

Źródłem enzymów ksyłanolitycznych są zarówno bakterie, algi, jak i owady, ale zdecydowana większość preparatów handlowych wykorzystuje do pozyskania tych biokatalizatorów grzyby strzępkowe [10], wśród których należy wyróżnić następujące gatunki: *Altrernaria* sp., *Trichoderma* sp., *Aspergillus* sp., *Penicillium* sp. [25]. Źródłem enzymów mannolitycznych, są przede wszystkim różne gatunki grzybów, m.in. *Aspergillus* sp., *Trichoderma* sp., *Thermomyces* sp. i *Volvariella* sp. oraz bakterii np. *Bacillus* sp. Jednak białka te występują także w drożdżach, glonach morskich, nasionach roślin strączkowych, czy u niektórych bezkręgowców i zwierząt tj. ssaki, ślimaki czy ostrygi [49].



Rysunek 13. Ogólny mechanizm działania kompleksu mannolitycznego na: a) liniowy mannan, b) glukomannan i c) galaktomannan [49]

Podobnie jak w przypadku enzymów celulozowych, hemicelulazy znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach gospodarki, m.in. w przemyśle chemicznym, papierniczo-celulozowym, spożywczym, paszowym i tekstylnym

[35]. Ich wykorzystanie stwarza analogiczne trudności, jakie są związane z przemysłowym zastosowaniem celulaz, stąd też prowadzone są prace nad immobilizacją hemicelulaz na powierzchni różnych nośników. Yoo i wsp. zbadali wpływ unieruchomienia na aktywność enzymu ksylanolitycznego – esterazy acetyloksylanu. Jako nośnik posłużył modyfikowany powierzchniowo tlenek grafitu. Uzyskane wyniki wykazały, że po 10 cyklach katalitycznych unieruchomiony enzym zachował poniżej 50% początkowej aktywności [50]. Z kolei Kumar i wsp. wykorzystali nanowłókna z poli(metakrylanu metylu) jako matrycę do immobilizacji endo- β -1,4-ksylanazy. W rezultacie otrzymali układ utrzymujący ponad 80% początkowej aktywności, nawet po 11 cyklach katalitycznych [51].

Hydrolyza hemicelulozy jest złożonym i skomplikowanym procesem, wymagającym wykorzystania szerokiej gamy współdziałających ze sobą białek katalitycznych, jednak stanowi niezbędny etap w technologii wytwarzania wielu wartościowych i obecnie stosowanych produktów przemysłowych.

3. Reaktywna separacja enzymatyczna składników biomasy

Enzymatyczna obróbka i konwersja biomasy skutkuje wytworzeniem wielu niezwykle cennych surowców, które znajdują praktyczne zastosowanie. Jednak wykorzystywanie produktów hydrolizy biomasy często jest utrudnione, ze względu na obecność toksycznych związków – inhibitorów – które generowane są w trakcie obróbki wstępnej biomasy lignocelulozowej [52]. Substancje te nie tylko wywołują obniżenie aktywności wykorzystywanych enzymów, lecz również zanieczyszczają finalne produkty przemian, których wysoka czystość jest niezbędna dla wykorzystania np. w medycynie czy przemyśle spożywczym. Poza inhibitorami, w mieszaninie poreakcyjnej często znajdują się również rozpuszczone białka enzymatyczne, które utraciły swoje właściwości, a także cząsteczki kofaktorów niezbędne do prawidłowego działania biokatalizatorów [53]. Spośród stosowanych dotąd technik detoksyfikacji mieszaniny po obróbce wstępnej biomasy, najpowszechniej stosowane są metody fizykochemiczne, takie jak: selektywna adsorpcja przy użyciu węgla aktywnych, ekstrakcja rozpuszczalnikowa, ekstrakcja membranowa, a także odparowanie oraz wymiana jonowa. Na znaczeniu zyskują również metody biologiczne, spośród których najpopularniejsza polega na odpowiedniej adaptacji mikroorganizmów fermentacyjnych do panujących warunków procesowych, tak aby w jak najmniejszym stopniu wpływały one na właściwości stosowanych mikrobów [54].

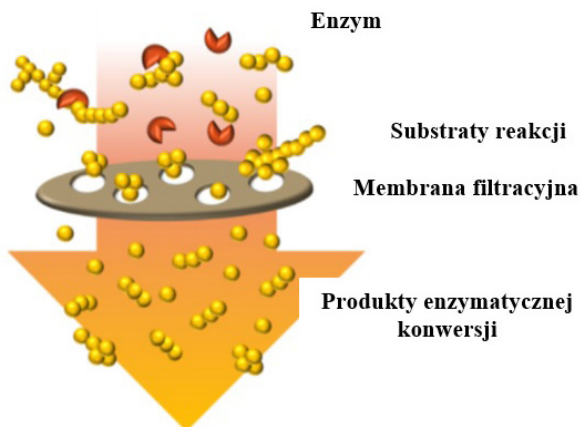
W obecnych czasach, jako alternatywę dla zazwyczaj drogich i czasochłonnych metod fizykochemicznych, stosuje się separację membranową, która okazała się być niezwykle efektywnym procesem służącym do eliminacji inhibitorów z biomasy po obróbce wstępnej, przy jednoczesnej możliwości redukcji objętości roztworu, co przekłada się na zażyczenie pożądaných związków. Co więcej procesy membranowe nie wymagają dużych nakładów finansowych, stosowania drogich i szkodliwych dla środowiska rozpuszczalników, można je prowadzić w sposób ciągły z wykorzystaniem nieskomplikowanej aparatury, a także charakteryzują się relatywnie dużą łatwością w ich przeniesieniu ze skali laboratoryjnej do półtechnicznej oraz przemysłowej [55,56]. Odpowiedni dobór charakteru procesu membranowego (mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja, odwrócona osmoza) zapewnia efektywną separację inhibitorów, takich jak furany czy kwasy nieorganiczne od strumienia monosacharydów.

Niekwestionowaną zaletą procesów membranowych jest fakt, że przy zapewnieniu odpowiedniego poziomu dostaw surowca do filtracji, a także właściwym odprowadzeniu permeatu i retentatu, mogą być one prowadzone w sposób półciągły lub ciągły, w zależności od wymagań procesowych. Co więcej, zazwyczaj modułowa konstrukcja większości urządzeń służących do filtracji, powoduje, że mogą być one zestawiane i łączone w wielu konfiguracjach, często tworząc reaktory kaskadowe zapewniając jak najwyższą czystość finalnych produktów, a także umożliwiając frakcjonowanie poszczególnych składników surowki [57]. Biorąc pod uwagę także zmniejszenie oporów dyfuzyjnych, zachowanie wysokiego przepływu przez membranę w trakcie procesu (ograniczenie blokowania porów membrany (ang. *fouling*)), a także dużą sprawność operacyjną realizowanego procesu oraz uzyskiwanie wysokich selektywności, należy stwierdzić, że procesy membranowe prowadzone w reaktorach znajdują szerokie zastosowanie nie tylko w oczyszczaniu hydrolizatu po wstępnej obróbce biomasy, lecz także na dalszych etapach rozdziału poszczególnych frakcji, np. w rozdziale strumienia monosacharydów na poszczególne związki [58].

Należy jednak podkreślić, że ze względu na zbliżoną masę, kształt cząsteczki, a także ładunek, rozdział monosacharydów na poszczególne cukry, stanowiące platformę dla wielu syntez chemicznych, jest procesem skomplikowanym i wymagającym zaawansowanych rozwiązań [59]. Jedną z możliwości jest zastosowanie membranowych bioreaktorów enzymatycznych (EMR – ang. *Enzymatic Membrane Reactor*) jako urządzeń służących do jednoczesnej konwersji poszczególnych składników biomasy oraz ich rozdziału. EMR to przykład wielofunkcyjnego reaktora powstałego w skutek połączenia klasycznego reaktora mieszalnikowego, zaopatrzonego w membranowy węzeł

separacji, z reaktorem biologicznym, w którym realizowane są procesy konwersji biomasy katalizowane przez enzymy (rys. 14) [60].

W EMR złoża katalityczne może występować w postaci wolnego, rozpuszczonego w mieszaninie reakcyjnej enzymu, jednak szybka utrata właściwości katalitycznych, niska stabilność oraz bardzo ograniczona możliwość wielokrotnego wykorzystania powodują, że coraz szerzej stosowane są enzymatyczne reaktory membranowe, które jako złoża katalityczne wykorzystują immobilizowane enzymy. Immobilizacja biokatalizatora jest procesem skutkującym zwiększeniem odporności białka katalitycznego na denaturację wywołaną czynnikami chemicznymi (pH, rozpuszczalniki) oraz termicznymi (wysoka temperatura). Co więcej, po immobilizacji możliwe jest wielokrotne użycie systemu biokatalitycznego, co ma bezpośrednie przełożenie na podniesienie efektywności oraz poprawę ekonomiki rozpatrywanych przemian [61,62].



Rysunek 14. Schematyczne zaprezentowanie idei enzymatycznego reaktora membranowego [60]

Złoża katalityczne w formie immobilizowanych biokatalizatorów w enzymatycznych reaktorach membranowych może przyjmować dwie różne postaci. Enzymy mogą być immobilizowane na powierzchni nośnika i w takiej formie umieszczone w reaktorze w celu przeprowadzenia pożądanej przemiany, a następnie z niego odseparowane, po czym następuje etap separacji membranowej składników mieszaniny poreakcyjnej. W takim przypadku pożądane jest, aby

membrana była wysoce selektywna i po zakończonym procesie przepuszczała tylko produkty przemiany, a zatrzymywała wszystkie niepożądane składniki mieszaniny [63]. Nośnikiem dla enzymów w takim układzie mogą być właściwie wszystkie powszechnie stosowane materiały, a wśród nich krzemionka, inne tlenki nieorganiczne, minerały, polimery syntetyczne czy biopolimery, a jedynym ograniczeniem jest nierozpuszczalność w środowisku procesu oraz inertyność chemiczna względem składników mieszaniny [64].

Alternatywę dla stosowania klasycznych nośników stanowi wykorzystanie membran filtracyjnych, jako matryc do immobilizacji. Największą zaletą tego typu rozwiązania jest fakt, że istnieje możliwość połączenia selektywnego transportu masy z konwersją biokatalityczną, co skutkuje nie tylko efektywnym rozdziałem produktów reakcji, ale także podniesieniem szybkości przemian niekorzystnych termodynamicznie [65]. Kluczowym aspektem związanym z immobilizacją enzymów z wykorzystaniem membran filtracyjnych jest dobór membrany o odpowiedniej wielkości porów (MWCO) i pożądanym parametrach, która zapewni nie tylko skuteczne unieruchomienie biokatalizatorów, lecz również efektywną separację składników biomasy. Wykorzystywane są zarówno membrany ultrafiltracyjne, mikrofiltracyjne jak i nanofiltracyjne, które mogą zostać zastosowane w różnych konfiguracjach, a najczęściej spotkane to: membrany w formie arkusza, membrany typu *hollow fiber*, jak i membrany rurowe [66]. Enzymatyczne reaktory membranowe, w których biokatalizatory immobilizowane są na powierzchni lub wewnątrz porów membrany znajdują zastosowanie głównie w procesach konwersji poszczególnych składników biomasy, po obróbce wstępnej, jednak ich wykorzystanie w procesach detoksyfikacji hydrolizatu również zostało odnotowane.

Morthensen i wsp. w swoich badaniach skupili się na efektywnym rozdziale ksylozy i glukozy w roztworze modelowym. W tym celu wykorzystano reaktor membranowy wyposażony w membranę nanofiltracyjną NF270, która posłużyła za nośnik dla oksydazy glukozy, która odpowiedzialna jest za konwersję glukozy do kwasu glukonowego. Takie rozwiązanie pozwala na efektywny rozdział ksylozy oraz produktu enzymatycznej konwersji na zasadzie odpychania ładunków (ang. *charge repulsion*), bowiem w środowisku lekko kwaśnym (pH ok. 5,5) kwas glukonowy jest odpychany przez powierzchnię membrany i pozostaje w retencji, a ksyloza, penetrując jej pory, swobodnie przechodzi do permeatu. Zapewnia to efektywną separację obu monosacharydów, ponieważ współczynnik rozdziału ksylozy wynosi 34, podczas gdy bez enzymatycznej konwersji glukozy, parametr ten oscyluje w okolicach 1,5. Należy również dodać, że w celu podniesienia sprawności katalitycznego działania oksydazy glukozy poddano ją koimmobilizacji z katalazą, enzymem odpowiedzialnym

za konwersję nadtlenu wodoru do wody oraz tlenu cząsteczkowego. H_2O_2 jest produktem ubocznym reakcji oksydazy glukozowej i stanowi zarazem czynnik obniżający jej aktywność. Tymczasem katalaza przekształca inhibitor w nieszkodliwe związki, zapewniając przy okazji stałą dostawę tlenu cząsteczkowego, a więc substratu wykorzystywanego przez oksydazę w trakcie jej katalitycznego działania. Można zatem podsumować, że koimmobilizacja obu enzymów i ich wykorzystanie w procesie separacji składników biomasy posiada ogromny potencjał praktyczny, zapewniając jednocześnie produkcję kwasu glukonowego, jako ważnego substratu do wielu syntez chemicznych realizowanych na skalę przemysłową [67]. Rozwinięciem zaprezentowanych badań jest kolejna praca tych naukowców, w której wykorzystano koimmobilizację oksydazy glukozowej i katalazy na membranie nanofiltrycyjnej do reaktywnej separacji enzymatycznej glukozy i ksylozy z roztworów rzeczywistych po wstępnej obróbce słomy pszenicznej, kukurydzianej oraz miskantusa. Opracowane rozwiązanie sprawdza się bardzo dobrze także w przypadku roztworów rzeczywistych, jednak ze względu na wyższą siłę jonową hydrolizatu po obróbce wstępnej i w konsekwencji mniej ujemne wartości potencjału dzeta membrany, a także obecność w roztworze inhibitorów uzyskano niższe wartości współczynnika rozdziału ksylozy, których wartość nie przekracza 3. Należy jednak podkreślić, że w trakcie badań nie odnotowano zjawiska blokowania membrany składnikami mieszaniny, a znaczącej poprawie uległa stabilność oraz aktywność unieruchomionych enzymów [68]. W celu usprawnienia procesu separacji glukozy i ksylozy z jednoczesną konwersją glukozy do kwasu glukonowego przetestowano kilka wariantów koimmobilizacji obu enzymów. Określono wpływ miejsca osadzenia enzymów (na powierzchni membrany, we wnętrzu jej porów, wolne biokatalizatory w przestrzeni bioreaktora) na ich właściwości katalityczne, a także zdefiniowano w jaki sposób dodatkowe pokrycie membran po immobilizacji polidopaminą poprawia stabilność wytworzonych układów. Zaprezentowane rezultaty wskazują, że najwyższą produktywnością biokatalityczną (122 mg kwasu glukonowego z 1 mg oksydazy glukozowej) charakteryzował się układ reakcyjny, w którym enzymy umieszczone zostały w wolnej formie w bioreaktorze. Należy jednak dodać, że taki układ odznaczał się niską stabilnością termiczną i chemiczną, dlatego jako optymalne rozwiązanie zaproponowano unieruchomienie enzymów we wnętrzu porów membrany, bowiem tak powstały system enzymatyczny można było wykorzystać w pięciu następujących po sobie cyklach reakcyjnych bez znacznej utraty aktywności [69].

W innych badaniach podjęto próbę rozdziału pirogronianu, ksylozy oraz glukozy z jednoczesną konwersją pirogronianu do kwasu mlekowego

oraz glukozy do kwasu glukonowego z wykorzystaniem odpowiednio dehydrogenazy mlekowej (LDH) oraz dehydrogenazy glukozowej (GDH) immobilizowanych wewnątrz membrany nanofiltracyjnej NTR7450. Ponieważ w omawianym systemie istnieje konieczność stosowania kofaktora enzymatycznego (odpowiednio NAD^+ dla GDH oraz NADH dla LDH), enzymy zostały dobrane w taki sposób, żeby nie tylko zapewnić efektywną konwersję składników biomasy, lecz także regenerację kofaktora, co w znaczny sposób wydłuża żywotność badanego układu. Po przekształceniu cząsteczek substratów w produkty, wykorzystano dwa mechanizmy separacji membranowej do rozdziału składników mieszaniny, którymi były: odpychanie ładunków oraz rozdział w oparciu o wielkość cząstek surowki filtracyjnej. Dzięki temu rozwiązaniu skutecznie rozdzielono nie tylko monosacharydy oraz ich pochodne, lecz także wydzielono z mieszaniny reakcyjnej kofaktor enzymatyczny. Uzyskane rezultaty badań wskazują, że skonstruowano wysoce wydajny system zdolny do separacji składników biomasy oraz jednoczesnej regeneracji kofaktora, pozwalający na możliwość konwersji poszczególnych związków do bardziej wartościowych, o wysokiej czystości [70].

W celu zmaksymalizowania depolimeryzacji ksyłanu, z jednoczesną separacją i oczyszczaniem ksylozy wykorzystano różne konfiguracje reaktora z membraną ultrafiltracyjną NP010, w przestrzeni którego znajdowały się enzymy odpowiedzialne za fragmentację ksyłanu: endo- β -1,4-ksylanaza oraz β -ksylozydaza. Ze względu na różne rodzaje blokowania porów membrany wywołane przez wielkocząsteczkowe ksylooligomery odnotowano znaczny spadek szybkości przepływu mieszaniny w trakcie separacji oraz spadek aktywności enzymów hydrolitycznych. Jednak pomimo tego, wykazano wysokie wartości stopnia biokatalitycznej konwersji ksyłanu, a jako optymalną konfigurację reaktora wskazano proces ultrafiltracji poprzedzony katalityczną depolimeryzacją ksyłanu pod wpływem jednoczesnego działania obu enzymów, ponieważ odnotowany stopień hydrolizy był o około 30% wyższy niż w przypadku kaskadowej konfiguracji bioreaktora. Niemniej jednak wyniki przeprowadzonych testów jasno wskazują, że dla efektywnego rozkładu ksyłanu oraz rozdziału jego produktów kluczowe jest dobranie odpowiedniej konfiguracji reaktora enzymatycznego, aby w jak największym stopniu ograniczyć proces blokowania membrany [71].

Rozdział kwasów fenolowych od mieszaniny monosacharydów to jeden z kluczowych etapów detoksyfikacji biomasy lignocelulozowej po obróbcę wstępną. Także i na tym etapie wykorzystane mogą zostać bioreaktory enzymatyczne z membranami nanofiltracyjnymi. W opublikowanych dotąd badaniach komercyjnie dostępna lakaza z *Trametes versicolor*, zarówno

w formie wolnej, jak i immobilizowanej w membranie, została wykorzystana do polimeryzacji alkoholi fenolowych obecnych w hydrolizacie i ich późniejszego rozdzielania. Rezultaty przeprowadzonych badań wykazały, że niezależnie od rodzaju zastosowanego złoża katalitycznego uzyskano wysoką wydajność konwersji fenoli, a także wysokie wartości współczynnika rozdzielania powstałych polimerów i monosacharydów. Jednak duży wpływ na separację poszczególnych składników ma pH w jakim prowadzony jest proces, bowiem wraz ze wzrostem wartości pH odnotowano także znaczący wzrost retencji cukrów prostych ze względu na ładunek powierzchniowy membrany oraz dużą ilość oddziaływań pomiędzy cząsteczkami monosacharydów. Niemniej jednak zaprezentowane badania stanowią istotny krok w celu opracowania uniwersalnej metody detoksyfikacji hydrolizatu po obróbce wstępnej ze związków fenolowych [72].

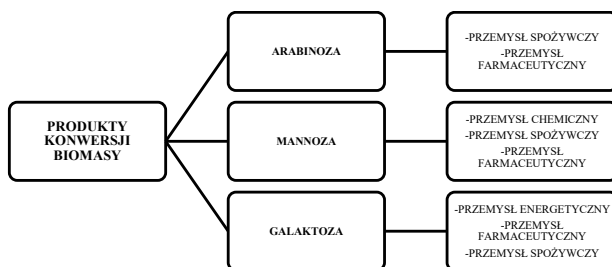
Enzymatyczne reaktory membranowe zostały także wykorzystane w procesie konwersji (hydrolizy) oligodekstranów do związków o mniejszej masie cząsteczkowej. Wykorzystano do tego dekstranazę, enzym pochodzenia mikrobiologicznego, który jest zdolny do fragmentacji długich łańcuchów oligodekstranu na mniejsze fragmenty. Enzym w EMR umieszczono w formie wolnego biokatalizatora oraz zimmobilizowanego w porach membrany, a rezultaty wykonanych testów dowiodły, że kluczowy wpływ na efektywną konwersję oraz separację produktów reakcji ma rodzaj wykorzystanej do rozdzielania membrany oraz wielkość jej porów. Istotne jest bowiem uniknięcie zjawiska akumulacji produktów oraz substratów reakcji na powierzchni membrany, ponieważ ogranicza ono dostęp enzymu do cząsteczek substratu. Wykazano również, że zarówno ciśnienie zastosowane w trakcie procesu, jak i szybkość mieszania wpływają na jego wydajność oraz rozdział produktów reakcji [73].

Zaprezentowane powyżej przykłady jasno wskazują jak ogromny potencjał drzemie w procesach jednoczesnej enzymatycznej konwersji biomasy oraz rozdzielania jej produktów. Należy jednak pamiętać, że dobór odpowiednich parametrów procesowych, a także zapewnienie warunków optymalnych dla biokatalizatorów, jak i zastosowanie immobilizowanych enzymów mogą w znaczny sposób podnieść wydajność realizowanych przemian.

4. Zastosowanie wybranych produktów enzymatycznej konwersji biomasy

Enzymatyczna konwersja biomasy w pełni wykorzystuje możliwości katalityczne enzymów. Podczas prowadzenia biokonwersji stosowane jest szerokie

spektrum biokatalizatorów, które regulują właściwie wszystkie przebiegające procesy. Na tym jednak nie kończy się rola enzymów w biodegradacji biomasy. Białka te są bowiem wykorzystywane w dalszych etapach technologicznego przerobu produktów pochodzących z biomasy. Mnogość związków powstających w wyniku przeprowadzenia enzymatycznej konwersji składników biomasy pozwala na znalezienie dla nich praktycznego zastosowania w wielu różnych dziedzinach nauki, życia codziennego oraz przemysłu. Spośród związków powstających w wyniku konwersji najszerze zastosowanie znajdują cukry, które są wykorzystywane w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, chemicznym, energetycznym oraz w medycynie. Najszerzy potencjał aplikacyjny wykazują glukoza oraz ksyloza, głównie ze względu na wykorzystanie, jako substrat, w fermentacjach, m.in. alkoholowej czy mlekowej. Jednak inne pentozy (np. arabinoza) czy heksozy (m.in. mannoza czy galaktoza), powstające na drodze enzymatycznego przekształcania biomasy, także znajdują szerokie zastosowanie, co zaprezentowano na rys. 15.



Rysunek 15. Zastosowanie wybranych cukrów powstających w procesach konwersji biomasy [74,75]

Kordowska-Wiater i wsp. wykorzystali cztery różne zmodyfikowane szczepy drożdży w procesie biotransformacji L-arabinozy do arabitolu – alkoholu cukrowego, który może być stosowany jako naturalny, niskokaloryczny środek słodzący. Jego działanie nie powoduje powstawania ubytków w uzębieniu oraz zapobiega odkładaniu się tłuszczu w przewodzie pokarmowym, a zatem posiada cechy, które mogą stanowić o potencjalnym zastosowaniu medycznym. Wykorzystane w przeprowadzonych badaniach zmodyfikowane szczepy drożdży pozwoliły na uzyskanie większej o 15% wydajności produkcji arabitolu niż w przypadku szczepów typu dzikiego [76]. Natomiast Hu i wsp. w swojej pracy skupili się na procesie szybkiej pirolizy,

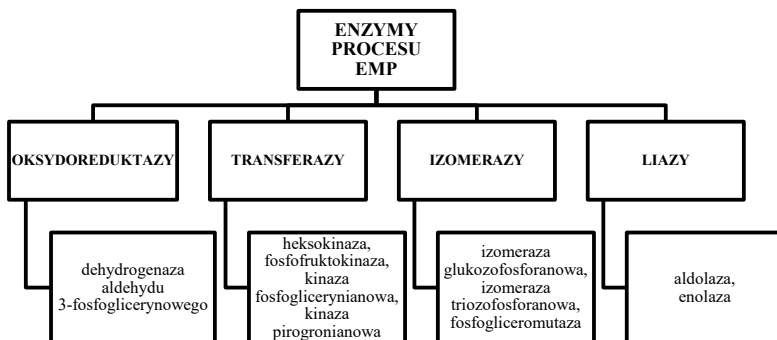
jako jednej z najbardziej obiecujących metod utylizacji biomasy. Zastosowali oni mannozę, jako substrat w procesach produkcji wielu pochodnych furanu, m.in. 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF) i furfuralu, które następnie mogą zostać użyte w przemyśle chemicznym, jako związki wyjściowe do produkcji poliestrów lub innych polimerów oraz energetycznym, przy produkcji paliw [77]. Mannoza, ze względu na właściwość szybkiego łączenia się z chorobotwórczymi bakteriami, znajduje także zastosowanie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym (jako suplement diety czy substrat do produkcji leków) i paszowym (jako dodatek do pasz dla zwierząt) oraz w medycynie [74]. Shi i Yin w swoich badaniach wykazali, że D-mannoza jest bardzo korzystna dla człowieka i może być stosowana terapeutycznie przy cukrzycy autoimmunologicznej i astmatycznym zapaleniu dróg oddechowych, a także jako środek zapobiegawczy przed tymi chorobami, nie powodując przy tym otłości czy chorób sercowo-naczyniowych [78].

Potencjał aplikacyjny w medycynie wykazuje także galaktoza. Yang i wsp. zastosowali ją i polietylenoiminę (PEI) jako modyfikatory nanocząstek tlenku żelaza w systemach dostarczania siRNA do leczenia nowotworów wątroby. Galaktoza i PEI miały zapewnić prawidłowe ukierunkowanie dostarczenia leku do wątroby, a po zsyntezowaniu materiałów i dokonaniu ich charakterystyki stwierdzono, że stanowią one obiecującą alternatywę dla obecnie stosowanych nośników [79]. Galaktoza stosowana jest także jako źródło węgla w hodowli transformowanych komórek wykorzystywanych do zmniejszenia efektu Warburga, czyli zjawiska fermentacji glukozy do mleczanu w komórkach nowotworowych [80]. Cukier ten znajduje również wykorzystanie w przemyśle chemicznym, a jednym z produktów jego przetwarzania jest kwas itakonowy, który w skali przemysłowej, w głównej mierze produkowany jest obecnie z glukozy. Jednak poprzez wykorzystanie jako substratów również mannozy i galaktozy możliwe jest obniżenie całkowitych kosztów realizacji tego procesu [81,82].

Arabinoza, mannoza i galaktoza stanowią podstawę dla wielu procesów przemysłowych i charakteryzują się właściwościami, które sprzyjają ich zastosowaniu przede wszystkim w przemyśle spożywczym oraz medycynie. Należy jednak podkreślić, że spośród wszystkich produktów enzymatycznej konwersji biomasy najszerzej wykorzystywane są glukoza oraz ksyloza, które zostaną szerzej zaprezentowane.

4.1. Zastosowanie glukozy

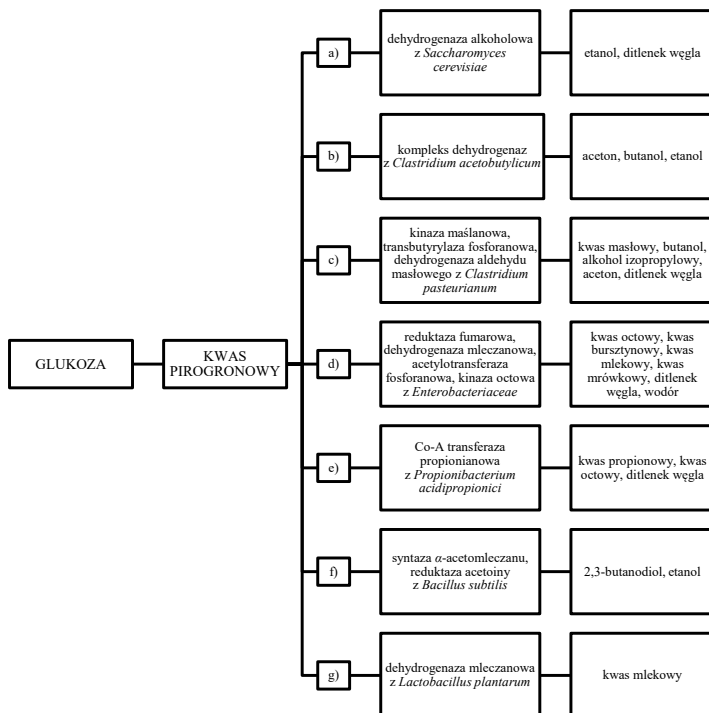
Glukoza jest monosacharydem z grupy heksoz, znajdującym szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, m.in. w przemyśle spożywczym (syrop glukozowy, glukozowo-fruktozowy) i farmaceutycznym (jako składnik kroplówek). Przede wszystkim jednak jest stosowana jako substrat w procesach uzyskiwania wielu cennych związków chemicznych. Jedną z najlepiej poznanych metod wykorzystujących glukozę jest szlak Embdena-Meyerhofa-Parnasa (szlak EMP), tzn. glikoliza, która jest ciągiem reakcji biochemicznych, w rezultacie, których z jednej cząsteczki glukozy uzyskuje się dwie cząsteczki kwasu pirogronowego. Do prawidłowego przebiegu glikolizy konieczna jest obecność wielu enzymów, które stanowią podstawę każdego z dziesięciu etapów szlaku EMP (rys. 16). Jednak, aby cząsteczki glukozy mogły być metabolizowane w układzie reakcyjnym muszą być obecne zarówno adenozyno-5'-difosforan (ADP), jak i dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy (NAD⁺), pełniące odpowiednio funkcję dawców energii oraz kofaktora enzymatycznego. Niezbędna do prawidłowego funkcjonowania enzymów jest także obecność jonów magnezowych (Mg²⁺) lub manganowych (Mn²⁺) [83].



Rysunek 16. Enzymy glikolityczne biorące udział w szlaku Embdena-Meyerhofa-Parnasa [84,85]

Kwas pirogronowy, jako główny produkt glikolizy, jest stosowany w wielu procesach, których celem jest pozyskanie chemikaliów, rozpuszczalników organicznych czy produktów mlecznych [82]. Jak donosi Marczyk i wsp. oraz Kapuścińska i wsp. kwas pirogronowy jest coraz częściej stosowany także, jako jeden ze składników peelingów chemicznych wykorzystywanych w leczeniu

trądziku i przebarwień skóry [86,87]. Zdecydowanie większą rolę pełni jednak, jako produkt przejściowy w procesach fermentacji. Mnogość produktów możliwych do otrzymania z kwasu pirogronowego w reakcjach biochemicznych przedstawiono na rys. 17.



Rysunek 17. Produkty otrzymywane z kwasu pirogronowego na drodze fermentacji: a) alkoholowej, b) ABE (Aceton-Butanol-Etanol) c) masłowej, d) kwasów mieszanych, e) propionowej, f) butanodiolowej oraz g) mlekowej [82,88-90]

Najpopularniejsze spośród wymienionych procesów to fermentacja alkoholowa i mlekowa. W pierwszym przypadku pirogronian przekształcany jest do aldehydu octowego oraz ditlenku węgla w obecności dekarboksylazy pirogronianowej, a następnie aldehyd ulega redukcji do etanolu przy pomocy dehydrogenazy alkoholowej, przy jednoczesnym utlenianiu NADH do NAD⁺. Źródłem niezbędnych biokatalizatorów są różne szczepy grzybów, głównie z gatunku *Saccharomyces cerevisiae* i *Saccharomyces pastorianus*. Uzyskany

tą drogą etanol jest wykorzystywany w celach spożywczych, ale także jako rozpuszczalnik, jak i paliwo napędowe [91].

Podczas fermentacji mlekowej kwas pirogronowy jest redukowany także do kwasu mlekowego w obecności dehydrogenazy mleczanowej przy jednoczesnym utlenieniu NADH do NAD⁺. Źródłem enzymu są bakterie mlekowe, wśród których należy wyróżnić: *Lactococcus lactis*, *Lactobacillus delbrueckii*, *Lactobacillus plantarum* i *Lactobacillus acidophilus*. Powstały w ten sposób kwas mlekowy znajduje zastosowanie jako regulator pH i składnik poprawiający jakość mikrobiologiczną przetworów mięsnych (przemysł spożywczy), składnik kremów i peelingów (przemysł kosmetyczny), składnik protez i szwów chirurgicznych (przemysł farmaceutyczny) oraz środek czyszczący, rozpuszczalnik czy pochłaniacz wilgoci (przemysł chemiczny) [92,93].

Warto wspomnieć także o fermentacji, której celem jest otrzymanie acetonu, butanolu i etanolu w trakcie jednego procesu z wykorzystaniem kompleksu enzymów, w którego skład wchodzi m.in. dehydrogenazy z *Clostridium acetobutylicum* oraz *Clostridium beijerinckii*. Do prawidłowego przeprowadzenia fermentacji aceton-butanol-etanol (ABE) konieczna jest obecność w układzie wielu kofaktorów enzymatycznych, tj. dinukleotydu nikotynoamidoadeninowy (NAD⁺), fosforanu dinukleotydu nikotynamidoadeninowego (NADP⁺) czy adenosynotryfosforanu (ATP). W ten sposób na drodze wielu reakcji biochemicznych można równocześnie uzyskać trzy popularne rozpuszczalniki chemiczne [94].

Wiele różnych fermentacji prowadzących do całej gamy związków chemicznych wykorzystuje enzymy pochodzące ze wszystkich klas. Zastosowanie znajdują zarówno oksydoreduktazy (dehydrogenaza butyrylowa w fermentacji masłowej, dehydrogenaza butanodiolowa w fermentacji butanodiolowej), transferazy (tiolazy w fermentacji masłowej), liazy (hydrataza fumaranowa w fermentacji propionowej, liaza kwasu mrówkowego w fermentacji kwasów mieszanych) czy ligazy (karboksylaza pirogronowa w fermentacji propionowej) [95,96].

Konwersja kwasu pirogronowego daje możliwość uzyskania szeregu produktów znajdujących wiele zastosowań przemysłowych. Jednak pirogronian to tylko jeden z możliwych produktów powstających w trakcie enzymatycznej konwersji glukozy. Glukoza jest także związkiem chemicznym znajdującym zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Jednak fakt, że jej przerób pozwala na otrzymanie różnorodnych produktów o wysokiej wartości użytkowej, od kwasów i alkoholi, przez aldehydy i ketony, aż po ditlenek węgla, pozwala na

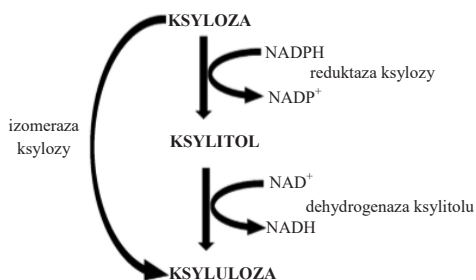
stwierdzenie, że stanowi ona niezwykle cenny substrat, nie tylko dla przemysłu chemicznego.

4.2. Zastosowanie ksylozy

Ksyloza jest monosacharydem z grupy pentoz, znajdującym zastosowanie jako środek do konserwacji owoców, czynnik polepszający smak i zapach żywności (przemysł spożywczy), suplement diety oraz substancja grzybobójcza i antybakteryjna pomocna w leczeniu zakażeń jamy ustnej (przemysł farmaceutyczny). Ksyloza może, podobnie jak glukoza, ulegać enzymatycznym reakcjom biochemicznym, w wyniku których powstaje szereg produktów stosowanych w różnych gałęziach przemysłu.

Najpopularniejszym związkiem chemicznym powstałym na drodze enzymatycznej konwersji ksylozy jest ksylitol, a jego roczna produkcja przekracza 125 000 ton [97]. Znalazł on zastosowanie przede wszystkim, jako środek zastępujący sacharozę w produktach spożywczych, ze względu na mniejszą kaloryczność oraz fakt, że dzienna dawka spożycia ksylitolu wynosi do 60 g. Alkohol ten często używany jest także w medycynie i stomatologii. Jego stosowanie wpływa korzystnie na zmniejszenie ryzyka próchnicy oraz pomaga w walce z mikroorganizmami szkodliwymi dla zdrowia jamy ustnej. Ksylitol pomaga także w leczeniu otyłości, cukrzycy, niedokrwistości, osteoporozy, zapalenia ucha środkowego, a nawet infekcji dróg oddechowych [98-100].

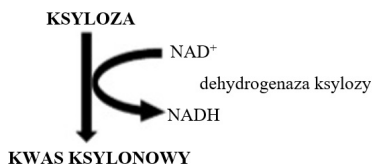
Ksylitol powstaje w wyniku enzymatycznej redukcji ksylozy przez zależną od NADPH (forma zredukowana estru fosforanowego dinukleotydu nikotynoamidoadeninowego) reduktazę ksylozy, a następnie może być utleniany do ksylulozy przez dehydrogenazę ksylitolu w obecności NAD^+ , która w szeregu kolejnych reakcji może zostać przekształcona w pirogronian (rys. 18).



Rysunek 18. Schemat przebiegu konwersji ksylozy do ksylitolu i ksylulozy [97]

Źródłem enzymów w przemianach są różne gatunki grzybów, m.in.: *Candida guilliermondii*, *Candida parapsilosis* i *Debaryomyces hansenii*. W zależności od stosowanego szczepu proces redukcji ksylozy odbywa się w różnych warunkach temperatury (30–40 °C) i pH (4,5–7,0) [97]. Wpływ na przebieg przemiany ma także obecność różnych związków chemicznych, zarówno promotorów, jak i inhibitorów.

Ksylitol i ksyluloza nie są jednak jedynymi możliwymi produktami przemiany ksylozy. Cukier ten można przekształcić także na drodze enzymatycznego utleniania do kwasu ksylonowego. Konieczna jest jednak obecność w układzie dehydrogenazy ksylozy zależnej od redukcji NAD^+ do NADH (rys. 19). Źródłem dehydrogenazy ksylozy mogą być bakterie pochodzące z rodzajów: *Pseudomonas* sp. i *Gluconobacter* sp. Bakterie te charakteryzują się wrażliwością na kwaśne środowisko, dlatego proces przemiany ksylozy w kwas ksylonowy przebiega w pH wyższym niż 5,5 [101].

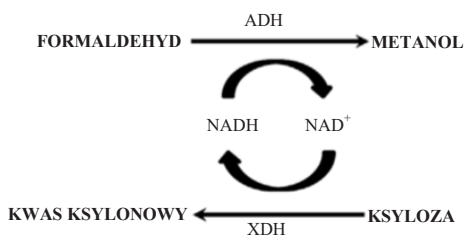


Rysunek 19. Schemat konwersji ksylozy do kwasu ksylonowego [100]

Kwas ksylonowy, ze względu na ograniczenia produkcyjne nie jest komercyjnie wytwarzany, szeroko stosowanym związkiem chemicznym. Znajduje jednak zastosowanie dzięki podobieństwu do kwasu glukonowego i jest używany, jako prekursor np. w syntezie butano-1,2,4-triolu, jako biopestycyd, a także poprawia wchłanianie witaminy C [101,102]. Chun i wsp. zaproponowali użycie kwasu ksylonowego jako środka dyspergującego cement i redukującego ilość wody w betonie. W oparciu o wyniki przeprowadzonych dotąd badań stwierdzono, że może on efektywnie zastąpić nie tylko kwas glukonowy, czy jego pochodne, ale także lignosulfonian, stosowany do zwiększania wytrzymałości betonu [103]. Natomiast Zhou i wsp. opracowali równoczesną syntezę kwasu ksylonowego i 1,3-dihydroksyacetonu z ksylozy i glicerolu, pochodzących z cieczy odpadowej po fermentacji alkoholowej, z wykorzystaniem dehydrogenazy ksylozy i glicerolu [102].

Ze względu na występowanie w powyższych układach, kofaktorów enzymatycznych naukowcy podjęli próbę stworzenia systemów, które

będą umożliwiały regenerację tych związków i efektywne prowadzenie konwersji, a co za tym idzie także obniżenie kosztów prowadzenia procesów biotechnologicznych. Marpani i wsp. zaproponowali system dwóch reakcji tworzących system regeneracji kofaktora NADH (rys. 20). Skuteczne działanie układu bienzymatycznego zostało potwierdzone eksperymentalnie, bowiem uzyskano wysokie wydajności syntezy produktów. Wyniki te są dobrą podstawą do dalszych badań w kierunku regeneracji kofaktorów [104].



Rysunek 20. Konwersja formaldehydu do metanolu za pomocą dehydrogenazy alkoholowej (ADH) oraz jednoczesna przemiana ksylozy do kwasu ksylonowego katalizowana przez dehydrogenazę ksylozy (XDH) wraz z regeneracją kofaktora enzymatycznego [104]

Ksyloza, podobnie jak glukoza, czy arabinoza, mannoza oraz galaktoza, znajduje szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Wspomniane cukry są niezaprzeczalnie cennym produktem powstającym dzięki zastosowaniu katalizatorów enzymatycznych. Wysoka efektywność i wydajność procesów oraz szerokie możliwości aplikacyjne produktów powstających podczas reakcji przebiegających przy pomocy biokatalizatorów dodatkowo zwiększają zasadność rozpowszechniania metod prowadzenia procesu konwersji enzymatycznej biomasy. Ponadto mnogość białek katalitycznych biorących udział w degradacji lignocelulozy wymusza prowadzenie w tym nurcie dalszych badań naukowych zakrojonych na szeroką skalę.

5. Podsumowanie

Biomasa lignocelulozowa stanowi niezwykle atrakcyjną alternatywę dla wykorzystywanych dotąd paliw kopalnych, a związki, które można z niej pozyskać mogą zostać z powodzeniem zastosowane w wielu różnych dziedzinach nauki oraz przemysłu. Kluczowy etap w praktycznym wykorzystaniu biomasy stanowi jej obróbka wstępna, umożliwiająca pozyskanie oraz dalszą konwersję

cennych substancji, m.in. monosacharydów, kwasów organicznych czy furanów. Spośród kilku metod obróbki wstępnej największe zainteresowanie wzbudziły techniki wykorzystujące enzymy, ze względu na ich prowadzenie w łagodnych warunkach procesowych oraz znikomy negatywny wpływ na środowisko naturalne. W celu możliwie całkowitej degradacji biomasy wykorzystywane są enzymy zarówno celulolityczne, hemicelulolityczne, jak i ligninolityczne. Warto dodać, że biokatalizatory z tych samych grup stosowane są nie tylko na etapie obróbki wstępnej, lecz także podczas dalszych etapów konwersji cennych związków do produktów znajdujących praktyczne zastosowanie aplikacyjne. Jednak wszystkie procesy enzymatycznej konwersji wymagają efektywnego rozdzielenia produktów, w celu zapewnienia ich jak najwyższej czystości, dlatego obecnie stosowane są metody reaktywnej separacji biokatalitycznej, których efektem jest otrzymanie strumienia produktów o pożądanej jakości. Należy podkreślić, że obecnie stosowane są głównie enzymy w formie wolnej, które charakteryzują się szybką utratą aktywności oraz ograniczoną możliwością wielokrotnego wykorzystania co negatywnie wpływa na aspekt ekonomiczny realizowanych przemian. Dlatego w przyszłości duży nacisk zostanie położony na wykorzystanie enzymów w formie immobilizowanej co podniesie efektywność realizowanych procesów. Dodatkowo, ze względu na coraz bardziej rygorystyczne wymogi innowacyjnych gałęzi przemysłu, konieczne będzie stosowanie wysoce specjalistycznych enzymów umożliwiających konwersję produktów obróbki wstępnej biomasy do pożądanych związków, o wysokiej czystości, gotowych do dalszego użycia w produktach przemysłowych.

Podziękowania

Praca została sfinansowana i przygotowana w ramach projektu badawczego realizowanego w Politechnice Poznańskiej nr 03/32/DSPB/0806.

Literatura

1. Jawaid M., Paridah T., Saba N., *Introduction to biomass and its composites w Lignocellulosic fibre and biomass-based composite materials*, praca zbiorowa (pod red. Jawaid M., Paridah T., Saba N.), Woodhead Publishing, Sawston, 2017.
2. Harmsen P., Huijgen W., Bermudez L., Bakker R., *Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass. Report 1184*, Wageningen UR Food & Biobased Research, Wageningen, 2010.

3. Kandhola G., Djiroleu A., Carrier D.J., Kim J.W., *Pretreatments for enhanced enzymatic hydrolysis of pinewood: A review*, *Bioenergy Research*, 10 (2017) 1138–1154.
4. Kobrycz M., *Biomasa jako nośnik energii odnawialnej w Ochrona powietrza atmosferycznego: wybrane zagadnienia*, praca zbiorowa (pod red. Musialik-Piotrowska A., Rutkowski J.), *Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych*, Wrocław, 2012.
5. Agbor V.B., Cicek N., Sparling R., Berlin A., Levin D.B., *Biomass pretreatment: Fundamentals toward application*, *Biotechnology Advances*, 29 (2011) 675–685.
6. Wyman C., Cai C., Kumar R., *Bioethanol from lignocellulosic biomass, Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, Springer, Nowy Jork, 2017.
7. Dinca M., Ferdes M., Paraschiv G., Ungureanu N., Vladut V., Moiceanu G., Zabava B., *Lignocellulosic biomass pretreatment for biofuel production*, Conference Paper: The 13th Annual Meeting „Durable Agriculture – Agriculture of the Future”, 47 (2017) 310–316.
8. Barcelos C., Rocha V., Groposo C., Machado de Castro A., Pereira Jr N., *Enzymes and accessory proteins involved in the hydrolysis of lignocellulosic biomass for bioethanol production w Mycology: Current and future developments, Fungal biotechnology for biofuel production*, praca zbiorowa (pod red. Silva R.), Bentham Books, Sharjah, 2015.
9. Vanholme R., Demedts B., Morreel K., Ralph J., Boerjan W., *Lignin biosynthesis and structure*, *Plant Physiology*, 153 (2010) 895–905.
10. Żygo M., Prochoń M., *Enzymatyczne metody otrzymywania nanowłókien celulozowych, Eliksir*, 1 (2017) 26–29.
11. Ezeilo U.R., Zakaria I.I., Huyop F., Wahab R.A., *Enzymatic breakdown of lignocellulosic biomass: The role of glycosyl hydrolases and lytic polysaccharide monoxygenases*, *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 31 (2017) 647–662.
12. Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., *Biomasa jako paliwo w energetyce*, *Rocznik Ochrona Środowiska*, 17 (2015) 900–913.
13. Maurya D.P., Singla A., Negi S., *An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol*, 3 *Biotech*, 5 (2015) 597–609.

14. Budzyński W., Bielski S., *Surowce energetyczne pochodzenia rolniczego. Biomasa jako paliwo stałe*, Acta Scientiarum Polonorum Agricultura, 3 (2004) 15–26.
15. Dhyani V., Bhaskar T., *A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass*, Renewable Energy, 129 (2018) 695–716.
16. Brodeur G., Yau E., Badal K., Collier J., Ramachandran B., Ramakrishnan S., *Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: A review*, Enzyme Research, 2011 (2011) 1–17.
17. Kordala N., Lewandowska M., Świątek M., Bednarski W., *Ocena zależności efektów hydrolizy enzymatycznej polisacharydów miskanta olbrzymiego i słomy rzepakowej od warunków ich wstępnej obróbki amoniakiem*, Acta Scientiarum Polonorum, 12 (2013) 19–30.
18. Lalak J., Kasprzycka A., Murat A., Paprota E., Tys J., *Obróbka wstępna biomasy bogatej w lignocelulozę w celu zwiększenia wydajności fermentacji metanowej*, Acta Agrophysica, 21 (2014) 51–62.
19. Vyas P., Kumar A., Singh S., *Biomass breakdown: A review on pretreatment, instrumentations and methods*, Frontiers in Bioscience (Elite Edition), 1 (2018) 155–174.
20. Witaszek K., Pilarska A., Pilarski K., *Wybrane metody wstępnej obróbki surowców roślinnych stosowanych do produkcji biogazu*, Ekonomia i środowisko, 2 (2015) 130–144.
21. Kumari D., Singh R., *Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: A critical review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 90 (2018) 877–891.
22. Dąbkowska K., Chmielewska I., Pilarek M., Szewczyk K., *Wpływ metody wstępnej obróbki surowca lignocelulozowego na efektywność hydrolizy enzymatycznej*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 4 (2012) 112–114.
23. Ioelovich M., Morag E., *Study of enzymatic hydrolysis of mild pretreated lignocellulosic biomasses*, Bioresources, 7 (2012) 1040–1052.
24. Leja K., Lewandowicz G., Grajek W., *Produkcja bioetanolu z surowców celulozowych*, Biotechnologia, 4 (2009) 88–101.
25. Pramanik K., Sahu S., *Biological treatment of lignocellulosic biomass to bioethanol*, Advances in Biotechnology and Microbiology, 5 (2017) 1–3.

26. Abdel-Hamid A.M., Solbiati J.O., Cann I.K.O., *Insights into lignin degradation and its potential industrial applications*, *Advances in Applied Microbiology*, 82 (2013) 1–28.
27. Robak K., Balcerek M., *Rola obróbki wstępnej biomasy lignocelulozowej w produkcji bioetanolu II generacji*, *Acta Agrophysica*, 24 (2017) 301–318.
28. Giardina P., Sannia G., *Laccases: Old enzymes with a promising future*, *Cellular and Molecular Life Sciences*, 72 (2015) 855–856.
29. Hatakka A., *Biodegradation of lignin w: Biopolymers. Lignin, humic substances and coal*, praca zbiorowa (pod red. Hofrichter M., Steinbüchel A.), Viley-VCH, Weinheim, 2013.
30. <https://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>, dostep: 27.08.2017
31. Valli K., Warriishi H., Gold M.H., *Oxidation of monomethoxylated aromatic compounds by lignin peroxidase: Role of veratryl alcohol in lignin biodegradation*, *Biochemistry*, 29 (1990) 8535–8539.
32. Alvarez C., Reyes-Sosa F., Diez B., *Enzymatic hydrolysis of biomass from wood*, *Microbial Biotechnology*, 9 (2016) 1–8.
33. Chandel A., Goncalves B., Strap J., da Silva S., *Biodelignification of lignocellulose substrates: An intrinsic and sustainable pretreatment strategy for clean energy production*, *Critical Reviews in Biotechnology*, 35 (2015) 281–293.
34. Gupta R., Saini V., Bhatt R., Thapliyal B., Naithani S., *Influence of mechanical operation on the biodelignification of Eucalyptus tereticornis by Trametes versicolor*, *Cellulose Chemistry and Technology*, 47 (2013) 759–764.
35. Maki M., Leung K.T., Qin W., *The prospects of cellulose – producing bacteria for the bioconversion of lignocellulosic biomass*, *International Journal of Biological Sciences*, 5 (2009) 500–516.
36. Poszytek K., *Mikrobiologiczna utylizacja celulozy*, *Postępy Mikrobiologii*, 55 (2016) 132–146.
37. Świątek K., Lewandowska M., Świątek M., Bednarski W., *Doskonalenie warunków hydrolizy enzymatycznej polisacharydów zawartych w słomie rzepakowej*, *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 570 (2012) 107–116.
38. Karigar C., Rao S., *Role of microbial enzymes in the bioremediation of pollutants: A review*, *Enzyme Research*, 2011 (2011) 1–11.

39. Kumar R., Sing S., Singh O., *Bioconversion of lignocellulosic biomass: biochemical and molecular perspectives*, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 35 (2008) 377–391.
40. <http://www.wikiwand.com/bs/Celulaza>, dostęp: 06.09.2018
41. Zdarta J., Jędrzak A., Kłapiszewski Ł., Jesionowski T., *Immobilization of cellulase on a functional inorganic-organic hybrid support: Stability and kinetic study*, Catalysts, 7 (2017) 1–17.
42. Keshk S., *Cellulase application in enzymatic hydrolysis of biomass w New and future developments in microbial biotechnology and bioengineering. Microbial cellulase system properties and applications*, praca zbiorowa (pod red. Gupta Kumar V.), Elsevier, Oxford, 2016.
43. Ali N., Ting Z., Khan Y., Athar M., Long M., *Enzymatic hydrolysis of cellulosic biomass for the production of biofuels: A review*, International Journal of Engineering and Technical Research, 2 (2014) 89–96.
44. Lyczakowski J., Wicher K., Terrett O., Faria-Blanc N., Yu X., Brown D., Krogh K., Dupree P., Busse-Wicher M., *Removal of glucuronic acid from xylan is a strategy to improve the conversion of plant biomass to sugars for bioenergy*, Biotechnology for Biofuels, 10 (2017) 1–11.
45. Wesołowska-Trojanowska M., Targoński Z., *Hemicelulazy – właściwości, otrzymywanie i zastosowanie*, Nauki Inżynierskie i Technologie, 2 (2015) 79–94.
46. Tokarzewska-Zadora J., Rogalski J., Szczodrak J., *Enzymy rozkładające ksylan – charakterystyka i zastosowanie w biotechnologii*, Biotechnologia, 2 (2005) 163–182.
47. Sun J., Tian C., Diamond S., Glass N., *Deciphering transcriptional regulatory mechanisms associated with hemicellulose degradation in Neurospora crassa*, Eukaryotic Cell, 11 (2012) 482–493.
48. Prendecka M., Rogalski J., Szczodrak J., *Enzymatyczna hydroliza mannonów roślinnych*, Biotechnologia, 1 (2005) 61–78.
49. Yeoman C., Han Y., Dodd D., Schroeder C., Mackie R., Cann I., *Thermostable enzymes as biocatalysts in the biofuel industry*, Advances in Applied Microbiology, 70 (2010) 1–55.
50. Yoo H., Lee J., Suh Y., Kim S., Park S., Kim S., *Immobilization of acetyl xylan esterase on modified graphite oxide and utilization to peracetic acid production*, Biotechnology and Bioprocess Engineering, 19 (2014) 1042–1047.

51. Kumar P., Gupta A., Dhakate S., Mathur R., Nagar S., Gupta V., *Covalent immobilization of xylanase produced by Bacillus pumilus SV-85S on electrospun polymethyl methacrylate nanofiber membrane*, *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 60 (2013) 162–169.
52. Panagiotou G., Olsson L., *Effect of compounds released during pretreatment of wheat straw on microbial growth and enzymatic hydrolysis rates*, *Biotechnology and Bioengineering*, 96 (2007) 250–258.
53. Ludwig D., Amann M., Hirth T., Rupp S., Zibek S., *Development and optimization of single and combined detoxification processes to improve the fermentability of lignocellulose hydrolyzates*, *Bioresource Technology*, 133 (2013) 455–461.
54. Jurado M., Prieto A., Martínez-Alcalá A., Martínez A.T., Martínez M.J., *Laccase detoxification of steam-exploded wheat straw for second generation bioethanol*, *Bioresource Technology*, 100 (2009) 6378–6384.
55. Nguyen N., Fargues C., Guiga W., Lameloise M.L., *Assessing nanofiltration and reverse osmosis for the detoxification of lignocellulosic hydrolysates*, *Journal of Membrane Science*, 487 (2015) 40–50.
56. Teella A., Huber G.W., Ford D.M., *Separation of acetic acid from the aqueous fraction of fast pyrolysis bio-oils using nanofiltration and reverse osmosis membranes*, *Journal of Membrane Science*, 378 (2011) 495–502.
57. Barker P., Ganetsos G., Ajongwen N., *A novel approach to the production of clinical-grade dextran*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 57 (1993) 21–26.
58. Mah K.H., Yussof H.W., Jalanni N.A., Seman M.N.A., Zainol N., *Separation of xylose from glucose using thin film composite (TFC) nanofiltration membrane: Effect of pressure, total sugar concentration and xylose/glucose ratio*, *Jurnal Teknologi*, 1 (2014) 93–98.
59. Menon V., Rao M., *Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept*, *Progress in Energy Combustion and Science*, 38 (2012) 522–550.
60. Rios G.M., Belleville M.P., Paolucci D., Sanchez J., *Progress in enzymatic membrane reactors – A review*, *Journal of Membrane Science*, 242 (2014) 189–196.

61. Luo J., Marpani F., Brites R., Frederiksen L., Meyer A.S., Jonsson G., Pinelo M., *Directing filtration to optimize enzyme immobilization in reactive membranes*, Journal of Membrane Science, 459 (2014) 1–11.
62. Zdarta J., Meyer A.S., Jesionowski T., Pinelo M., *Developments in support materials for immobilization of oxidoreductases: A comprehensive review*, Advances in Colloid and Interface Science, 258 (2018) 1–20.
63. Goulas A.K., Kapasakalidis P.G., Sinclair H.R., Rastall R.A., Grandison A.S., *Purification of oligosaccharides by nanofiltration*, Journal of Membrane Science, 209 (2002) 321–335.
64. Zdarta J., Meyer A.S., Jesionowski T., Pinelo M., *A general overview of support materials for enzyme immobilization: Characteristics, properties, practical utility*, Catalysts, 8 (2018) article number 92.
65. Rasera K., Ferla J., Dillon A.J.P., Riveiros R., Zeni M., *Immobilization of laccase from Pleurotus sajorcaju in polyamide membranes*, Desalination, 245 (2009) 657–661.
66. Matson S.L., Quinn, J.A., *In Membrane Handbook*, praca zbiorowa (pod red. In Ho W.S.W., Sirkar K.) Chapman and Hall Publisher, Nowy Jork, 1992.
67. Morthensen S.T., Luo J., Meyer A.S., Jørgensen H., Pinelo M., *High performance separation of xylose and glucose by enzyme assisted nanofiltration*, Journal of Membrane Science, 492 (2015) 107–115.
68. Morthensen S.T., Zeuner B., Meyer A.S., Jørgensen H., Pinelo M., *Membrane separation of enzyme-converted biomass compounds: Recovery of xylose and production of gluconic acid as a value-added product*, Separation and Purification Technology, 194 (2018) 73–80.
69. Morthensen S.T., Meyer A.S., Jørgensen H., Pinelo M., *Significance of membrane bioreactor design on the biocatalytic performance of glucose oxidase and catalase: Free vs. immobilized enzyme systems*, Biochemical Engineering Journal, 117 (2017) 41–47.
70. Morthensen S.T., Sigurdardóttir S.B., Meyer A.S., Jørgensen H., Pinelo M., *Separation of xylose and glucose using an integrated membrane system for enzymatic cofactor regeneration and downstream purification*, Journal of Membrane Science, 523 (2017) 327–335.
71. Sueb M.S.M., Luo J., Meyer A.S., Jørgensen H., Pinelo M., *Impact of the fouling mechanism on enzymatic depolymerization of xylan*

- in different configurations of membrane reactors*, Separation and Purification Technology, 178 (2017) 154–162.
72. Luo J., Zeuner B., Morthensen S.T., Meyer A.S., Pinelo M., *Separation of phenolic acids from monosaccharides by low-pressure nanofiltration integrated with laccase pre-treatments*, Journal of Membrane Science, 482 (2015) 83–91.
 73. Sua Z., Luo J., Pinelo M., Wan Y., *Directing filtration to narrow molecular weight distribution of oligodextran in an enzymatic membrane reactor*, Journal of Membrane Science, 555 (2018) 268–279.
 74. Hu X., Shi Y., Zhang P., Miao M., Zhang T., Jiang B., *D-mannose: Properties, production and applications: An overview*, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 15 (2016) 773–785.
 75. Coelho A., Berry G., Rubio-Gozalbo M., *Galactose metabolism and health*, Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care, 18 (2015) 422–427.
 76. Kordowska-Wiater M., Lisiecka U., Kostro K., *Improvement of Candida parapsilosis by genome shuffling for the efficient production of arabinol from L-arabinose*, Food Science and Biotechnology, 27 (2018) 1–9.
 77. Hu B., Lu Q., Jiang X., Dong X., Cui M., Dong C., Yang Y., *Pyrolysis mechanism of glucose and mannose: The formation of 5-hydroxymethylfurfural and furfural*, Journal of Energy Chemistry, 27 (2018) 486–501.
 78. Shi Y-B., Yin D., *A good sugar, D-mannose, suppresses autoimmune diabetes*, Cell and Bioscience, 7 (2017) 1–2.
 79. Yang Z., Duan J., Wang J., Liu Q., Shang R., Yang X., Lu P., Xia C., Wang L., Dou K., *Superparamagnetic iron oxide nanoparticles modified by polyethylenimine and galactose for siRNA targeted delivery in hepatocellular carcinoma therapy*, International Journal of Nanomedicine, 13 (2018) 1851–1865.
 80. Grimm D., Altamirano L., Paudel S., Welker L., Konkle M., *Modulation of cellular energetics by galactose and pioglitazone*, Cell and Tissue Research, 369 (2017) 641–646.
 81. Saha B., Kennedy G., *Mannose and galactose as substrates for production of itaconic acid by Aspergillus terreus*, Letters in Applied Microbiology, 65 (2017) 527–533.
 82. El-Mansi E., Ward F., Chopra A., *Microbiology of industrial fermentation: Central and modern concepts w Fermentation:*

- Microbiology and biotechnology*, praca zbiorowa (pod red. El-Mansi E., Bryce C., Dahhou B., Sanchez S., Demain A., Allman A.), CRC Press, Boca Raton, 2012.
83. Seki S., Gaultier A., *Exploring non-metabolic functions of glycolytic enzymes in immunity*, *Frontiers in Immunology*, 8 (2017) 1–8.
 84. Canback B., Andersson S., Kurland C., *The global phylogeny of glycolytic enzymes*, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99 (2002) 6097–6102.
 85. Singleton P., *Bakterie w biologii, biotechnologii i medycynie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2000.
 86. Marczyk B., Mucha P., Rotsztein H., *Działanie peelingów chemicznych najczęściej stosowanych w trądziku pospolitym*, *Dermatologia Kliniczna*, 11 (2012) 183–187.
 87. Kapuścińska A., Nowak I., *Zastosowanie kwasów organicznych w terapii trądziku i przebarwień skóry*, *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*, 69 (2015) 374–383.
 88. Kamiński W., Tomczak E., Górak A., *Biobutanol – production and purification methods*, *Ecological Chemistry and Engineering*, 18 (2011) 31–37.
 89. Sikora A., *Produkcja wodoru w procesach prowadzonych przez drobnoustroje*, *Postępy Mikrobiologii*, 47 (2008) 465–482.
 90. Pawlica-Kaczorowska J., Czaczyk K., *Klasyczne bakterie propionowe – taksonomia, warunki hodowlane oraz zastosowanie*, *Postępy Mikrobiologii*, 55 (2016) 367–380.
 91. Czupryński B., Kotarska K., *Zanieczyszczenia chemiczne spirytusów surowych związkami karbonylowymi*, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 48 (2009) 31–32.
 92. Ray R., Joshi V., *Fermented Foods: Past, present and future w Microorganisms and fermentation of traditional foods*, praca zbiorowa (pod red. Ray R., Didier M.), CRC Press, Boca Raton, 2014.
 93. Jurkowski M., Błaszczak M., *Charakterystyka fizjologiczno-biochemiczna bakterii fermentacji mlekowej*, *Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych*, 61 (2012) 493–504.
 94. Li R., Li Y., Lu L., Ren C., Li Y., Liu L., *An improved kinetic model for the acetone-butanol-ethanol pathway of Clostridium acetobutylicum and*

- model-based perturbation analysis*, BMC Systems Biology, 5 (2011) 1–11.
95. Sauer M., *Industrial production of acetone and butanol by fermentation – 100 years later*, FEMS Microbiology Letters, 363 (2016) 1–4.
 96. Sumbali G., Mehrotra R.S., *Microbial metabolism w: Principles of microbiology*, praca zbiorowa (pod red. Sumbali G., Mehrotra R.S.), McGraw-Hill Education, New Delhi, 2009.
 97. Lima de Albuquerque T., da Silva Jr I., de Macedo G., Valderez Ponte Rocha M., *Biotechnological production of xylitol from lignocellulosic wastes: A review*, Process Biochemistry, 49 (2014) 1779–1789.
 98. Arruda P., Felipe M., *Role of glycerol addition on xylose-to-xylitol bioconversion by Candida guilliermondii*, Current Microbiology, 58 (2008) 274–278.
 99. El-Baz A., Shetaia Y., Elkhoul R., *Xylitol production by Candida tropicalis under different statistically optimized growth conditions*, African Journal of Biotechnology, 10 (2011) 15353–15363.
 100. Mikkola J., Salmi T., Sjöholm R., *Effects of solvent polarity on the hydrogenation of xylose*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 76 (2001) 90–100.
 101. Richard P., Wiebe M., Toivari M., Mojzita D., Ruohonen L., Pentilla M., *Manufacture of xylonic acid*, patent amerykański, US 2012/0005788 A1, 5 styczeń 2012.
 102. Zhou X., Xu Y., Shiyuan Y., *Simultaneous bioconversion of xylose and glycerol to xylonic acid and 1,3-dihydroxyacetone from the mixture of pre-hydrolysates and ethanol-fermented waste liquid by Gluconobacter oxydans*, Applied Biochemistry and Biotechnology, 178 (2016) 1–8.
 103. Chun B., Dair B., Macuch P., Wiebe D., Porteneuve C., Jeknavorian A., *The development of cement and concrete additive*, Applied Biochemistry and Biotechnology, 129–132 (2006) 645–658.
 104. Marpani F., Sarossy Z., Pinelo M., Meyer A.S., *Kinetics based reaction optimization of enzyme catalyzed reduction of formaldehyde to methanol with synchronous cofactor regeneration*, Biotechnology and Bioengineering, 114 (2017) 2762–2770.

Rozdział 4

ACYLAZY – CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA, IMMOBILIZACJA ORAZ OBSZARY ZASTOSOWAŃ

**Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska, Daria Hernes, Joanna Klimek,
Maksymilian Ulewicz, Teofil Jesionowski**

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut
Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej,
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

1. Enzymy – informacje ogólne

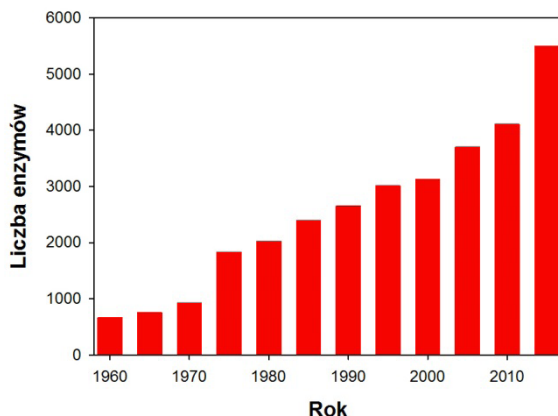
Enzymy są wielkocząsteczkowymi, trójwymiarowymi strukturami białkowymi, które działając jako katalizatory, przyspieszają przebieg reakcji biochemicznych. Dzieje się tak na skutek obniżenia energii aktywacji jednej z możliwych dróg reakcji i stabilizacji wysokoenergetycznego stanu przejściowego substrat-enzym, dzięki czemu stan równowagi chemicznej zostaje szybciej osiągnięty [1, 2].

Jak wykazały badania rentgenograficzne, każdy enzym posiada w swojej strukturze szczelinę, w której znajdują się łańcuchy boczne aminokwasów, odpowiadające za związanie odpowiedniego substratu oraz inne struktury – kofaktory – niezbędne w trakcie procesu katalizy. Szczelina ta zwana jest centrum aktywnym i stanowi centrum katalityczne enzymu [3]. Miejsce aktywne zajmuje małą część całkowitej objętości enzymu i posiada trójwymiarową strukturę. Tworzenie i zrywanie wiązań pomiędzy enzymem a substratem wymaga precyzyjnego dopasowania kształtu, geometrii i ułożenia grup funkcyjnych substratu względem centrum aktywnego. Tylko nieliczne cząsteczki substratu są zdolne do całkowitego wpasowania się w centrum aktywne konkretnego enzymu,

dlatego mówi się, że enzymy cechuje wysoka specyficzność i selektywność, a powstający produkt charakteryzuje się ściśle określonymi właściwościami [1, 2].

1.1. Podział enzymów

W ostatnich dziesięcioleciach obserwuje się ogromny rozwój enzymologii. W latach 50-tych ubiegłego stulecia pojawiła się informacja o 659 enzymach, w 1992 r. liczba ta 5-krotnie wzrosła, natomiast do końca 2014 r. odkryto już niespełna 5600 enzymów i ich ilość ciągle wzrasta [4, 5]. Rys. 1 przedstawia liczbę wyizolowanych enzymów w latach 1960-2010.



Rysunek 1. Wzrost liczby odkrytych enzymów w latach 1960-2015 [5]

Szeroki wachlarz biokatalizatorów spowodował trudności z ich nazewnictwem, dlatego w drugiej połowie XX wieku Międzynarodowa Unia Biochemii i Biologii Molekularnej (IUBMB) powołała Komisję ds. Enzymów (NC), której jednym z zadań było stworzenie jednoznacznej klasyfikacji enzymów. Raport Komisji z roku 1961 zawiera listę sklasyfikowanych enzymów ze względu na rodzaj katalizowanej reakcji. Podział ten obowiązuje do dnia dzisiejszego i nowo odkryte enzymy przypisywane są do poszczególnych grup [4, 6]. W tabeli 1 zestawiono klasy enzymów i katalizowane przez nie reakcje.

Oprócz ogólnego przypisania do określonej klasy, każdy enzym posiada nazwę i odpowiedni czteroczęściowy numer umożliwiający jego identyfikację

np. EC 2.1.3.1. Pierwsza cyfra określa klasę, do której enzym należy, kolejne oznaczają podklasy. Nazwa natomiast na ogół pochodzi od substratu i rodzaju reakcji, jaką enzym katalizuje [5].

Tabela 1. Klasyfikacja enzymów wg NC-IUBMB

Klasa	Nazwa	Katalizowana reakcja
I	oksydoreduktazy	utlenianie i redukcja $AH_2 + B \rightarrow A + BH_2$ lub $AH_2 + B^+ \rightarrow A + BH + H^+$
II	transferazy	przenoszenie grup funkcyjnych z donora na akceptor $AX + B \rightarrow A + BX$
III	hydrolazy	hydroliza $A-B + H_2O \rightarrow AH + BOH$
IV	liazy	odszczerpienie grup funkcyjnych i rozkład wiązań chemicznych $A=B + X-Y \rightarrow A-B$ $\begin{array}{c} \quad \\ X \quad Y \end{array}$
V	izomerazy	izomeryzacja $A \rightarrow B$
VI	ligazy	generowanie nowych związków poprzez wytworzenie wiązania $A + B + NTP \rightarrow A-B + NDP + P$ lub $A + B + NTP \rightarrow A-B + NMP + PP$

1.2. Zastosowanie enzymów

Ogromny rozwój enzymologii w ostatnich latach powoduje ciągle znajdowanie nowych zastosowań enzymów, nie tylko w skali laboratoryjnej, ale i technologicznej. Poznanie mechanizmów procesów enzymatycznych przebiegających naturalnie w organizmach stanowi podstawę do ich odwzorowania i zastosowania w innych dziedzinach życia. Często procesy z użyciem enzymów oprócz znacznego przyspieszenia reakcji przebiegają

w sposób korzystny dla środowiska: zmniejsza się emisja zanieczyszczeń do wody i powietrza oraz ilość poreakcyjnych odpadów, co jest niezwykle ważne w świetle obecnych przepisów i regulacji dotyczących ochrony środowiska [7].

Jednym z najszerszej badanych zastosowań enzymów jest medycyna oraz przemysł farmaceutyczny i kosmetyczny. W organizmie ludzkim obecnych jest wiele enzymów, które katalizują reakcje biochemiczne, a tym samym odpowiadają za prawidłowe jego funkcjonowanie. Jeżeli zostanie zaburzona struktura, bądź któraś z funkcji enzymu, dana przemiana biochemiczna nie zajdzie, co może doprowadzić do uszkodzenia bądź śmierci organizmu. Jednym z obiecujących sposobów, aby temu zapobiec, jest tzw. enzymatyczna terapia zastępcza (*z ang. enzyme replacement therapy – ERT*), która polega na dożylnym wprowadzaniu do organizmu enzymu, którego działanie zostało zaburzone [8, 9]. Na przykład chorujący na mukopolisacharydozę ma deficyt hydrolaz, dlatego określone cząsteczki zamiast zostać rozłożone, akumulują się w postaci nierozłożonej, co powoduje wzrost rozmiarów a następnie uszkodzenie komórki. W ERT stosuje się laronidazę, galsulfazę, idursulfazę, które zastępują kolejno enzymy: α -L-iduronidazę, arylosulfatazę B oraz sulfatazę L-irudonianu [9].

Istnieje wiele chorób, w leczeniu, których nie podaje się enzymów dożylnie, lecz doustnie lub w formie inhalacji. Enzymy pełnią funkcję bardzo dobrych leków, ponieważ działają selektywnie na określony rodzaj choroby, co jest szczególnie istotne w leczeniu nowotworów. Ostatnie badania nad PEG-ilowaną deaminazą asparginową wykazały, że enzym ten może hamować rozwój czerniaka. Wiele enzymów przeciwnowotworowych i przeciwwirusowych pozostaje na chwilę obecną w fazie badań klinicznych [10]. Dodatkowo enzymy wykazują działanie antibakteryjne, dzięki czemu mogą być stosowane w czasie infekcji bakteryjnych jako analog antybiotyku. Przykładem jest lizozym i jego modyfikowane formy, które katalizują reakcję hydrolizy wiązań (1,4)- β -glikozydowych pomiędzy kwasem *N*-acetylmuraminowym (NAM) i *N*-acetyloglukozaminą (NAG) występujących w ścianie komórkowej bakterii [11] lub aminopenicyliny powodujące dodatkowo autolizę bakterii poprzez dezaktywację inhibitorów hydrolaz [7]. Na rynku dostępne są preparaty, których głównym składnikiem jest pojedynczy enzym lub ich mieszanina, jak w przypadku suplementów na problemy trawienne, gdzie występują enzymy: lipazy, amylazy i proteazy odpowiedzialne za rozkład składników pokarmowych [10].

Enzymy stanowią innowacyjny i bezpieczny składnik kosmetyków, szczególnie przeciwstarzeniowych. Peroksydazy, występujące naturalnie w roślinach, na przykład nasionach kopru włoskiego, dodawane są do kremów,

aby chronić skórę przed wolnymi rodnikami, a tym samym uszkodzeniami DNA komórki [12]. W literaturze można znaleźć również wzmianki o zastosowaniu enzymów pochodzących z grzybów jako naturalnych rozjaśniaczy skóry. Dzięki ich działaniu wyprodukowana przez organizm melanina ulega degradacji, co sprzyja rozjaśnieniu plam naskórnych [13].

Innym zastosowaniem enzymów jest przemysł tekstylny i skórzany, gdzie biokatalizatory biorą udział w niemal każdym etapie produkcji. Amylazy stosowane są do usuwania warstwy kleju skrobiowego z tkanin wskutek hydrolizy cząsteczek skrobi [14,15], celulazy działają, jako środki bioczyszczące nieniszczące włókien, a lakazy wybielają materiał dzięki katalizowanym procesom utleniania i redukcji [14]. W trakcie garbowania skór naturalnych najbardziej interesujące są: proteazy, lipazy i keratynazy. Proteazy odpowiedzialne są za hydrolizę białek, dzięki czemu kolagen staje się bardziej dostępny dla wody. Lipazy hydrolizują substancje tłuszczowe, oleje i smary obecne w hypodermie zwierząt. Keratynazy z kolei powodują rozkład keratyny i wiązań siarczkowych we włosach. Enzymy pochodzące z tych grup stosowane są od procesu moczenia skóry, poprzez barwienie i odtłuszczanie, aż po degradację odpadów poprodukcyjnych [16]. Niezależnie od rodzaju otrzymywanych produktów tekstylnych, sztucznych czy naturalnych, zastosowanie odpowiednich warunków i enzymów na etapie produkcji bardziej korzystnie wpływa na środowisko, ponieważ nie stosuje się szkodliwych chemikaliów, zużywa się mniej wody i energii, a cały proces przebiega szybciej [14–16]. Jakość tkanin jest porównywalna z jakością materiału otrzymanego na drodze chemicznej [16].

Kolejnym obszarem, gdzie zastosowanie znalazły enzymy jest przemysł spożywczy. Oprócz powszechnego wykorzystania np. amylaz w cukiernictwie, w tym do produkcji środków zagęszczających, syropów cukrowych i budyniu, w piwowarstwie na etapie przygotowania do fermentacji lub lipaz w celu skrócenia czasu dojrzewania serów, w literaturze można znaleźć wiele innych konkretnych zastosowań [17]. Ciekawym przykładem jest wykorzystanie tanazy hydrolizującej wiązania estrowe galusanu, jednego ze składników występujących w liściach herbacianych, w celu polepszenia właściwości tzw. herbaty gotowej do spożycia, która nie wymaga zaparzania, ale można ją rozpuścić w zimnej wodzie. Enzym ten dodawany jest na kilku etapach produkcji w celu poprawy ekstrakcyjności składników ze świeżych liści drzewa herbacianego, zapobieganiu tworzenia się „piany” na powierzchni napoju oraz zahamowaniu jego mętnienia [18]. α -amylazy, które rozbijają wiązania α -1,4-glikozydowe w wielocukrach, mają zastosowanie w piekarnictwie. Dodawane na etapie wyrobu ciasta hydrolizują skrobię do cukrów prostszych, które są bardziej dostępne dla drożdży w trakcie fermentacji i ciasto staje się bardziej

pulchne. W połączeniu z pullulanazą, rozkładającą wiązania α -1,6-glikozydowe, poprawiają teksturę ciasta oraz zapobiegają gumowatości wypieku, przedłużając okres jego przydatności do spożycia [18, 19].

Na półkach sklepowych znajduje się wiele płynów, proszków i żeli do prania bądź zmywania, w których składzie pojawiają się enzymy odpowiedzialne za polepszenie właściwości czyszczących i pracę w mniej szkodliwych warunkach, np. niskim bądź wysokim pH. W zależności od przeznaczenia produktu składnikami „piorącymi” są lipazy, amylazy oraz peroksydazy. Katalizując odpowiednie reakcje, powodują usunięcie tłustych i intensywnych zabrudzeń poprzez hydrolizę cząsteczek tłuszczu oraz wybielanie tkanin dzięki utlenianiu i redukcji. Dodatkowo w porównaniu z konwencjonalnymi środkami piorącymi, enzymy mogą działać w niższej temperaturze, są nietoksyczne i nie niszczą powierzchni, z której usunięto zanieczyszczenie oraz są przyjazne dla skóry [20].

Enzymy są biokatalizatorami, dlatego często wykorzystywane są w syntezie chemicznej. Ważnym aspektem jest selektywność względem substratów, co pozwala otrzymać ściśle określone produkty o wysokiej czystości. Jednym z przykładów jest enzymatyczna enancjoselektywna redukcja. Substratami w tej reakcji są m.in. aryloallilowe ketony, które w reakcji katalizowanej dehydrogenazą z dodatkiem kofaktora, przekształcane są w alkohole aryloallilowe. Produkt charakteryzuje się wysoką czystością enancjoselektywną oraz wydajnością na poziomie 50% [21]. Biokatalizatory mogą znaleźć zastosowanie również w bardziej znanych reakcjach organicznych. W jednym z artykułów autorka opisuje szereg zastosowań dla endopeptydazy serynowej dostępnej na rynku, która hydrolizuje wiązanie peptydowe wewnątrz łańcucha polipeptydowego. Dla przykładu jej aktywność wykazano w reakcji typu Michaela, pomiędzy drugorzędową aminą a akrylonitrylem. W zależności od użytej aminy zaobserwowano od kilku – do kilkudziesięciokrotnie większe stężenie produktu w odniesieniu do reakcji bez katalizatora, gdzie czas obu reakcji był taki sam [22].

W ostatnim dziesięcioleciu, ze względu na biodegradowalność i odnawialność, wzrosło zainteresowanie otrzymywaniem i wykorzystaniem biodiesla. Estry kwasów tłuszczowych stanowią substytut dla tradycyjnych paliw. Obecnie główną metodą otrzymywania biodiesla jest reakcja transestryfikacji olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych z użyciem kwasowych lub zasadowych katalizatorów chemicznych. Alternatywą dla chemikaliów stały się enzymy – lipazy pozyskiwane z surowców naturalnych. Zaletami biokatalizy są: mniejsze zużycie energii, łagodniejsze warunki reakcji oraz łatwiejsze oddzielenie enzymu

od mieszaniny poreakcyjnej i oczyszczenie produktu [23]. Obok substratów olejowych, wykorzystane w przemyśle paliwowym mogą być inne składniki, w tym biomasa ligninocelulozowa. W warunkach chemicznej katalizy szczególnie trudne do rozkładu są surowce celulozowe, natomiast proces ten ułatwia zastosowanie enzymów. W zależności od zastosowanego substratu mogą brać udział w reakcji na przykład: celulazy rozkładające celulozę do pentoz i heksoz na skutek rozerwania wiązania β -1,4-glikozydowego, hydrolaza celobiozowa katalizująca rozpad celobiozy, esteraza ksylenowo-ksylanowa i glukuronoilowa hydrolizujące wiązania estrowe w ksylanie i hemicelulozie, oksydoreduktazy ligninocelulozowe powodujące degradację ligniny [24]. Przebadano również wpływ obecności enzymu na wydajność procesu oraz ilość metanu w trakcie produkcji biogazu. Substratami były odpady rolnicze, a proces prowadzono równoległe w reaktorach bez oraz z użyciem enzymu z klasy hydrolaz. Po zakończeniu procesu potwierdzono, że biokatalizator zwiększa wydajność reakcji oraz zawartość metanu w biogazie od kilku do kilkunastu procent, dlatego może być stosowany w celu wzmocnienia produkcji biopaliwa [25].

Podsumowując powyższe przykłady, można zauważyć, że enzymy znajdują zastosowanie w niemal każdej dziedzinie życia. Są cennym obiektem badań wielu jednostek naukowych w celu ulepszenia procesów, zmniejszenia kosztów oraz wyeliminowania szkodliwych dla środowiska substancji.

2. Hydrolazy

W podrozdziale 1.2. przedstawiono różne zastosowania enzymów poparte konkretnymi przykładami. Większość z nich należy do trzeciej klasy enzymów – hydrolaz – katalizujących reakcję hydrolizy, w trakcie której z jednej cząsteczki substratu, w obecności wody powstają dwie składowe [6]. Schematycznie reakcję hydrolizy przedstawia równanie 1:



Różnorodność enzymów w klasie hydrolaz wynika z szerokiej gamy substratów, na które działają. W tabeli 2 przedstawiono podział hydrolaz na podklasy ze względu na rodzaj hydrolizowanego wiązania [26].

Każda klasa hydrolaz składa się z ponad 200 enzymów katalizujących hydrolizę kilku rodzajów związków. Esterazy obejmują lipazy, które rozrywają wiązania estrowe (między kwasem karboksylowym i alkoholem) w lipidach i fosfatazach, które działają analogicznie na fosforany. Węższa kategoria obejmuje

nukleazy, które są fosfatazami hydrolizującymi kwasy nukleinowe. Glikozydazy zrywają wiązania między cząsteczkami cukru w węglowodanach. Peptydazy hydrolizują wiązania peptydowe (między grupą kwasu karboksylowego jednego aminokwasu a grupą aminową drugiego) w cząsteczkach białka. Specyficzne hydrolazy także katalizują reakcje, które rozrywają wiązania: eterowe (C–O), węgiel-azot (C–N) inne niż wiązania peptydowe, bezwodnika kwasowego, węgiel-węgiel (C–C), fosfor-azot (P–N), siarka-azot (S–N), węgiel-fosfor (C–P), siarka-siarka (S–S) oraz węgiel-siarka (C–S) [27].

Tabela 2. Podział hydrolaz na podklasy względem hydrolizowanego wiązania

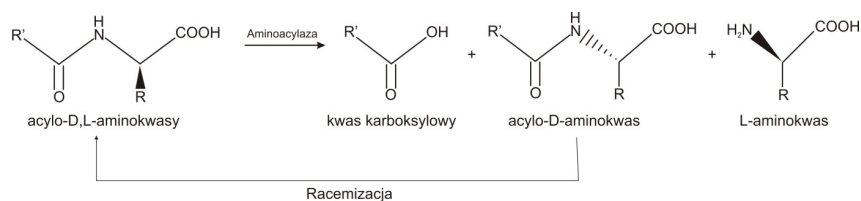
Symbol enzymu	Rodzaj hydrolizowanego wiązania
EC 3.1	Estrowe
EC 3.2	Glikozydowe
EC 3.3	Eterowe
EC 3.4	Peptydowe
EC 3.5	C–N inne niż peptydowe
EC 3.6	C–O w bezwodnikach kwasowych
EC 3.7	C–C
EC 3.8	C-halogen
EC 3.9	P–N
EC 3.10	S–N
EC 3.11	C–P
EC 3.12	S–S
EC 3.13	C–S

2.1. Aminoacylaza

Jednym z ważnych enzymów należących do hydrolaz jest aminoacylaza, która działa na wiązanie węgiel-azot inne niż wiązanie peptydowe, szczególnie w liniowych amidach. Systematyczna nazwa tej klasy enzymów to amidohydrolaza *N*-acylo-*L*-aminokwasowa. Enzym ten występuje u zwierząt i bierze udział w hydrolizie *N*-acylowanych lub *N*-acetylowanych

aminokwasów. Działa na kwasy merkapturowe (S–koniugaty *N*-acetylo–L–cysteiny) i obojętne alifatyczne *N*-acylo–L–aminokwasy. Aminoacylaza bierze udział w cyklu mocznikowym i metabolizmie grup aminowych. Jest jednym z najważniejszych enzymów stosowanych w preparatywnej chemii organicznej, istnieją również dane w literaturze dotyczące jego specyficzności substratowej i stereo specyficzności [28, 29].

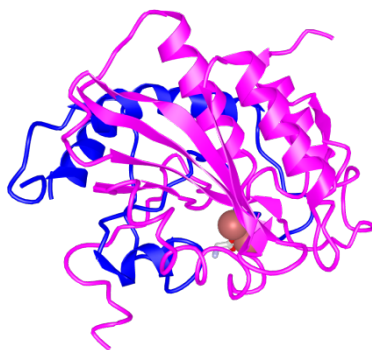
Wyróżnia się dwie odmiany enancjomeryczne aminoacylazy: L– i D–aminoacylaza. Pierwsza odmiana – L–aminoacylaza (inaczej aminohydrolaza *N*-acetylaminokwasowa lub acylaza), hydrolizuje wiązania peptydowe pomiędzy *N*-acetylo–L–aminokwasami powodując powstanie kwasów karboksylowych i L–aminokwasów [30]. Powszechnie występuje w różnych roślinach, zwierzętach (np. nerki wieprzowe) i mikroorganizmach (np. *Aspergillus oryzae i melleus*, *Pyrococcus furiosus* oraz *Thermococcus litoralis*) [31]. L–aminoacylazy pochodzące z *Aspergillus sp.* doskonale sprawdzają się jako biokatalizatory w procesach przemysłowych, są przede wszystkim niedrogie, bardziej stabilne w porównaniu do pozostałych i łatwo dostępne [32]. Od dawien dawna L–aminoacylazy wyizolowane z pleśni z gatunku *Aspergillus* były szeroko wykorzystywane do przemysłowej produkcji naturalnych aminokwasów (np. L–alaniny, L–metioniny, L–waliny), jak i nienaturalnych (kwas–L– α –aminomasłowy, L–norwalina, L–norleucyna) [30]. Ponadto w obecności pożywki organicznej enzym może katalizować szereg reakcji, takich jak regioselektywna transestryfikacja (alkoholiza) estrów, acylowanie alkoholi pierwszo- i drugorzędowych czy acylowanie amin. W najbliższym czasie znaczenie handlowe L–aminoacylazy wyizolowanej z pleśni z gatunku *Aspergillus* powinno wzrosnąć ze względu na jej wysoką enancjoselektywność i szeroką specyficzność substratową [33]. Na rys. 2 przedstawiono reakcję hydrolizy *N*-acetylo–DL–aminokwasów katalizowaną przez aminoacylazę.



Rysunek 2. Reakcja hydrolizy *N*-acetylo–DL–aminokwasów z udziałem L–aminoacylazy

Druga odmiana – D-aminoacylaza jest atrakcyjnym enzymem do wytwarzania D-aminokwasów poprzez deacylację N-acetylo-D-aminokwasów. Enzym ten ma coraz większe znaczenie handlowe, ponieważ D-aminokwasy są związkami pośrednimi w produkcji antybiotyków, pestycydów i bioaktywnych peptydów [34]. Zainteresowanie tą odmianą aminoacylazy pojawiło się we wczesnych latach 50-tych, kiedy Kameda i współpracownicy [35] wykazali występowanie tego wewnątrzkomórkowego enzymu w bakteriach glebowych. Głównym źródłem enzymu do 1980 r. były gatunki *Pseudomonas* i *Streptomyces*, ale ze względu na brak ścisłej stereospecyficzności D-aminoacylazy, naukowcy szukali gatunków produkujących enzym o lepszych właściwościach. Pod koniec lat 80-tych wyizolowano enzym z gatunku *Alcaliganes*, który jak się okazało był lepszy od wcześniej wykrytych ze względu na niewielką tendencję do hydrolizy N-acetylo-L-aminokwasów [36, 37].

Aminoacylaza jest metaloproteina, której centrum aktywne składa się z jednego lub dwóch związanych ze sobą atomów cynku. Vallee i Williams [38], zasugerowali, że jony Zn^{2+} pomagają w utrzymaniu konformacji miejsca aktywnego w czasie aktywnej katalizy enzymatycznej. W cząsteczce cynk tworzy związek koordynacyjny z aminokwasami i wodą. W skład enzymu wchodzi glutamina, histydyna i aspargina, aczkolwiek czasami zamiast glutaminy występuje histydyna. Odgrywają one znaczącą rolę w czasie procesu hydrolizy wiązań amidowych przeprowadzanego przez aminoacylazę. Otrzymanie pożądanej formy stereochemicznej aminokwasów przy użyciu aminoacylazy zależy od fizykochemicznych, chemicznych, enzymatycznych i biologicznych metod, które zostały zastosowane w procesie ich produkcji [39, 40]. Na rys. 3 zaprezentowano strukturę 3D aminoacylazy.

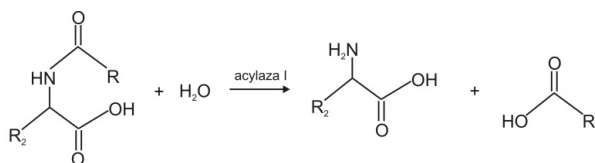


Rysunek 3. Struktura 3D aminoacylazy [41]

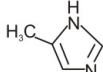
2.1.1. Rodzaje aminoacylasy

Wyróżnia się 3 odmiany aminoacylasy ze względu na rodzaj hydrolizowanego substratu. Są to aminoacylaza I (AA1), II (AA2) oraz III (AA3). Pod względem strukturalnym AA2 i AA3 wykazują podobieństwa na poziomie 42%, różnią się w większym stopniu od AA1 [42].

Acyłaza I (AA1, *N*-acyloaminoamidohydrolaza) jest enzymem, który hydrolizuje aminokwasy *N*-acetylowe do wolnego aminokwasu i kwasu octowego. Posiada on szeroką specyficzność substratową [28]. Katalizuje bowiem hydrolizę *N*-zakończonych grup acylowych w *L*-aminokwasach (Rys. 4), w tym *N*-acetylowane pochodne seryny, glutamianu, alaniny, metioniny, glicyny, leucyny i waliny. Na podatność *N*-acyloaminokwasów do hydrolizy za pomocą acylazy I ma wpływ kilka czynników, m.in.: stopień rozgałęzienia łańcucha aminokwasu, czy rodzaj aminokwasu i jego *N*-zakończenie. Acetylowanie *N*-końcowego aminokwasu (acetylowanie $-\text{NH}_2$) jest powszechną modyfikacją białka u eukarioty, ale rzadko występuje u prokariotów. Funkcjonalna aminoacylaza I jest kluczowa w ostatnim etapie procesu degradacji [43]. Enzym zawiera jeden jon cynku na podjednostkę, który można wymienić na dwuwartościowe jony kobaltu, manganu, niklu lub kadmu. Jest inaktywowany przez dializę w obecności 1,10-fenantroliny, a aktywność przywracana jest przez dodanie jonów cynku. Chociaż aktywność acylaz I jest wysoka w nerce, u wielu gatunków jest obecna w innych narządach, w tym w wątrobie, rdzeniu nadnerczy, trzustce, śledzionie, grasicy, mózgu, płucach, mięśniu sercowym i szkieletowym [29].

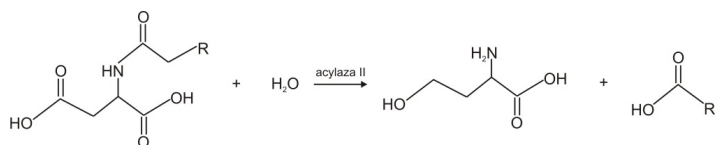


$\text{R} = -\text{CH}_3$ lub $-\text{CH}_2\text{Cl}$

$\text{R}_2 = \text{H}_2\text{C}(\text{---})_n\text{CH}_3$ lub 

Rysunek 4. Schemat reakcji katalizowanej przez acylazę I

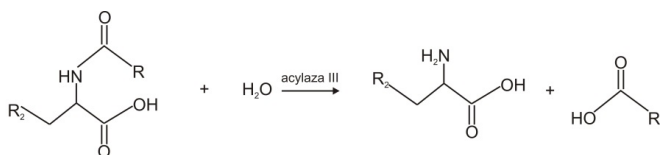
Drugi rodzaj aminoacylazy, czyli acylazę II (aspartoacylaza, amidohydrolaza *N*-acylo-L-asparaginianowa) wykryto podczas wczesnych badań ze świńskich frakcji nerkowych. Wykazały one, że obecna w nerkach aminoacylaza I rozszczepia wiele *N*-acyloaminokwasów (Rys. 5), prócz *N*-acetylo lub *N*-chloroacetylo-DL-asparaginianu. Dodatkowe badania wykazały, że *N*-acetylowane spartany były hydrolizowane przez enzym inny niż acylaza I. Funkcja aspartoacylazy nie jest znana, ale może odgrywać rolę w biologii mózgu, gdzie obecny jest *N*-acetylo-L-asparaginian. Wiadomo również, że niedobór aspartoacylazy jest cechą charakterystyczną choroby Canavan, autosomalnym recesywnym zaburzeniu charakteryzującym się gąbczastym zwyrodnieniem mózgu [29].



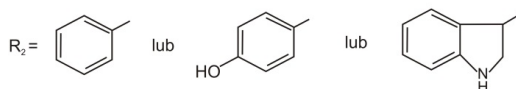
R = H lub Cl

Rysunek 5. Schemat reakcji katalizowanej przez acylazę II

Z kolei acylaza III katalizuje preferencyjnie *N*-deacetylację *N*-acyloaromatycznych aminokwasów (Rys. 6). Początkowo wyizolowano ją z nerki szczura i wykryto, że preferencyjnie rozszczepia ona kwasy *N*-acyloaromatyczne, w tym *N*-acetylo-L-tryptofan, *N*-acetylo-L-tyrozynę i *N*-acetylo-L-fenylalaninę [44, 45].



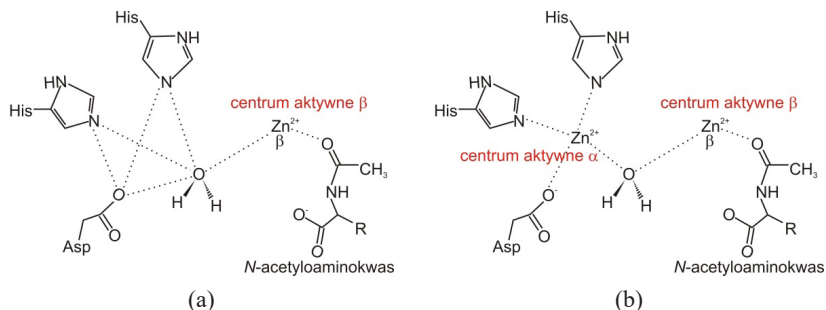
R = -CH₃ lub -CH₂Cl



Rysunek 6. Schemat reakcji katalizowanej przez acylazę III

2.1.2. Mechanizm aktywacji aminoacylasy

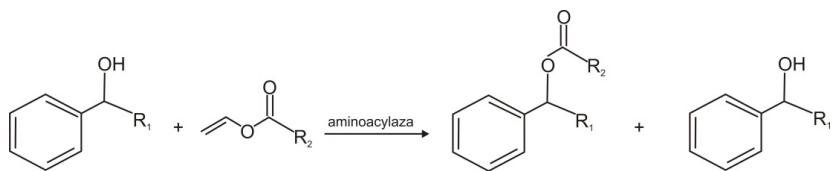
Lai i inni [45] stwierdzili, że aminoacylaza aktywowana jest przez jon Zn^{2+} wiążący się w miejscu β stanowiącym centrum aktywne, natomiast ulega dezaktywacji w momencie, kiedy drugi jon metalu przyłączy się w miejscu α . Istnieje mechanizm (Rys. 7), który zapobiega inhibicji, polegający na wprowadzeniu cysteiny, tworzącej mostek proteinowy zmniejszający powinowactwo metalu do miejsca α [47]. Przyłączenie metalu w miejscu β , charakteryzującym się silnym powinowactwem, skutkuje słabszym oddziaływaniem z miejscem α , i odwrotnie, brak jonu metalu w miejscu β powoduje automatyczne zwiększenie powinowactwa do miejsca α . Mutacja genu odpowiadającego za przyłączenie cysteiny powodująca zmianę aminokwasu na alaninę, serynę lub treoninę powoduje prawie całkowitą utratę zdolności wiązania metalu. Oczyszczony zmutowany enzym posiada podobną zawartość cynku co naturalny, ale jego aktywność enzymatyczna jest ok. 10^4 -krotnie mniejsza. Dodanie jonów cynku z niewielką zawartością cysteiny powoduje ponowny ok. 100-krotny wzrost aktywności nie mając wpływu na stałą Michaelisa. Fakt ten potwierdza, że reszty cysteiny mają wpływ na regulację aktywności enzymatycznej katalizatora.



Rysunek 7. Schemat mechanizmu (a) aktywacji i (b) dezaktywacji aminoacylasy [47]

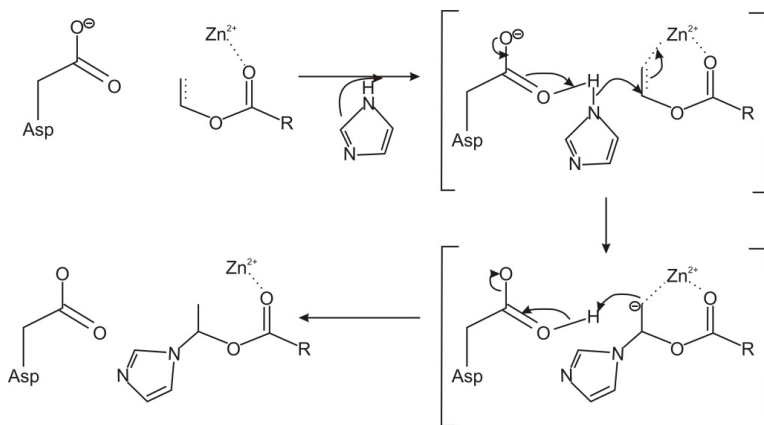
2.1.3. Reakcje katalizowane przez aminoacylazę

Aminoacylaza oprócz katalizowania rozkładu *N*-acetyloaminokwasów, uczestniczy również w regio- i enancjoselektywnej transestryfikacji estrów (Rys. 8), łącząc wysoką specyficzność substratu z wysoką selektywnością do *R*-enancjomerów alkoholu. Wykorzystanie aminoacylasy pozwala uzyskać wysoką produktywność procesu [48].



Rysunek 8. Reakcja transestryfikacji alkoholi katalizowana przy udziale aminoacylazy

Aminoacylaza może również katalizować reakcję addycji nukleofilowej (Rys. 9). Karbonyl z estrów związany jest koordynacyjnie z jonem cynku, przez co na tlenie tworzy się cząstkowy ładunek dodatni, dzięki czemu może być łatwo atakowany. Tymczasem aspargina zabiera proton połączony z atomem azotu w substracie, substrat łączy się z estrem z wytworzeniem nukleofilu. Następnie w celu zrównoważenia ładunku aspargina przenosi proton na karboanion i powstaje końcowy produkt addycji [49].



Rysunek 9. Mechanizm addycji nukleofilowej zgodnej z regułą Markovnikowa katalizowanej przez aminoacylazę

2.1.4. Zastosowanie aminoacylazy

Enzymy należące do aminoacylaz wykazują różne potencjalne aplikacje. W biokatalizie ich wysoka stereoselektywność pozwala na wytwarzanie L-aminokwasów z racemicznej mieszaniny N-acylo-L-aminokwasów [50]. Jak wiadomo, wśród aminokwasów występuje zjawisko izomerii optycznej,

spowodowane obecnością centrum chiralnego w cząsteczce aminokwasu (którym jest w tym przypadku atom węgla), przez co wyróżnić można formy lewo- (L-) i prawoskrętne (D-). W przyrodzie dominują formy lewoskrętne i są one aktywne biologicznie. Aminokwasy te są szeroko stosowane w przemyśle spożywczym (np. wzmacniacze smaku, przeciwutleniające, słodziki), farmaceutycznym (składniki leków) czy chemicznym (np. surowce do produkcji herbicydów). Podczas hydrolizy białek dochodzi jednak do niepożądanego zjawiska, jakim jest proces racemizacji. Następuje wtedy zmiana konfiguracji lewoskrętnych form aminokwasów na formy prawoskrętne, które są nieaktywne biologicznie. Stosując hydrolizę enzymatyczną (w tym aminoacylazę) można ograniczyć to zjawisko do około 10% (przy hydrolizie chemicznej stopień racemizacji może osiągać wartość nawet 100%) [51].

Przemysłowy proces z udziałem aminoacylazę zapoczątkował w 1969 r. Tanabe Seiyaku, który jako pierwszy wykorzystał to tego celu immobilizowaną aminoacylazę. W 1972 r. proces ten starał się udoskonalić Ichiro Chiabata. Przez lata metoda ta ewoluowała i w 1982 r. niemiecka firma Degussa (obecnie Evonik) wykorzystwała aminoacylazę z pleśni *Aspergillus oryzae*, charakteryzującą się wysoką enancjoselektywnością. Dzięki temu opracowany został proces technologiczny, według którego po dzień dzisiejszy produkowane jest kilka ton L-metioniny rocznie [48, 52]. Proces, prowadzony na kolumnie jest katalizowany enzymem immobilizowanym na złożu. W niektórych technologiach kolumna zastępowana jest membranowym reaktorem. Niezmieniona N-acetylo-D-metionina jest racemizowana i zwracana do reakcji [53].

2.1.4. Immobilizowana aminoacylaza

Jak już wcześniej wspomniano od wielu lat w skali przemysłowej stosowana jest immobilizowana aminoacylaza do otrzymywania L-metioniny. Związane to jest z tym, że proces immobilizacji zwiększa możliwości wykorzystania enzymu. Układy po immobilizacji mogą być stosowane w szerokim zakresie pH oraz temperatury, a co najważniejsze mają formę heterogeniczną, co pozwala na kilkukrotne wykorzystanie ich w procesach katalitycznych.

W literaturze można znaleźć wiele badań dotyczących syntezy i właściwości układów aminoacylaza-nośnik, podczas których zastosowano różne związki, jako nośniki i różne metody immobilizacji [54–57]. Jednym z przykładów jest aminoacylaza immobilizowana na żelu akryloamidowym modyfikowanym aldehydem glutarowym w reakcji deacylacji N-acetylo-DL-feniloalaniny. Wyniki potwierdzają stopień konwersji substratu

na poziomie 98% i zastosowanie wyżej wymienionego układu do rozdzielania racemicznych pochodnych *N*-acetyloaminokwasów [58]. W procesie ciągłego wytwarzania *L*-alaniny wykorzystano aminoacylazę unieruchomioną na żelu alginianu wapnia z dodatkiem i bez czynników stabilizujących takich, jak aldehyd glutarowy z heksametylenodiaminą. Wykazano, że utwardzenie i stabilizacja układu pozwalają osiągnąć wyższą aktywność enzymatyczną po kilku cyklach katalitycznych otrzymywania *L*-alaniny z *N*-acetylo-DL-alaniny [59]. Lee i inni [60] opisali wpływ pH na stabilność immobilizowanego układu aminoacylasy i alginianu. Alginian wapnia wykazuje dobre właściwości wiążące enzym tworząc strukturę kapsułki, jednak w miarę wpływu czasu biokatalizator wycieka na zewnątrz. W przytoczonych badaniach składnikiem nośnika była dodatkowo poli-L-lizyna, która pełniła funkcję stabilizatora. Taki układ charakteryzował się wysoką aktywnością katalityczną w reakcji otrzymywania *L*-fenyloalaniny oraz brakiem wycieku aminoacylasy z wnętrza kapsułki. Dodatek poli-L-lizyny spowodował także dużą elastyczność struktury przy różnych wartościach pH. Porównywano również stabilność podczas przechowywania i wydajność katalityczną aminoacylasy unieruchomionej na kuleczkach porowatego kopolimeru aktywowanego żywicą epoksydową względem enzymu w formie rozpuszczalnej. Wnioskiem płynącym z doświadczenia jest poprawa stabilności z jednoczesnym obniżeniem wydajności katalitycznej immobilizowanej aminoacylasy. Podobne wnioski wysnuli autorzy pracy dotyczącej porównania wzajemnie sieciowanych agregatów aminoacylasy (CLEAs) a aminoacylazą natywną [61]. Znacznie wyższą stabilnością charakteryzował się układ CLEAs syntetyzowany z dodatkiem albuminy surowicy bydlęcej. Pomimo nieco niższej aktywności katalitycznej w jednym cyklu reakcji hydrolizy *N*-acetylo-DL-metioniny, układ ten wykazywał tylko nieznaczny spadek aktywności po dziesięciokrotnym użyciu [61]. Aminoacylazę poddano również sieciowaniu z użyciem polietylenoiminy oraz aldehydu glutarowego i zastosowano w syntezie fenyloglicyny, homofenyloalaniny oraz 2-naftyloalaniny poprzez enancjoselektywne rozdzielenie ich estrów, amidów i *N*-acetali. Otrzymany układ charakteryzował się wysoką stabilnością w różnych temperaturach oraz warunkach przechowywania względem natywnej aminoacylasy. Uzyskano również zadowalające wyniki enancjomerycznej hydrolizy użytych substratów [30]. Odniesieniem do przemysłowego wytwarzania czystych optycznie aminokwasów są badania aktywności enzymatycznej aminoacylasy immobilizowanej na stałych złożach reaktorów o działaniu ciągłym. Jako złoża upakowane i fluidalne zastosowano porowate szkło oraz peletki aminoacylasy unieruchamiane w medium składającym się z żelatyny, aldehydu glutarowego i etylenodiaminy. W pierwszym przypadku substratem była *N*-acetylo-

DL-walina, która w reakcji z immobilizowaną AA1, ulegała rozkładowi do L-waliny. Eksperymenty prowadzono w reaktorach ze złożem stałym i fluidalnym. Wyniki potwierdziły lepszą konwersję *N*-acetylo-DL-waliny na złożu stałym, a produkt – L-walina charakteryzował się wysoką czystością enancjomeryczną, stąd też proces ten po optymalizacji warunków może być przeprowadzany na skalę technologiczną [59]. Drugi wspomniany przykład katalitycznej hydrolizy w reaktorze ze złożem stałym dotyczy reakcji otrzymywania L-metioniny z jej pochodnej *N*-acetylowej [57]. Dla takiego samego układu przeprowadzono badania bez użycia kolumny jako reaktora z przepływem ciągłym [62]. W obu przypadkach immobilizowana AA1 wykazuje swoją aktywność katalityczną w szerszym zakresie pH i wyższej temperaturze w odniesieniu do natywnego enzymu. Aminoacylazę zastosowano w połączeniu z komercyjnie dostępnym wymienniczem anionowym DEAE-Sephadex A-25 do rozdzielenia racemicznej mieszaniny *N*-acetylo-DL-alaniny. Porównano działanie wolnego i unieruchomionego enzymu pod względem aktywności w różnych warunkach, jak i stabilności. W drugim przypadku po około 300 godzinach ciągłej pracy aktywność katalityczna wynosiła 70% wartości początkowej. Dodatkowo określono aktywacyjny wpływ Co^{2+} na oba układy, jednak nie zaobserwowano tutaj różnic. Badania pokazują również, że immobilizowana aminoacylaza zachowuje większość swojej aktywności wobec denaturantów białkowych, takich jak dodecylsulfian sodu (SDS) i mocznik, natomiast wolny enzym już przy niskich stężeniach SDS i mocznika zostaje całkowicie zdezaktywowany [63]. Dobrymi właściwościami katalitycznymi i wysoką stabilnością w warunkach podwyższonej temperatury charakteryzuje się aminocylaza unieruchomiona na modyfikowanych magnetycznych nanocząstkach Fe_3O_4 wskutek wiązania kowalencyjnego. Nanocząstki zostały uprzednio zmodyfikowane 3-aminopropylotrietoksyilanem (APTES) oraz aldehydem glutarowym (AG). Modyfikacja powierzchni nanocząsteczek APTES, a następnie AG ułatwiła niejako również dotarcie substratu do miejsca aktywnego aminoacylazy. AA1 wysunięta maksymalnie nad powierzchnię nośnika nie posiada w swoim sąsiedztwie zawady przestrzennej, przez co rozdzielane aminokwasy łatwiej wiążą się z enzymem. Opisowany układ po sześciu cyklach katalitycznych wykazywał około 40% aktywności [55]. Aminoacylaza została również zimmobilizowana na krzemionce Stöbera uprzednio zmodyfikowanej grupami aminowymi oraz karbonylowymi. Otrzymany układ zastosowano jako katalizator w reakcji hydrolizy *N*-acetylo-DL-metioniny. Otrzymany układ katalityczny charakteryzował się lepszą stabilnością chemiczną oraz termiczną w porównaniu do natywnej formy enzymu [64]. Immobilizowaną aminoacylazę badano również pod kątem wykorzystania w celu ochrony przeciwbakteryjnej

sprzętu medycznego. Jako nośnik użyto film poliuretanowy, na którym wskutek multikowalencyjnego wiązania unieruchomiono aminoacylazę. Wykazano, że taki układ hydrolizuje laktony *N*-butyrylo-L-homoseryny, *N*-haksanoilo-L-homoseryny i *N*-(3-oksododekanoilo)-L-homoseryny, a tym samym hamuje o około 60% powstawanie biofilmu bakteryjnego. Z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej zaobserwowano mniejszą ilość bakterii *Pseudomonas aeruginosa* niż w próbkach kontrolnych nieposiadających aminoacylazę. Stąd wnioski o zastosowaniu immobilizowanej aminoacylazę w sprzętach ortopedycznych np. protezach stawowych, soczewkach kontaktowych czy pojemnikach na mocz lub krew w celu uniknięcia zakażeń bakteryjnych [65]. Do syntezy czystej enancjomerycznie L-teaniny wykorzystano aminoacylazę unieruchomioną w membranach z nanowłóknien alkoholu poliwinylowego. Nośnik wytworzono metodą elektrospřádania, a substratem do reakcji katalitycznej była pochodna teaniny – *N*-acetylo-DL-teanina. Stwierdzono, że immobilizowana na poliwinylowych włóknach aminoacylaza jest bardziej odporna na zmiany temperatury i pH w odniesieniu do wolnego enzymu [66].

Przytoczone przykłady wskazują na możliwość zastosowania immobilizowanej aminoacylazę w reakcjach otrzymywania i rozdziału L-aminokwasów z ich mieszanin prowadzonych w zmiennej temperaturze i przy różnych wartościach pH bez utraty jej właściwości katalitycznych. Ponadto nośnikami są zarówno związki nieorganiczne, polimery organiczne, jak i materiały hybrydowe, co umożliwi dobór odpowiedniego podłoża do panujących warunków reakcyjnych.

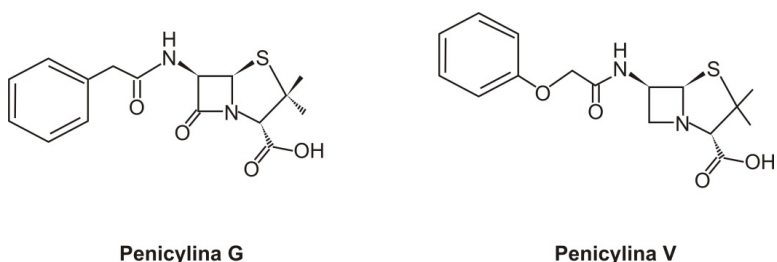
2.2. Acylaza penicylinowa

Innym przykładem enzymu należącego do hydrolaz to acylaza penicylinowa (PA), która w latach 60-tych bardzo szybko została zauważona przez wiele firm farmaceutycznych jako enzym o wysokim potencjale przemysłowym: wysoka aktywność optymalna oraz długotrwała stabilność operacyjna po unieruchomieniu [67–69].

Acylaza penicylinowa należy do rodziny hydrolaz. Obecność acylazy penicylinowej stwierdzono w komórkach wielu mikroorganizmów z grupy *Escherichia*, *Alcaligenes*, *Streptomyces*, *Proteus*, *Nocardia* i innych. Najczęściej, jednak do przemysłowego otrzymywania acylazy penicylinowej stosowany jest szczep *Escherichia coli* i jego mutanty [70–72]. Ogólnie, acylazy penicylinowe można podzielić na dwie klasy, według substratu, który hydrolizują:

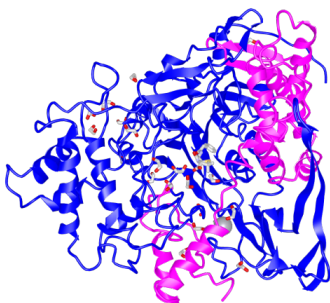
- typ I – acylaza penicyliny V (PVA, hydrolizująca penicylinę V – fenoksymetylopenicylina),
- typ II – acylaza penicyliny G (PGA, hydrolizująca penicylinę G – benzylopenicylina), [70].

Na rys. 10 zaprezentowano wzory strukturalne penicyliny G i V.



Rysunek 10. Wzory strukturalne penicyliny G i V

Acylaza penicylinowa G (PGA, EC 3.5.1.11) jest białkiem heterodimerskim (Rys. 11) składającym się z mniejszej N-zakończonej podjednostki α i większej C-zakończonej podjednostki β , która powstaje w wyniku przetwarzania pojedynczego polipeptydu [73, 74].



Rysunek 11. Struktura acylazy penicylinowej [75]

PGA składa się z seryny (Ser), cysteiny (Cys) oraz treoniny (Thr), które biorą udział w procesie rozszczepienia wiązania amidowego. W przypadku większości bakteryjnych PGA w centrum katalitycznym w podjednostce β znajdują się

reszty Ser (Serβ1) z grupą hydroksylową działającą jako nukleofil. Od lat 80-tych enzym ten jest stosowany jako katalizator w przemysłowej produkcji kwasu 6-aminopenicylionowego (6-APA) oraz kwasu 7-aminocefalosporynowego (7-ADCA), stosowanych do otrzymywania półsyntetycznych penicylin oraz cefalosporyn. 85% światowej produkcji 6-APA otrzymywana jest na drodze enzymatycznej hydrolizy w PGA jako katalizatora, natomiast pozostała ilość przy użyciu PVA (acylazy penicylinowej V) [69, 70, 76]. Na rys. 12 zaprezentowano reakcję hydrolizy penicyliny G w obecności acylazy penicylinowej G.



Rysunek 12. Reakcja hydrolizy penicyliny G w obecności acylazy penicylinowej G, PAA – kwas fenylaoctowy

Przeprowadzone badania pokazały, że pH oraz temperatura wpływają na enacjoselektywność oraz wydajność PGA, dlatego też prowadzi się proces immobilizacji tego enzymu na różnego rodzaju nośnikach [69, 77, 78]. W ciągu ostatnich lat wykorzystano różnego rodzaju materiały jako nośniki w procesie immobilizacji acylazy penicylinowej. Szeroką gamę stanowią nieorganiczne mezoporowate nanomateriały, włókna czy makroporowate żywice [79–81]. Acylaza penicylinowa została również skutecznie zimmobilizowana na magnetycznych materiałach [82,83]. Dodatkowo powierzchnia takich materiałów była również zmodyfikowana za pomocą różnych materiałów organicznych [84, 85] i nieorganicznych [86]. Przeprowadzone badania pokazują, że acylaza penicylinowa wykazuje większą stabilność termiczną i chemiczną w porównaniu do wolnej formy tego enzymu, a także może być wykorzystywana w kilku cyklach reakcyjnych.

Podsumowując opis dotyczący hydrolaz, a przede wszystkim acylaz jako ich przedstawicieli, można zauważyć, że enzymy te cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem. Spowodowane jest to ich specyficznością i możliwością wykorzystania jako katalizatorów w różnego rodzaju procesach chemicznych zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i przemysłowych. Z pewnością ich rola będzie nadal wzrastać zarówno w aspektach poznawczych, jak i użytkowych.

Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego Politechniki Poznańskiej nr 03/32/DSPB/0806.

Literatura

1. L. Stryer, *Biochemia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
2. R.K. Murray, D.K. Granner, P.A. Mayes, W.V. Podwell, *Biochemia Harpera*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1995.
3. R.W. Hay, *Chemia bionieorganiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1990.
4. A. Cornish-Bowden, *Current IUBMB recommendations on enzyme nomenclature and kinetics*, *Perspective in Science*, 2014, 1, 74–87.
5. A.G. McDonald, K.F. Tipton, *Fifty-five years of enzyme classification: advances and difficulties*, *The FEBS Journal*, 2014, 281, 583–592.
6. K. Tipton, S. Boyce, *History of the enzyme nomenclature system*, *Bioinformatic*, 2000, 16, 34–40.
7. A. Stańczak, B. Kuliś, *Przewaga technologii enzymatycznej w produkcji leków – nowy światowy standard*, *Lek w Polsce*, 2014, 24, 14–20.
8. E. Poelman, M. Hoogeveen-Westerveld, M. Kroos-de Haan, J. Van den Hout, K.J. Bronsema, N.C. Van de Merbel, A.T. Van der Ploeg, P. Pijnappel, *High sustained antibody titers in patients with classic infantile pompe disease following immunomodulation at start of enzyme replacement therapy*, *The Journal of Pediatrics*, 2018, 195, 236–243.
9. K. Prusek, E.J. Kucharz, *Enzymatyczna terapia zastępcza w leczeniu mukopolisacharydoz*, *Reumatologia*, 2011, 49, 122–125.
10. M. Vellard, *The enzyme as drug: application of enzymes as pharmaceuticals*, *Current Opinion in Biotechnology*, 2003, 14, 444–450.
11. R. Cegielska–Radziejewska, T. Szablewski, G. Leśniewski, J. Kijowski, *Przeciwbakteryjna aktywność modyfikowanego lizozymu wobec bakterii *Proteus mirabilis* i *Pseudomonas fluorescens**, *Aparatura Badawcza i Dydaktyczna*, 2010, 3, 79–84.
12. L.M. Lods, C. Dres, C. Johnson, D.B. Scholz, G.J. Brooks, *The future of enzymes in cosmetics*, *International Journal of Cosmetics Science*, 2000, 22, 85–94.

13. M. Mohorcic, J. Friedrich, I. Renimel, P. Andre, D. Mandin, J.P. Chaumont, *Production of melanin bleaching enzyme of fungal origin and its applications in cosmetics*, Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2007, 12, 200–206.
14. A. Madhu, J.N. Chakraborty, *Developments in application of enzymes for textile processing*, Journal of Cleaner Production, 2017, 145, 114–133.
15. N. Chand, R.H. Sajedi, A.S. Nateri, K. Khajeh, M. Rassa, *Fermentative desizing of cotton fabric using an α -amylase producing Bacillus strain: optimization of simultaneous enzyme production and desizing*, Process Biochemistry, 2014, 49, 1884–1888.
16. F.R. De Souza, M. Gutterres, *Application of enzymes in leather processing: a comparison between chemical and coenzymatic processes*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2012, 29, 473–481.
17. W. Bednarski, A. Reys, *Biotechnologia żywności*, WNT, Warszawa 2003.
18. C.S. Kumar, R. Subramanian, L.J. Rao, *Application of enzymes in the production of RTD black tea beverages: a review*, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2013, 53, 180–197.
19. M.J.E.C. Van der Maarel, B. Van der Veen, J.C.M. Uitdehaag, H. Leemhuis, L. Dijkhuizen, *Properties and applications of starch-converting enzymes of the α -amylase family*, Journal of Biotechnology, 2002, 94, 137–155.
20. F. Hasan, A. Ali Shah, S. Javed, A. Hammed, *Enzymes used in detergents: lipases*, African Journal of Biotechnology, 2010, 9, 4836–4844.
21. S. Szymkuć, R. Ostaszewski, *Biokatalityczne metody otrzymywania nieracemicznych alkoholi aryloallilowych*, Wiadomości Chemiczne, 2012, 66, 93–118.
22. M. Lopez-Iglesia, E. Busto, V. Gotor, V. Gotor-Fernandez, *Use of protease from Bacillus licheniformis as promiscuous catalyst for organic synthesis: applications in C–C and C–N bond formation reactions*, Advanced Synthesis and Catalysis, 2011, 353, 2345–2353.
23. B. Zhang, Y. Weng, H. Xu, Z. Mao, *Enzyme immobilization for biodiesel production*, Applied Microbiology and Biotechnology, 2012, 1, 61–70.
24. M.D. Sweeney, F. Xu, *Biomass converting enzymes as industrial biocatalysts for fuels and chemicals: recent developments*, Catalysts, 2012, 2, 244–263.

25. T. Suarez–Quinones, M. Plochl, J. Budde, M. Heiermann, *Enhanced methane formation through application of enzymes: results from continuous digestion tests*, *Energy Fuels*, 2011, 25, 5378–5386.
26. D. Voet, J.G. Voet, C.W. Pratt, *Biochemistry*, John Wiley, New York 2002.
27. <https://www.britannica.com/science/hydrolase>, dostęp 6.09.2018 r.
28. A. Sommer, E. Christensen, S. Schwenger, R. Seul, D. Haas, H. Olbrich, H. Omran, J.O. Sass, *The molecular basis of aminoacylase 1 deficiency*, *Biochimica and Biophysica Acta*, 2011, 1812, 685–690.
29. M. Ander, W. Dekantt, *Aminoacylases*, *Advances in Pharmacology*, 1994, 27, 431–448.
30. B.K. Vaidya, S.S. Kuwar, S.B. Golegaonkar, S.N. Nene, *Preparation of cross-linked enzyme aggregates of L-aminoacylase via co-aggregation with polyethyleneimine*, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2012, 74, 184–191.
31. S.V. Story, A.M. Grunden, M.W. Adams, *Characterization of an aminoacylase from hyperthermophilic archaeon Pyrococcus furiosus*, *Journal of Bacteriology*, 2001, 183, 4259–4268.
32. A.M. Hickey, L. Marle, T. McCreedy, P. Watts, G.M. Greenway, J.A. Littlechild, *Immobilization of thermophilic enzymes in miniaturized flow reactors*, *Biochemical Society Transactions*, 2007, 35, 1621–1623.
33. A. Liese, K. Seelbach, C. Wandrey, *Industrial biotransformation*, Wiley-VCH, Weinheim 2006. W.L. Lai, L.Y. Chou, C.Y. Ting, R. Kirby, Y.C. Tsai, A.H.J. Wang, S.H. Liaw, *The functional role of the binuclear metal center in D-aminoacylase*, *The Journal of Biological Chemistry*, 2004, 279, 13962–13967.
34. Y. Kameda, E. Toyoura, Y. Kimura, *Occurrence of D-acylase in soil bacteria*, *Nature*, 1952, 181, 1225.
35. F.E. Muniz-Lozano, G. Dominguez-Sanchez, Y. Diaz-Viveros, D.M. Barradas-Dermitz, *D-aminoacylase from a novel producer: Stenotrophomonas maltophilia ITV-0595*, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 1998, 21, 296–299.
36. A.A. Hambardzumyan, A.V. Mkhitarian, A.M. Paloyan, S.A. Dadayan, *Covalent immobilization of D-aminoacylase of strain Rhodococcus armeniensis AM6.1 and the characteristics of the biocatalyst*, *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2017, 53, 20–24.

37. B.L. Vallee, R.J.P. Williams, *Metalloenzymes. Enzymatic nature of their active sites*, Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America, 1968, 59, 478–505.
38. J.H. Bai, D. Xu, H.R. Wang, S.Y. Zheng, H.M. Zhou, *Evidence for the existence of an unfolding intermediate state for aminoacylase during denaturation in guanidine solutions*, Biochimica and Biophysica Acta, 1999, 1430, 39–45.
39. Z. Y. Tang, J.Y. Yu, Q. Zhou, B. He, Z.F. Wang, H.M. Zhou, *Secondary structure of holo – and apo-aminoacylase from prediction, circular dichroism and FT-Raman spectroscopy*, Journal of Biochemistry, 1995, 118, 706–709.
40. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/Structure/icn3d/full.html?showseq=1&mmbid=26128&buidx=1>, dostęp 6.09.2018 r.
41. J.M. Hsieh, K. Tsurulnikov, M.R. Sawaya, N. Magilnick, N. Abuladze, I. Kurtz, J. Abramson, A. Pushkin, *Structures of aminoacylase 3 in complex with acetylated substrates*, PNAS, 2010, 107, 17962–17967.
42. R. Van Coster, E. Gerlo, T. Giardina, U. Engelke, J. Smet, *Aminoacylase I deficiency: a novel inborn error of metabolism*, Biochemical and Biophysical Research Communications, 2005, 338, 1322–1326.
43. A. Pushkin, G. Carpentino, N. Abuladze, D. Newman, *Structural characterization, tissue distribution, and functional expression of murine aminoacylase III*, American Journal of Physiology: Cell Physiology, 2004, 286, 848–856.
44. P.M. Long, H.M. Stradecki, J.E. Minturn, U.V. Wesley, D.M. Jaworski, *Differential aminoacylase expression in neuroblastoma*, International Journal of Cancer, 2010, 129, 1322–1330.
45. W.L. Lai, L.Y. Chou, C.Y. Ting, R. Kirby, Y.C. Tsai, A.H.J. Wang, S.H. Liaw, *The functional role of the binuclear metal center in D–aminoacylase*, The Journal of Biological Chemistry, 2004, 279, 13962–13967.
46. A.S. Bommarius, K.K. Drauz, U. Groeger, C. Wandrey, *Membrane bioreactor for the production of enantiomerically. Pure-amino acids. Chirality in industry*, Wiley&Sons, London 1992.
47. M. Bakker, A.S. Spruijt, F. van Rantwijk, R.A. Sheldon, *Highly enantioselective aminoacylase-catalyzed transesterification of secondary alcohols*, Tetrahedron: Asymmetry, 200, 11, 1801–1808.

48. P. Grunwald, *Industrial biocatalysis*, Taylor & Francis Group, New York 2015.
49. H. Lindner, V. Lunin, A. Alary, R. Hecker, M. Cygler, R. Menard, *Essential roles of zinc ligation and enzyme dimerization for catalysis in the aminoacylase-1/M20 family*, *The Journal of Biological Chemistry*, 2003, 278, 44496–44504.
50. D. Blackmond, *The origin of biological homochirality*, *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, 2010, 2, 1–18.
51. S. Tadashi, T. Tetsuya, *L-amino acids production by aminoacylase*, Wiley Online Library 2010.
52. A. Kołodziejczyk, *Przemysłowa produkcja aminokwasów*, *Przemysł Chemiczny*, 2005, 84, 84–91.
53. B.K. Vaidya, G.C. Ingavle, S. Ponrathnam, S.N. Nene, *Poly(allyl glycidyl ether-co-ethylene glycol dimethacrylate) copolymer beads as support for covalent immobilization of L-aminoacylase*, *Reactive & Functional Polymers*, 2012, 72, 687–694
54. J. Feng, S. Yu, J. Li, T. Mo, P. Li, *Enhancement of the catalytic activity and stability of immobilized aminoacylase using modified magnetic Fe₃O₄ nanoparticles*, *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286, 216–222.
55. A. Bódalo-Santoyo, J.L. Gómez-Carrasco, E. Gómez-Gómez, J. Bastida-Rodriquez, M.F. Maximo-Martin, A.M. Hidalgo-Montesinos, *Production of optically pure L-valine in fluidized and packed bed reactors with immobilized L-aminoacylase*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1999, 74, 403–408.
56. Y. Yuan, S. Wang, Z. Song, R. Gao, *Immobilization of an L-aminoacylase-producing strain of Aspergillus oryzae into gelatin pellets and its application in the resolution of D,L-methionine*, *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 35 (2002), 107–113.
57. A.B. German, A.D. Neklyudov, *Isolation and characterization of immobilized aminoacylase from Streptovorticillium olivoreticuli*, *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2001, 37, 55–58.
58. A. Bódalo, J. Bastida, J.L. Gómez, E. Gómez, I. Alcaraz, M.L. Asanza, *Stabilization studies of L-aminoacylase-producing Pseudomonas sp. BA2 immobilized in calcium alginate gel*, *Enzyme and Microbial Technology*, 1997, 21, 64–69.

59. K.H. Lee, P.M. Lee, *Effect of pH on the preparation of poly-L-lysine-stabilized calcium alginate beads for immobilization of aminoacylase*, *Biotechnology Techniques*, 1993, 2, 131–136.
60. T. Dong, L. Zhao, Y. Huang, X. Tan, *Preparation of cross-linked aggregates of aminoacylase from *Aspergillus melleus* by using bovine serum albumin as an inert additive*, *Bioresource Technology*, 2010, 101, 6569–6571.
61. Y. Yuan, S. Wang, Z. Song, R. Gao, *Production of L-methionine by immobilized pellets of *Aspergillus oryzae* in a packed bed reactor*, *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 2002, 77, 602–606.
62. H.J. Wang, J.H. Bai, D.S. Liu, T. Zhang, H.M. Zhou, *Preparation and properties of immobilized pig kidney Aminoacylase and optical resolution of N-acyl-DL-alanine*, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1999, 76, 183–191.
63. A. Kołodziejczak-Radzimska, J. Zdarta, T. Jesionowski, *Physicochemical and catalytic properties of Acylase I from *Aspergillus melleus* immobilized on amino – and carbonyl-grafted Stöber silica*, *Biotechnology Progress*, 2018, 34, 767–777.
64. N. Grover, J.G. Plaks, S.R. Summers, G.R. Chado, M.J. Schurr, J.L. Kaar, *Acylase containing polyurethane coatings with anti-biofilm activity*, *Biotechnology and Bioengineering*, 2016, 12, 2535–2543.
65. J. Li, Z. Zhao, T. Mo, L. Wang, P. Li, *Immobilization of aminoacylase on electrospun nanofibrous membrane for the resolution of DL-theanine*, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2015, 116, 24–28.
66. V.Y. Grinberg, T.V. Burova, N.V. Grinberg, T.A. Shcherbakova, D.T. Guranda, G.G. Chilov, V.K. Švedas, *Thermodynamic and kinetic stability of penicillin acylase from *Escherichia coli**, *Biochimica and Biophysica Acta*, 2008, 1784, 736–746.
67. A.H. Demirçelik, I. Perçin, A. Denizli, *Supermacroporous hydrophobic affinity sorbents for penicillin acylase purification*, *Journal of Macromolecular Science*, 2017, 54, 71–79.
68. H. Marešová, M. Plačková, M. Grulich, P. Kyslík, *Current state and perspectives of penicillin G acylase-based biocatalyses*, *Applied Microbiological Biotechnology*, 2014, 98, 2867–2879.
69. K. Srirangan, V. Orr, L. Akawi, A. Westbrook, M. Moo-Young, C.P. Chou, *Biotechnological advances on penicillin G acylase: pharmaceutical*

- implications, unique expression mechanism and production strategies*, Biotechnology Advances, 2013, 31, 1319–1332.
70. V.I. Tishkov, S.S. Savin, A.S. Yasnaya, *Protein engineering of penicillin acylase*, Acta Nature, 2010, 2, 47–61.
71. M. Grulich, V. Štěpánek, P. Kyslík *Perspectives and industrial potential of PGA selectivity and promiscuity*, Biotechnology Advances, 2013, 31, 1458–1472.
72. G. Flores, X. Soberón, J. Osuna, *Production of a fully functional, permuted single-chain penicillin G acylase*, Protein Science, 2004, 13, 1677–1683.
73. M.A. McDonald, L. Bromig, M.A. Grover, R.W. Rousseau, A.S. Bommarius, *Kinetic model discrimination of penicillin G acylase thermal deactivation*, Chemical Engineering Science, 2018, 187, 79–86.
74. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/Structure/icn3d/full.html?showanno=1&mmdbid=72154>, dostęp 10.09.2018 r.
75. J. Rajendhran, P. Gunasekaran, *Recent biotechnological interventions for developing improved penicillin G acylases*, Journal of Bioscience and Bioengineering, 2004, 97, 1–13.
76. X. Gong, E. Su, P. Wang, D. Wei, *Alcaligenes faecalis penicillin G acylase-catalyzed enantioselective acylation of DL-phenylalanine and derivatives in aqueous medium*, Tetrahedron Letters, 2011, 52, 5398–5402.
77. B. Zhang, J. Wang, J. Chen, H. Zhang, D. Yin, Q. Zhang, *Magnetic mesoporous microspheres modified with hyperbranched amine for the immobilization of penicillin G acylase*, Biochemical Engineering Journal, 2017, 127, 43–52.
78. Z. Gao, W. Zhan, Y. Wang, Y. Guo, L. Wang, Y. Guo, G. Lu, *Aldehyde-functionalized mesostructured cellular foams prepared by copolymerization method for immobilization of penicillin G acylase*, Microporous Mesoporous Materials, 2015, 202, 90–96.
79. I. Wenten, I. Widiassa, *Enzymatic hollow fiber membrane bioreactor for penicillin hydrolysis*, Desalination, 2002, 149, 279–285.
80. D. Liu, Z. Chen, J. Long, Y. Zhao, X. Du, *Immobilization of penicillin acylase on macroporous adsorption resin CLX1180 carrier*, Advances in Polymer Technology, 2018, 37, 21717–21725.

81. B. Zhang, H. Zhang, X. Fan, X. Li, D. Yin, Q. Zhang, *Preparation of thermoresponsive Fe_3O_4 /P(acrylic acid-methylmethacrylate-N-isopropylacrylamide) magnetic composite microspheres with controlled shell thickness and its releasing property for phenolphthalein*, Journal of Colloid Interface Science, 2013, 398, 51–58.
82. B. Zhang, H. Zhang, X. Li, X. Lei, C. Li, D. Yin, X. Fan, Q. Zhang, *Synthesis of BSA/ Fe_3O_4 magnetic composite microspheres for adsorption of antibiotics*, Material Science and Engineering C, 2013, 33, 4401–4408.
83. Z.X. Huang, S.L. Cao, P. Xua, H. Wua, M.H. Zong, W.Y. Lou, *Preparation of a novel nanobiocatalyst by immobilizing penicillin acylase onto magnetic nanocrystalline cellulose and its use for efficient synthesis of cefaclor*, Chemical Engineering Journal, 2018, 346, 361–368.
84. X. Chen, L. Yang, W. Zhan, L. Wang, Y. Guo, Y. Wang, G. Lu, Y. Guo, *Immobilization of penicillin G acylase on paramagnetic polymer microspheres with epoxy groups*, Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39, 47–53.
85. L. Yang, Y. Guo, W. Zhan, Y. Guo, Y. Wang, G. Lu, *One-pot synthesis of aldehyde-functionalized mesoporous silica- Fe_3O_4 nanocomposites for immobilization of penicillin G acylase*, Microporous Mesoporous Materials, 2014, 197, 1–7.

Rozdział 5

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA MOCZNIKA W CELU POPRAWY WSKAŹNIKÓW TECHNICZNO-EKONOMICZNYCH NA PRZYKŁADZIE WYBRANYCH TECHNOLOGII

Krzysztof Mazurek¹, Urszula Kielkowska¹, Sebastian Drużyński¹,
Mieczysław Trypuć¹, Piotr Grzesiak²

¹ Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. Jurija Gagarina 7,
87-100 Toruń

² Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska,
ul. Wł. Węgorka 20, 60-318 Poznań

1. Wprowadzenie

Rada Ministrów na posiedzeniu w dniu 14 lutego 2017 r. przyjęła nową średniookresową strategię rozwoju kraju pod nazwą „Strategia na rzecz Odpowiedzialnego Rozwoju do roku 2020 (z perspektywą do 2030 r.)”, w skrócie określaną jako SOR [1]. Wskazuje ona cele, kierunki interwencji, działania i projekty strategiczne, które powinny znaleźć odzwierciedlenie we wszystkich dokumentach strategicznych.

W dokumencie tym można przeczytać, iż jednym z najważniejszych wyzwań stojących przed polską gospodarką w dłuższym horyzoncie czasowym są ograniczone zasoby wody, surowców i energii – stwarzające zagrożenie w kontekście bezpieczeństwa i jakości życia oraz perspektyw rozwoju sektorów bazujących na tych zasobach. Pojawiające się ograniczenia tych zasobów mogą jednak równocześnie stanowić impuls do poszukiwania nowych rozwiązań technologicznych mających na celu zmniejszenie zapotrzebowania na surowce

i bardziej efektywne ich wykorzystanie oraz zwiększenie odzysku surowców wtórnych [1].

Takie stanowisko polskiego rządu wymusza na jednostkach akademickich prowadzenie badań naukowych z jednej strony nad modernizacją i udoskonalaniem istniejących już technologii przemysłowych, a z drugiej strony nad opracowaniem nowych, przyjaznych dla środowiska, materiało – i energooszczędnych technologii.

W zespołach naukowych autorów już kilkanaście lat temu dostrzeżono konieczność racjonalizowania gospodarki surowcami naturalnymi i zasobami energii oraz ograniczenia uciążliwości technologii przemysłowych dla środowiska naturalnego. Prace badawcze dotyczyły głównie produkcji węglańku sodu, węglańku potasu i kwasu siarkowego(VI), ze względu na zainteresowania naukowe autorów.

Efektom prowadzonych wspólnie prac była realizacja projektu badawczo rozwojowego, którego efektem końcowym było opracowanie założeń procesowych zagospodarowania zużytych mas wanadowych w produkty użyteczne lub nieszkodliwe depozyty [2-5]. W oparciu o uzyskane wyniki badań opracowano założenia technologiczne produkcji świeżej masy wanadowej z wykorzystaniem odzyskanych składników zużytych katalizatorów wanadowych. Przygotowane rozwiązania technologiczne są gotowe do aplikacji przemysłowej [2-5].

Drugi kierunek zainteresowań naukowych dotyczył technologii produkcji węglańku sodu.

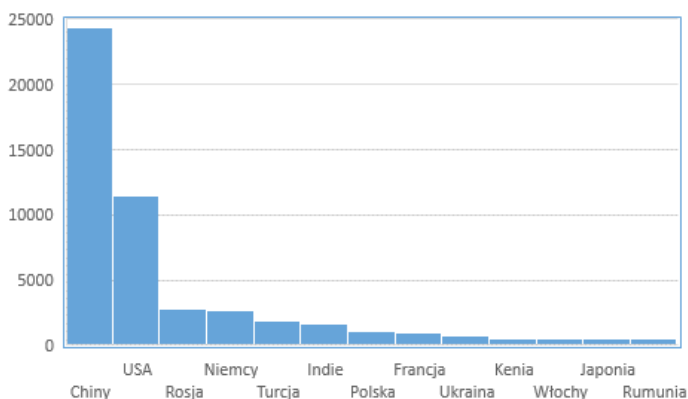
Soda kalcynowana jest jednym z cenniejszych produktów przemysłu chemicznego nieorganicznego. Wielkość jej produkcji, obok produkcji H_2SO_4 , związków azotowych, cementu i nawozów sztucznych, stanowi wskaźnik rozwoju przemysłu chemicznego danego kraju. Obecnie soda kalcynowana jest wytwarzana poza Stanami Zjednoczonymi, Botswaną, Kenią i Turcją wyłącznie wg metody Solvay'a, a jej światowa produkcja w 2016 r. wynosiła ok. 39.5 mln Mg. Wielkość produkcji sody z trony ($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3$) w tym samym roku wynosiła 14.1 mln Mg, z czego w USA wyprodukowano aż 11.7 mln Mg [6]. Dla porównania roczna produkcja w Polsce oscyluje w granicach 1 – 1.2 mln Mg, a zabezpieczają ją dwa zakłady należące obecnie do Ciech Soda Polska zlokalizowane w Janikowie oraz Inowrocławiu [7].

Stosowana w polskich zakładach technologia Solvay'a produkcji Na_2CO_3 posiada szereg wad, które nie tylko obniżają wskaźniki ekonomiczne procesu, ale również powodują określenie jej jako nieprzyjaznej dla środowiska naturalnego [8-10].

Do głównych wad metody Solvay'a należy zaliczyć małą sprawność energetyczną i materiałową. Stopień wykorzystania surowców naturalnych w metodzie nie przekracza 70%. Całość jonów chlorkowych, wprowadzanych do układu w postaci solanki NaCl, pozostaje niewykorzystana. Para wodna w procesie destylacji wykorzystana jest jedynie w około 13%, zaś w kalcynatorach parowych w około 20%. Udział energii w kosztach ogólnych produkcji sody stanowi aż 33%. Poza tym wyprodukowanie w ciągu roku 1 mln Mg węglanu sodu powoduje powstanie ponad 10 mln m³ odpadów płynnych, które w dużej części odprowadzane są do Wisły, co powoduje naruszenie jej równowagi biologicznej [8-10].

Tabela 1. Światowa produkcja węglanu sodu (tys. Mg) [6].

	2015	2016	
Soda naturalna	USA	11 600	11 700
	Botswana	250	250
	Kenia	450	290
	Turcja	1 900	1 900
Soda syntetyczna	39 200	39 500	
Całkowita produkcja	53 400	53 600	



Rysunek 1. Najwięksi producenci węglanu sodu na świecie (dane w tys. Mg – 2014 rok) [6].

Pierwsze badania prowadzone na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierownictwem prof. H. Konecznego miały na celu opracowanie nowej technologii produkcji węglańcu sodu [11]. Proces ten polega na utlenieniu chlorku sodu za pomocą kwasu azotowego(V), a następnie na amonizacji i karbonizacji otrzymanego azotan(V) sodu. Metoda ta gwarantuje wysoki stopień wykorzystania jonu sodu i całkowitą utylizację ługu pofiltracyjnego w postaci mieszanej saletry sodowo – amonowej, która byłaby cennym nawozem dla rolnictwa [11].

Główną przeszkodą we wprowadzeniu tej metody na skalę przemysłową jest skład ługu pofiltracyjnego, który ma być stosowany do produkcji saletry sodowo – amonowej [12-14]. Wytwarzanie tego produktu na drodze zateżnienia roztworu i krystalizacji utrudnia resztkowa ilość jonów chlorkowych pochodzących z procesu otrzymywania azotan(V) sodu ze stałego chlorku sodu i kwasu azotowego(V) w obecności powietrza. Jony chlorkowe są katalizatorem niekontrolowanego rozkładu azotan(V) amonu. Z tego też względu podczas zateżnienia roztworu pofiltracyjnego, krystalizacji i późniejszego przechowywania saletry amonowo-sodowej występuje realne zagrożenie wybuchem.

Obecnie prowadzone są intensywne prace badawcze, których celem jest opracowanie metody pozwalającej na eliminację zagrożenia związanego z niekontrolowanym rozkładem azotan(V) amonu podczas etapu produkcji saletry amonowo-sodowej [12-14].

Późniejsze badania prowadzone na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, w zespole kierowanym przez prof. Mieczysława Trypucia, były wielokierunkowe. Jednym z rozpatrywanych zagadnień było usprawnienie procesów jednostkowych i modernizacja klasycznej metody Solvay'a poprzez doskonalenie poszczególnych operacji technologicznych i utylizację produktów odpadowych. Prowadzone były i są obecnie prowadzone badania nad możliwością utylizacji ługu pofiltracyjnego za pomocą NaVO_3 oraz nad wykorzystaniem gazu podestylacyjnego do otrzymywania węglańcu wapnia, wykorzystywanego w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym [15-18].

Drugim istotnym kierunkiem badań dotyczył opracowania nowej niskoodpadowej metody produkcji węglańcu sodu lub węglańcu potasu w oparciu o reagent pośredni jakim jest tlenek wanadu(V) [19-22]. Opracowane metody pozwalają na zagospodarowanie jonu chlorkowego wprowadzanego do procesu, gdyż obok Na_2CO_3 i K_2CO_3 uzyskuje się również gazowy chlor i chlorowódor. Jednak o możliwości wprowadzenia do przemysłu opracowanych technologii decydować będą aspekty ekonomiczne i ochrony środowiska. Dlatego prowadzone były również prace mające na celu optymalne wykorzystanie surowców naturalnych

oraz ograniczenie do minimum szkodliwości opracowywanych technologii dla środowiska naturalnego przy jednoczesnym ograniczeniu ich kosztów ekonomicznych.

Jednym z rozpatrywanych sposobów zmniejszenia wpływu opracowywanych technologii na środowisk naturalne, lepsze wykorzystanie surowców i poprawę wskaźników ekonomicznych jest wprowadzenie do układu mocznika [9, 20,21].

Otrzymywanie węglanu sodu i węglanu potasu w opracowanej metodzie opiera się bowiem na przebiegu reakcji w układach par soli zwrotnych, a osiągnięte optymalne wydajności procesów są uwarunkowane w głównej mierze względami kinetycznymi i termodynamicznymi. Znaczące zwiększenie wydajności na tej drodze jest trudne do osiągnięcia, a wzrost wydajności procesów technologicznych nawet o kilka procent przy produkcji wielkotonażowej daje wymierne efekty ekonomiczne.

Mocznik dzięki swojej budowie chemicznej wpływa w sposób znaczący na zmianę rozpuszczalności wielu związków nieorganicznych, tworząc z nimi sole podwójne o dużo większej rozpuszczalności w wodzie niż czyste związki. W solach podwójnych odpowiednie sole składowe mogą być połączone z mocznikiem wiązaniem wodorowym, wodorowo-koordynacyjnym lub typowo koordynacyjnym [9,20,21].

2. Produkcja i właściwości mocznika

Mocznik został odkryty w 1773 roku przez G.F. Rouelle, który wyekstrahował go alkoholem z suchej pozostałości po odparowaniu moczu. Po raz pierwszy syntezę mocznika przeprowadził F. Wöhler w roku 1828 ogrzewając cyjanian amonu [9,23]. Był to pierwszy związek organiczny otrzymany całkowicie z substratów nieorganicznych. Syntezę mocznika z amoniaku i ditlenku węgla przeprowadził po raz pierwszy A.I. Bazarów w roku 1870. Jednak dopiero opracowany przez Habera i Boscha w 1913 r. przemysłowy proces syntezy mocznika oparty na reakcjach tworzenia i konwersji karbaminianu amonu stał się podstawą do otrzymywania mocznika na skalę przemysłową. Proces ten przebiega zgodnie z równaniem reakcji [9,23]:

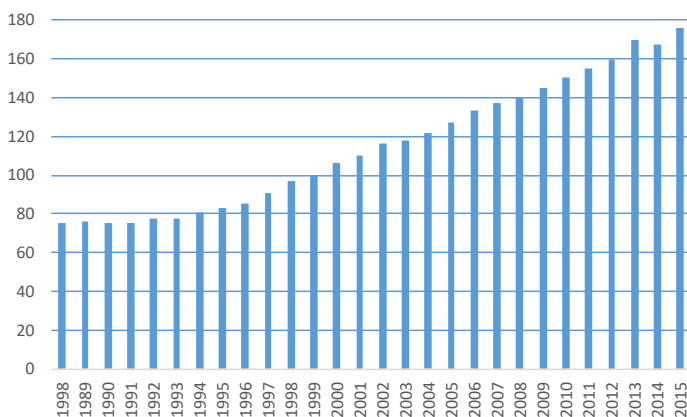


Modyfikacje opracowanego przez Habera i Boscha procesu technologicznego miały na celu zwiększenie stopnia konwersji tlenku węgla(IV), optymalizację

składów mieszaniny reakcyjnej (NH_3 i CO_2), optymalizację parametrów reakcji i zmiany w konstrukcji reaktorów, dzięki czemu uzyskano mniejsze zużycie energii, ograniczono korozję aparatury oraz zmniejszono negatywny wpływ instalacji produkcyjnych na środowisko naturalne [9,23].

Zastosowanie mocznika jest bardzo różnorodne. Używany jest do wyrobu mas plastycznych, klejów i najrozmaitszych pochodnych organicznych, wykorzystywanych przede wszystkim w przemyśle farmaceutycznym. Mocznik jest surowcem stosowanym do produkcji melaminy i hydrazyny, a ponadto służy, jako wysokoskoncentrowany nawóz azotowy, w którym zawartość azotu wynosi aż 46% [9].

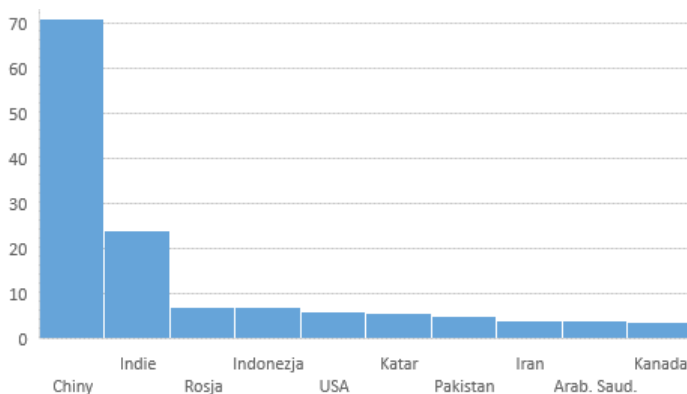
Wielkość produkcji mocznika na świecie w ostatnich kilkadziesiąt latach stale wzrasta. Obecnie światowa produkcja tego związku chemicznego wynosi około 180 mln Mg [9,24].



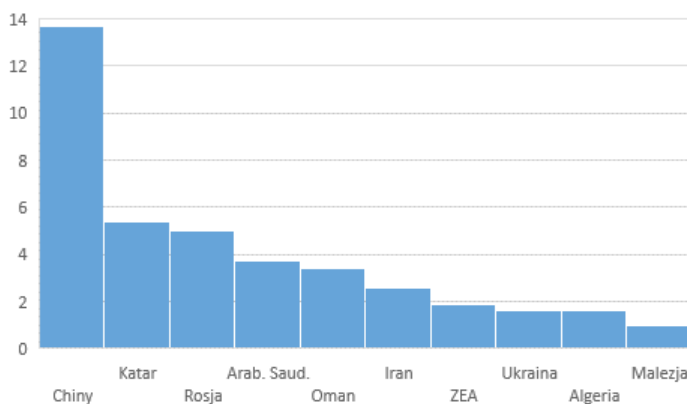
Rysunek 2. Wielkość produkcji mocznika na świecie w latach 1988 – 2015 (dane w mln Mg) [9,24].

Największym producentem mocznika na świecie są Chiny, których wielkość produkcji stanowi około 40% produkcji światowej. Polska z wielkością produkcji mocznika nieprzekraczającą 400 tys. Mg znajduje się poza pierwszą dziesiątką producentów tego związku chemicznego na świecie [25].

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA MOCZNIKA W CELU POPRAWY WSKAŹNIKÓW...

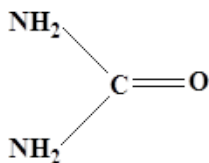


Rysunek 3. Najwięksi producenci mocznika na świecie (dane w mln Mg – 2015 rok) [24].



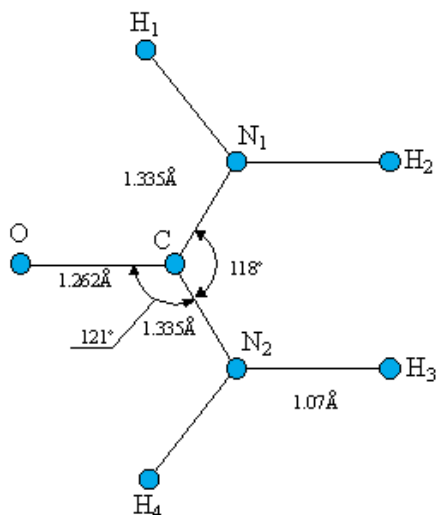
Rysunek 4. Najwięksi eksporterzy mocznika na świecie (dane w mln Mg – 2015 rok) [24].

Mocznik jest substancją bezbarwną, krystalizującą w układzie tetragonalnym, o ciężarze właściwym $1.335 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (w temperaturze 293.15 K). Mocznikowi przypisywano różną budowę chemiczną. Obecnie przyjmuje się, że odpowiada mu wzór chemiczny przedstawiony na rysunku 5 [9,26].



Rysunek 5. Wzór strukturalny cząsteczki mocznika [9,26].

Cząsteczce mocznika przypisuje się budowę płaską, tzn. wszystkie atomy leżą w jednej płaszczyźnie. Schemat budowy cząsteczki z uwidocznieniem odległości międzyatomowych i kątów przedstawiony jest na rysunku 6 [9,26].

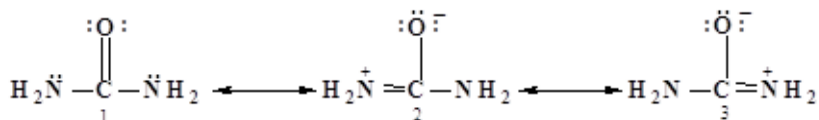


Rysunek 6. Model cząsteczki mocznika [9,26].

Długości wiązań pomiędzy atomami w cząsteczce mocznika różnią się dość znacznie od typowych długości takich samych wiązań w innych cząsteczkach. Dla przykładu wiązanie pomiędzy azotem i wodorem w cząsteczce mocznika jest znacznie dłuższe od tego samego typu wiązania w cząsteczce amoniaku, w której wynosi 1.01 Å. Tłumaczy się to powstawaniem wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami mocznika [9,26].

Natomiast różnice w długości pozostałych wiązań tłumaczy się oddziaływaniem wolnej pary elektronowej azotu z Π elektronami podwójnego wiązania CO.

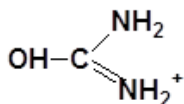
Uwzględniając powyższe fakty, elektronową budowę cząsteczki mocznika można przedstawić w następujący sposób:



Rysunek 7. Schemat elektronowej budowy cząsteczki mocznika [9,26].

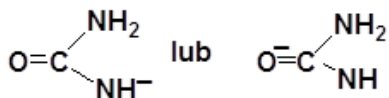
Występowanie form 2 i 3 potwierdzone jest stosunkowo dużym momentem dipolowym cząsteczki mocznika, co wpływa na jego szczególne właściwości w roztworach wodnych.

Mocznik w roztworach silnych kwasów zachowuje się jak słaba zasada o stałej dysocjacji $K = 1.5 \cdot 10^{-14}$ i wzorze przedstawionym na rysunku 8 [9,26].



Rysunek 8. Wzór strukturalny kationu mocznika [9,26].

W roztworach silnych zasad mocznik charakteryzuje się właściwościami słabego kwasu. Anionowi mocznika przypisuje się wzory przedstawione na rysunku 9 [9,26].



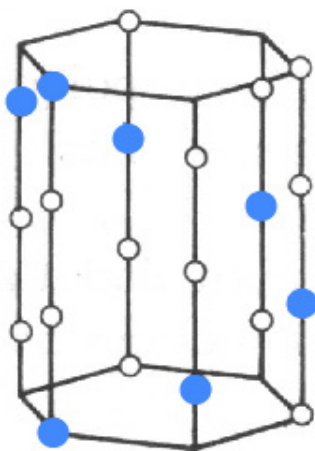
Rysunek 9. Wzory strukturalne anionów mocznika [9,26].

Właściwości te tłumaczy się występowaniem mocznika w roztworze w postaci wielobiegunowego jonu.

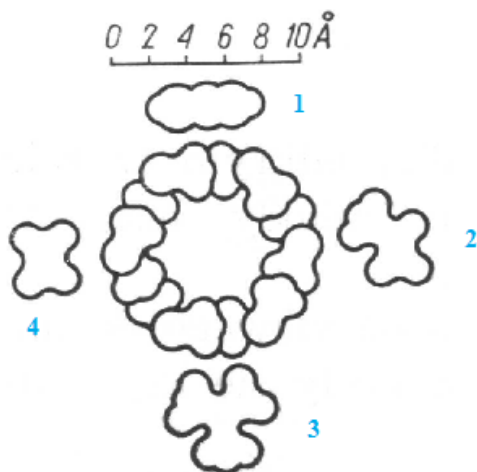
W stężonych wodnych roztworach mocznik charakteryzuje się zdolnością do asocjacji. Jednakże właściwości tej nie należy tłumaczyć tylko wysokim momentem dipolowym cząsteczki mocznika i jej polaryzacją [9,26].

W cząsteczce mocznika znajdują się cztery wolne pary elektronowe, które zabezpieczają mu wysokie właściwości elektronodonorowe, w wyniku czego cząsteczka mocznika może wzajemnie oddziaływać z innymi cząsteczkami zarówno przez tlen jak i przez atomy azotu. Oprócz tego trzeba podkreślić, że mocznik, który zawiera w swojej cząsteczce cztery silnie kwaśne wodory, nie może zostawać obojętny wobec cząsteczek posiadających atomy o dużej gęstości elektronowej i stąd wynika skłonność do tworzenia wiązań wodorowych [9,26].

Inną z ciekawszych właściwości krystalicznego mocznika jest tworzenie przez niego tak zwanych związków klatratowych lub adduktów. Przy tworzeniu adduktów mocznik przekształca się z formy tetragonalnej w heksagonalną, przy czym cząsteczki mocznika połączone wiązaniami wodorowymi rozmieszczają się wzdłuż krawędzi struktury heksagonalnej. Przestrzeń w centrum takich struktur posiada formę kanałów o średnicy dochodzącej do 5 Å. Postronne cząsteczki przenikają do tych kanałów i są tam zatrzymywane za pomocą oddziaływań Van der Waalsa. Jednakże tego typu związki są związkami czysto przestrzennymi i istnieją tylko w stanie stałym [9,26].

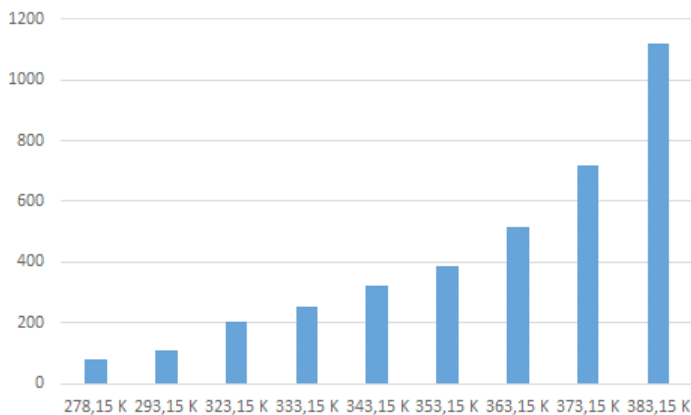


Rysunek 10. Komórka elementarna heksagonalnego adduktu mocznika [9,26].



Rysunek 11. Przekrój struktury krystalicznej mocznika i niektórych cząsteczek ((1) *n*-oktan, (2) 3-metyloheptan, (3) 2,2,4-trimetylopentan, (4) benzen) [9,26].

Mocznik jest bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie. Dane literaturowe dotyczące rozpuszczalności mocznika w wodzie w zależności od temperatury przedstawiono na rysunku 12 [9,26].



Rysunek 12. Rozpuszczalność mocznika (w g·100gH₂O⁻¹) w wodzie w zależności od temperatury [9,26].

W roztworach wodnych mocznik ulega rozkładowi w temperaturze powyżej 353.15 K. W temperaturze 363.15 K rozkład jest powolny, większa ilość mocznika rozkłada się na NH_3 i CO_2 i równocześnie tworzą się niewielkie ilości biuretu (0.1 – 0.2%) [9,26].

3. Wykorzystanie mocznika w procesach technologicznych

3.1. Wykorzystanie mocznika w procesie otrzymywania K_2SO_4

Jedną z metod otrzymywania siarczanu(VI) potasu na skalę przemysłową jest metoda dwustopniowa, przez tzw. kalimagnezję, która przebiega zgodnie z ogólnym równaniem reakcji [9,27,28]:



Surowcami wyjściowymi w tym procesie są chlorek potasu oraz siarczan(VI) magnezu w postaci soli gorzkiej ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) lub kizerytu ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Proces prowadzi się w temperaturze około 323.15 K, poprzez dodanie stałego KCl do roztworu siarczanu(VI) magnezu o stężeniu około $450 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. W wyniku reakcji otrzymuje się, w zależności od warunków prowadzenia procesu, sól podwójną $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (szenit) lub $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (leonit). Powstający w procesie jako drugi produkt chlorek magnezu przechodzi całkowicie do roztworu [9,27,28].

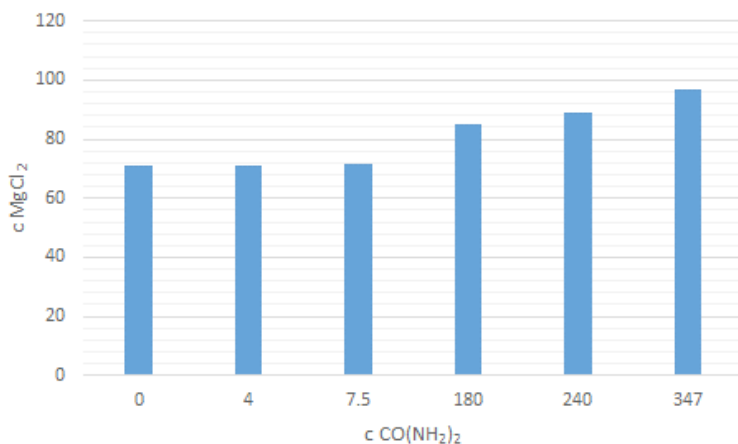
Tabela 2. Przykładowy skład procentowy produktu otrzymywanego w procesie otrzymywania K_2SO_4 [9,27,28].

Składnik	Zawartość, %
siarczan(VI) potasu	35.0
siarczan(VI) magnezu	25.0
chlorek sodu	1.0
chlorek potasu	6.0
chlorek magnezu	1.5
woda	31.5

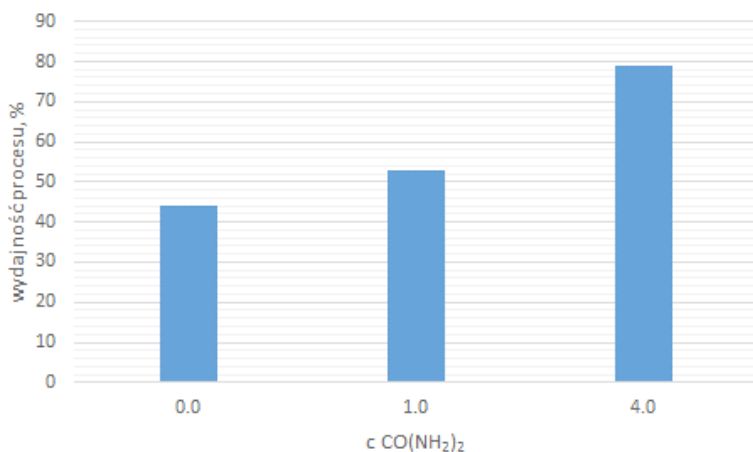
Otrzymany produkt w kolejnym etapie produkcji rozpuszcza się w wodzie, w wyniku czego, do roztworu przechodzi siarczan(VI) magnezu a w fazie stałej pozostaje część siarczynu(VI) potasu. W dalszej kolejności do roztworu dodaje się określoną ilość stężonego roztworu chlorku potasu, który powoduje dalszą krystalizację siarczynu(VI) potasu [9,27,28].

Wydajność tego procesu jest stosunkowo niska, wynosi zaledwie około 50%. Dodatkowy problem stanowi możliwość zagospodarowania roztworów pozostających po procesie. Głównym składnikiem tych roztworów są sole magnezu [9,27,28].

Zwiększenie wydajności procesu otrzymywania K_2SO_4 można uzyskać poprzez wprowadzenie do układu mocznika. Dostępne w literaturze wyniki badań nad układem $KCl + MgSO_4 + K_2SO_4 + MgCl_2 + H_2O$ wykazały, że w obecności mocznika wydajności reakcji otrzymywania siarczynu(VI) potasu wyraźnie się zwiększa. W badanym układzie powstaje sól podwójna $MgCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ charakteryzująca się dużo większą rozpuszczalnością w wodzie niż czysty $MgCl_2$. Ilość tworzącej się soli podwójnej rośnie ze wzrostem stężenia mocznika w roztworze [9,27,28].



Rysunek 13. Wpływ obecności mocznika na rozpuszczalność chlorku magnezu (dane w mol·1000 moli H_2O^{-1}) w temperaturze 288.15 K [9,27,28].



Rysunek 14. Wpływ stężenia mocznika w układzie (dane w $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) na wydajność procesu względem jonu potasu [9,27,28].

W wyniku tworzenia się w układzie soli podwójnej równowaga reakcji (2) przesunięta jest w kierunku produktów, przez co tworzą się również większe ilości siarczanu(VI) potasu. Ze wzrostem ilości mocznika rośnie również całkowita wydajność procesu otrzymywania K_2SO_4 względem jonu potasu [9,27,28].

3.2. Wykorzystanie mocznika w procesie otrzymywania Na_2CO_3 metodą Solvay'a

Zbadano również możliwość wykorzystania mocznika w procesie karbonizacji wodno – amoniakalnych roztworów NaCl w celu zwiększenia wydajności procesu i poprawienia wyników ekonomicznych metody. W tym celu przeprowadzono szereg badań równowagowych w układzie $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ w punkcie potrójnym P_1 w obecności mocznika w roztworze [9, 29-31].

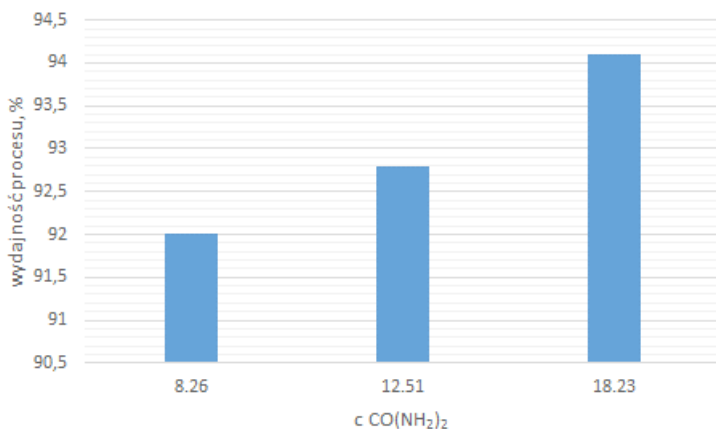
Uzyskane dane doświadczalne pozwalają stwierdzić, że wydajność procesu karbonizacji względem jonu sodu rośnie w badanym układzie w obecności mocznika, w porównaniu do wydajności uzyskiwanych w tych procesach bez mocznika. Wzrost ten związany jest z tworzeniem się w roztworze soli podwójnej $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{CO(NH}_2\text{)}_2$, która charakteryzuje się dużo większą rozpuszczalnością

w wodzie niż NH_4Cl . Powstanie soli podwójnej powoduje przesunięcie równowagi procesu w kierunku produktów, co połączone jest z krystalizacją większych ilości NaHCO_3 niż z roztworu bez mocznika. Ilość powstającego NaHCO_3 w procesie jest bowiem równoważna ilości NH_4Cl pozostającej w roztworze [9, 29-31].

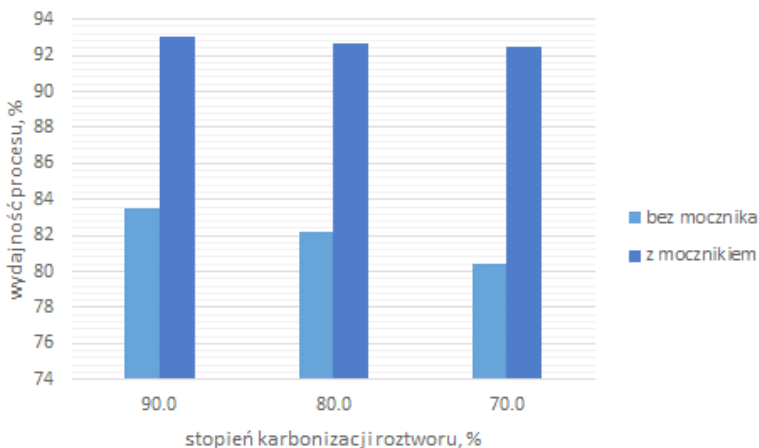
Stwierdzono jednocześnie, że wydajność procesu, w stosunku do wydajności osiągniętych bez mocznika, rośnie wraz ze wzrostem stężenia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ w układzie.

Dla badanego układu $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ wydajność procesu uzależniona jest również od wartości stopnia karbonizacji roztworu. Wraz ze wzrostem stopnia karbonizacji roztworu uzyskiwane wydajności procesu karbonizacji względem jonu sodu dla układu bez obecności mocznika i w jego obecności w roztworze rosną [9, 29-31].

Zastosowanie mocznika w procesie otrzymywania węglanu sodu pozwoliłoby zwiększyć wydajność procesu o kilka, a nawet kilkanaście procent. Mieszanina NH_4Cl i $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ pozostająca w ługu pofiltracyjnym, mogłyby znaleźć zastosowanie w rolnictwie jako skoncentrowany nawóz azotowy, gdyż w pewnym stopniu charakter kwasowy NH_4Cl buforowany byłby przez mocznik [9, 29-31].



Rysunek 15. Wydajności procesu karbonizacji względem jonu sodu dla układu $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ w obecności mocznika w punkcie potrójnym P_1 dla stopnia karbonizacji roztworu $R = 90\%$ w temperaturze 313.15 K [9, 29-31].



Rysunek 16. Wpływ stopnia karbonizacji roztworu na uzyskiwane wydajności procesu karbonizacji względem jonu sodu dla układu $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bez i w obecności mocznika o stężeniu w roztworze wynoszącym $18.23 \text{ mol} \cdot 1000\text{g H}_2\text{O}^{-1}$ w temperaturze 303.15 K [9, 29-31].

3.3. Wykorzystanie mocznika w procesie otrzymywania Na_2CO_3 z saletry sodowej

Analogiczne badania nad możliwością wykorzystania mocznika przeprowadzono dla procesu karbonizacji wodno – amoniakalnych roztworów saletry sodowej. Proces otrzymywania sody z azotanu(V) sodu, podobnie jak proces Solway’a, polega w głównej mierze na amonizacji, a następnie karbonizacji wodnych roztworów NaNO_3 i przebiega zgodnie z ogólnym równaniem reakcji [9, 29-31]:



Podobnie jak proces Solway’a metoda ta pod względem aspektów ekonomicznych jak i wymogów ochrony środowiska jest daleka od ideału [9, 29-31].

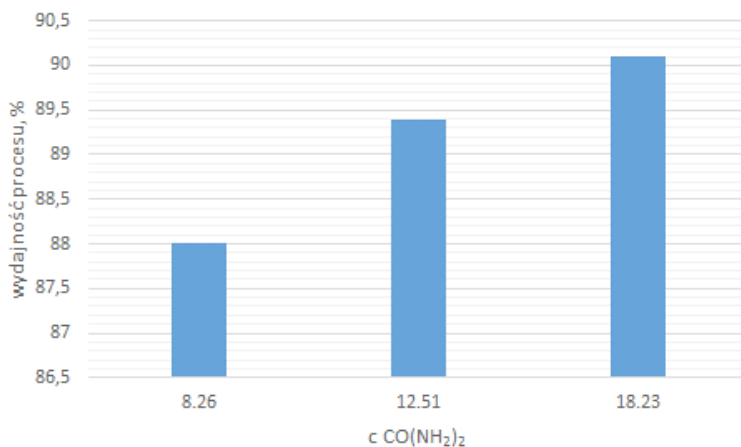
W celu poprawy wskaźników techniczno – ekonomicznych metody przeprowadzono szereg badań równowagowych w układzie $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_3 +$

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ w punkcie potrójnym P_1 w obecności mocznika w roztworze [9, 29-31].

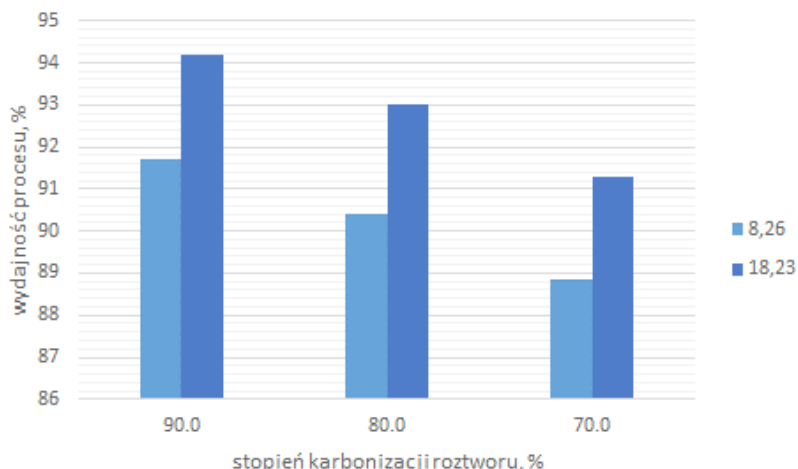
Uzyskane dane doświadczalne wskazują, że wydajność procesu karbonizacji względem jonu sodu rośnie w badanym układzie w obecności mocznika, w porównaniu do wydajności uzyskiwanych w tym procesie bez obecności mocznika. Wzrost ten związany jest z tworzeniem się w roztworze soli podwójnej $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Otrzymywana sól podwójna charakteryzuje się dużo większą rozpuszczalnością w wodzie niż NH_4NO_3 . Ma to wpływ na przesunięcie równowagi procesu w kierunku produktów, co połączone jest z krystalizacją większych ilości NaHCO_3 niż z roztworu bez mocznika [9, 29-31].

Stwierdzono również, że wydajność procesu rośnie wraz ze wzrostem stężenia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ w układzie.

Dla badanego układu $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ wydajność procesu uzależniona jest także od wartości stopnia karbonizacji roztworu. Wraz ze wzrostem stopnia karbonizacji roztworu, uzyskiwane wydajności procesu karbonizacji względem jonu sodu w obecności mocznika w roztworze rosną [9, 29-31].



Rysunek 17. Wydajności procesu karbonizacji względem jonu sodu dla układu $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ w obecności mocznika w punkcie potrójnym P_1 dla stopnia karbonizacji roztworu $R = 90\%$ w temperaturze 298.15 K [9, 29-31].



Rysunek 18. Wpływ stopnia karbonizacji roztworu na uzyskiwane wydajności procesu karbonizacji względem jonu sodu dla układu $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ w obecności mocznika o stężeniu w roztworze wynoszącym 8.26 i 18.23 $\text{mol} \cdot 1000\text{gH}_2\text{O}^{-1}$ w temperaturze 303.15 K [9, 29-31].

3.3. Wykorzystanie mocznika w procesie otrzymywania węgla potasu

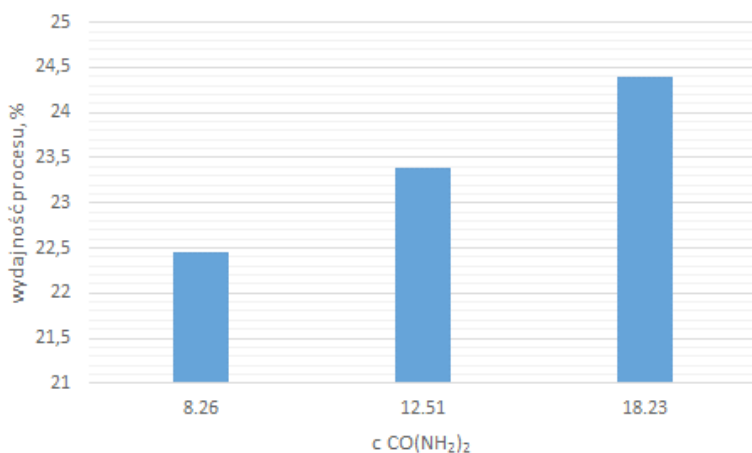
Podjęto próby badawcze nad zastosowaniem klasycznej metody Solvay'a do produkcji węgla potasu. Uzyskiwane wydajności procesu karbonizacji względem jonu potasu okazały się bardzo niskie i nie przekraczały wartości 17.5% w punkcie potrójnym P_1 dla stopnia karbonizacji roztworu $R = 90\%$. Przyczyną tak niskich wydajności procesu jest stosunkowo duża rozpuszczalnością KHCO_3 w roztworze macierzystym, zawierającym NH_4Cl . Tak więc ze względów ekonomicznych proces ten nie został wprowadzony na skalę przemysłową [9, 29-31].

Korzystając z wcześniejszych doświadczeń dla układów sodowych zbadano również wpływ obecności mocznika na wydajność procesów otrzymywania węgla potasu w oparciu o karbonizację amoniakalnych roztworów KCl oraz KNO_3 . Omawiane procesy przebiegają w myśl ogólnych równań reakcji [9, 29-31]:

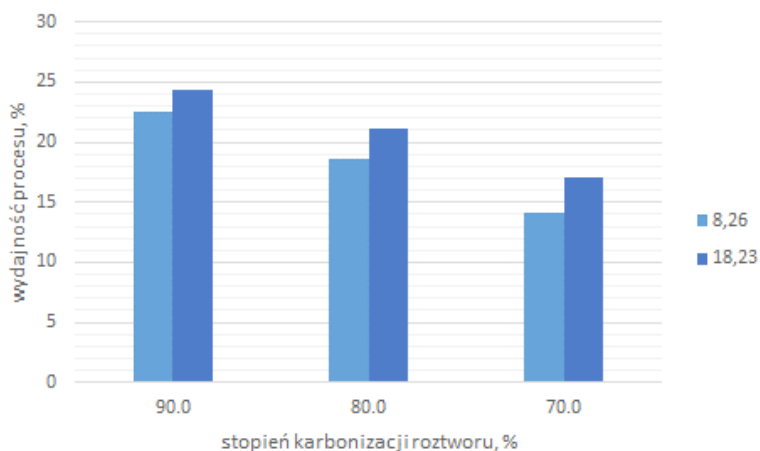


Określono wpływ obecności mocznika na równowagę w układzie $\text{KCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ i $\text{KNO}_3 + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ w punkcie potrójnym P_1 . Podobnie jak w przypadku układów sodowych, także i w tych układach obecność mocznika wpływa na zwiększenie wydajności karbonizacji względem jonu potasu. Jednak w przypadku układów potasowych na wzrost wydajności ma wpływ znaczne zmniejszenie się rozpuszczalności KHCO_3 pod wpływem obecności mocznika. Jednocześnie mocznik wpływa wsalająco na sole NH_4Cl i NH_4NO_3 . W badanych układach nie stwierdzono tworzenia się soli podwójnych pomiędzy mocznikiem i NH_4Cl oraz NH_4NO_3 . Uwarunkowane jest to tym, że w układach tych w stanie równowagi stężenia tych soli są zbyt niskie i w tych warunkach nie tworzą się sole podwójne [9, 29-31].

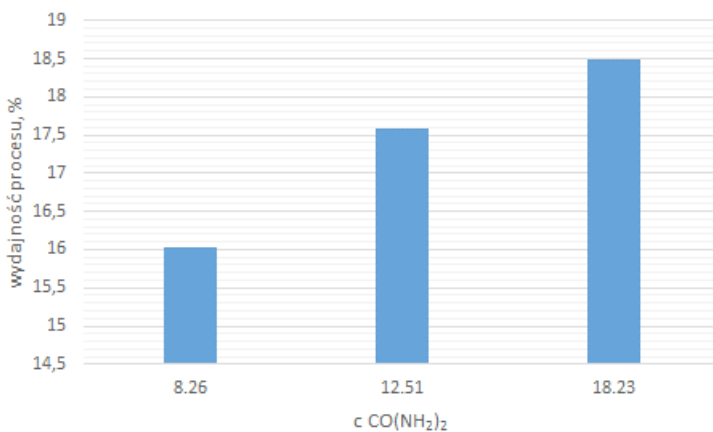
Dzięki wprowadzeniu mocznika do układu, równowaga reakcji (4) i (5) przesunięta jest wyraźnie w prawo, co powoduje również wzrost uzyskiwanych wydajności procesu karbonizacji względem jonu potasu [9, 29-31].



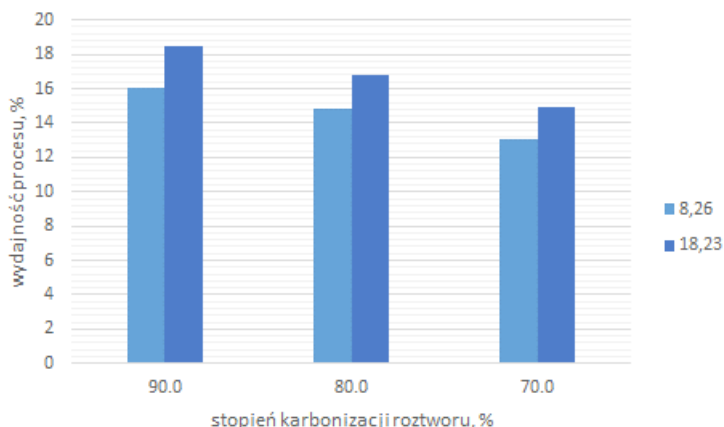
Rysunek 19. Wydajności procesu karbonizacji względem jonu potasu dla układu $\text{KCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ w obecności mocznika w punkcie potrójnym P_1 dla stopnia karbonizacji roztworu $R = 90\%$ w temperaturze 303.15 K [9, 29-31].



Rysunek 20. Wpływ stopnia karbonizacji roztworu na uzyskiwane wydajności procesu karbonizacji względem jonu potasu dla układu $KCl + NH_3 + CO_2 + H_2O$ w obecności mocznika o stężeniu w roztworze wynoszącym 8.26 i 18.23 mol·1000g⁻¹ H_2O^{-1} w temperaturze 303.15 K [9, 29-31].



Rysunek 21. Wydajności procesu karbonizacji względem jonu potasu dla układu $KNO_3 + NH_3 + CO_2 + H_2O$ w obecności mocznika w punkcie potrójnym P_1 dla stopnia karbonizacji roztworu $R = 90\%$ w temperaturze 303.15 K [9, 29-31].

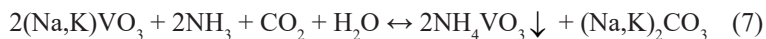
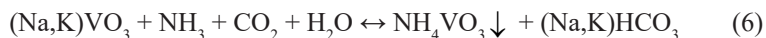


Rysunek 22. Wpływ stopnia karbonizacji roztworu na uzyskiwane wydajności procesu karbonizacji względem jonu potasu dla układu $KNO_3 + NH_3 + CO_2 + H_2O$ w obecności mocznika o stężeniu w roztworze wynoszącym 8.26 i 18.23 mol·1000g H_2O^{-1} w temperaturze 303.15 K [9, 29-31].

Wprowadzenie mocznika do układu gwarantuje uzyskiwanie wartości wydajności procesów karbonizacji o kilkanaście procent wyższych niż bez obecności mocznika. Jednakże takie działanie nadal nie zapewnia uzyskania korzystnych z ekonomicznego punktu widzenia wydajności, co w konsekwencji nie pozwoliło na wdrożenie tych technologii [9, 29-31].

3.4. Wykorzystanie mocznika w procesie otrzymywania węglańu sodu i węglańu potasu metodą wanadanową

Wytwarzanie Na_2CO_3 lub K_2CO_3 metodą wanadanową opiera się na karbonizacji wodno-amoniakalnych roztworów $NaVO_3$ lub KVO_3 , zgodnie z następującymi równaniami reakcji [9, 19-22]:



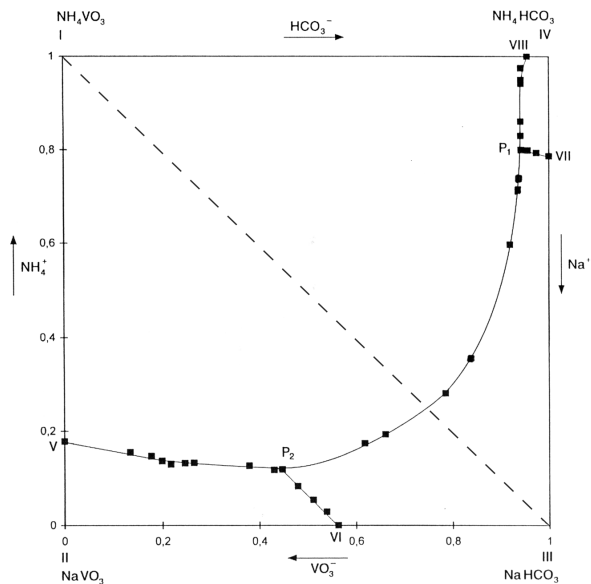
Przedstawione procesy prowadzą w konsekwencji do wytrącenia trudnorozpuszczalnego osadu wanadanu(V) amonu z jednoczesnym utworzeniem wodorowęglanu i węglańu sodu lub wodorowęglanu i węglańu potasu, które

znajdują się w roztworze, w przeciwieństwie do klasycznej metody Solvay'a, gdzie w roztworze znajduje się NH_4Cl , a w osadzie NaHCO_3 [9, 19-22].

Ekonomiczne sterowanie procesem wytwarzania Na_2CO_3 lub K_2CO_3 wymaga dokładnej znajomości izoterm rozpuszczalności układów par soli zwrotnych $\text{NaVO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ lub $\text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [9, 19-22].

Przedstawienie izoterm w rzucie ukośnym na płaszczyznę wg Janecke'go pozwala na określenie wielkości poszczególnych płaszczyzn krystalizacji soli, położenia odpowiednich linii współkrystalizacji odpowiednich soli oraz określenie, która z par soli jest parą trwałą [9, 19-22].

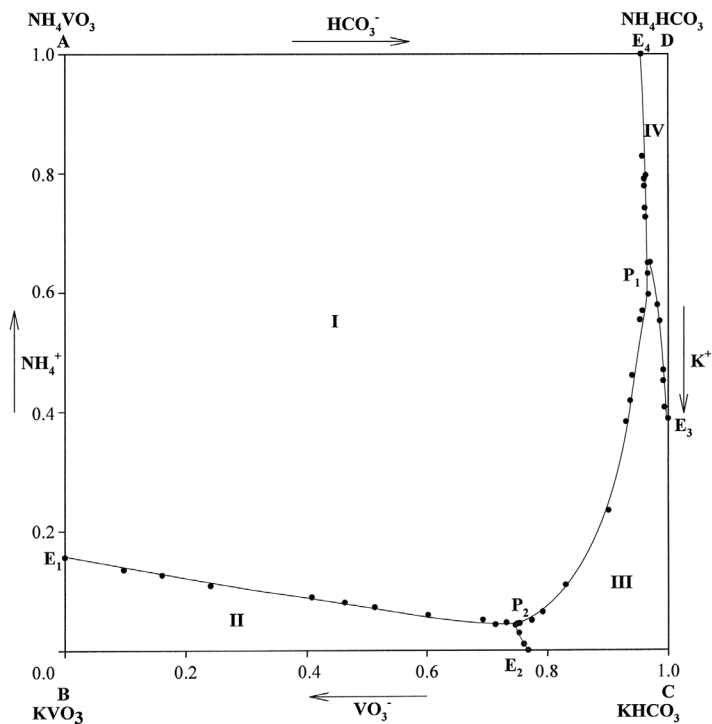
Badania dotyczące układu $\text{NaVO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ wykazały, że na wykresie równowagowym największą płaszczyznę krystalizacji ma NH_4VO_3 , co z technologicznego punktu widzenia jest bardzo korzystne. Parę soli trwałych stanowią NH_4VO_3 i NaHCO_3 , a punkty potrójne P_1 i P_2 są zbieżnie nasycone, to znaczy rodzaj soli występujących w fazie stałej i w roztworze jest taki sam [32-36].



Rysunek 23. Izoterma rozpuszczalności układu $\text{NaVO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 303.15 K dla stopnia karbonizacji roztworu $R = 90\%$ [32-36].

Przeprowadzone badania pozwoliły również określić wpływ stopnia karbonizacji roztworu na wydajność reakcji (6 i 7) względem jonu amonu. Stwierdzono, że w okolicy punktu P_1 wydajność ta wynosi około 90%, podczas gdy w klasycznej metodzie Solvay'a wydajność względem jonu sodu wynosi zaledwie 70%.

Analogiczne badania przeprowadzono dla układu $KVO_3 + NH_4HCO_3 + NH_4VO_3 + KHCO_3 + H_2O$, dla stopnia karbonizacji roztworu 90% [37-39].



Rysunek 24. Izoterma rozpuszczalności układu $KVO_3 + NH_4HCO_3 + NH_4VO_3 + KHCO_3 + H_2O$ w temperaturze 303.15 K dla stopnia karbonizacji roztworu $R = 90\%$ [37-39].

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że parę trwałą soli w badanym układzie stanowią wanadan(V) amonu i wodorowęglan potasu. Solą najtrudniej rozpuszczalną w badanym układzie jest NH_4VO_3 – pole krystalizacji

tej soli na wykresie jest największe. Stwarza to dogodne warunki prowadzenia procesu, gdyż straty wanadu będą minimalne [37-39].

Możliwość zastosowania w przyszłości metody wanadanowej na skalę przemysłową będzie zależała w głównej mierze od jej wskaźników ekonomicznych, a więc od sprawności energetycznej i materiałowej, oraz od niskiej uciążliwości dla środowiska naturalnego. Równie ważnym problemem, który należy rozwiązać, jest ograniczenie strat związków wanadu(V) w procesie. Mogą one powodować wzrost kosztów ekonomicznych, z tego względu, że ich ubytki trzeba będzie uzupełniać dość kosztownym tlenkiem wanadu(V). Z drugiej strony straty wanadu w procesie technologicznym powodować będą zanieczyszczenie środowiska naturalnego, jak również i produktu finalnego. Ze względu na toksyczność związków wanadu, nawet minimalne zanieczyszczenie produktu finalnego tymi związkami uniemożliwi wykorzystanie go do celów spożywczych [9,20,21,40].

Aby sprostać wymaganiom ekonomicznym, środowiskowym i jakościowym metody wanadanowej przeprowadzono badania nad możliwością wprowadzenia do procesu mocznika. Badania te zostały w głównej mierze podjęte na podstawie wyników badań wpływu obecności mocznika na wydajność procesu karbonizacji w klasycznym układzie Solvay'owskim. W rozpatrywanym procesie technologicznym zastosowanie mocznika ma na celu nie tylko zwiększenie uzyskiwanych wydajności poszczególnych etapów procesu, ale również ograniczenie strat związków wanadu(V) [9,20,21,40].

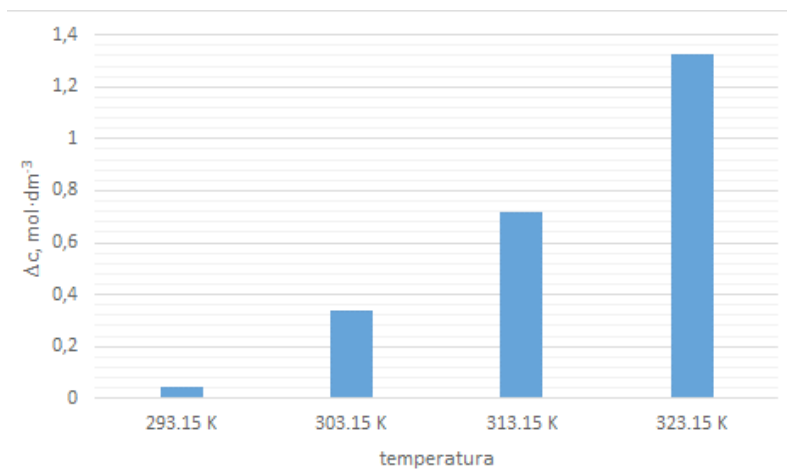
Etapami, w których rozpatruje się możliwość wykorzystania mocznika są etapy karbonizacji solanek amoniakalnych oraz wydzielania resztkowych ilości NH_4VO_3 z roztworu pofiltracyjnego, który poddawany będzie procesowi odparowania celem wydzielania czystych soli NaHCO_3 i KHCO_3 . Wydzielenie resztkowych ilości NH_4VO_3 wpłynie w głównej mierze na ograniczenie zanieczyszczenia produktu finalnego związkami wanadu(V) [9,20,21,40].

Zastosowanie mocznika w procesie otrzymywania węglanu sodu i węglanu potasu metodą wanadanową nie powinno napotykać na większe trudności. Mocznik jako sól o niskiej trwałości rozkłada się w roztworach wodnych w temperaturze powyżej 353.15 K z wydzieleniem NH_3 i CO_2 , które po odpowiednim rozdzieleniu mogłyby być wykorzystane do amonizacji, a następnie karbonizacji roztworów NaVO_3 i KVO_3 . Ponadto nakłady finansowe poniesione na wprowadzenie do procesu mocznika byłyby o wiele niższe niż koszt uzupełniania strat związków wanadu, ze względu na bardzo znaczące różnice w cenach obu związków chemicznych [9,20,21,40].

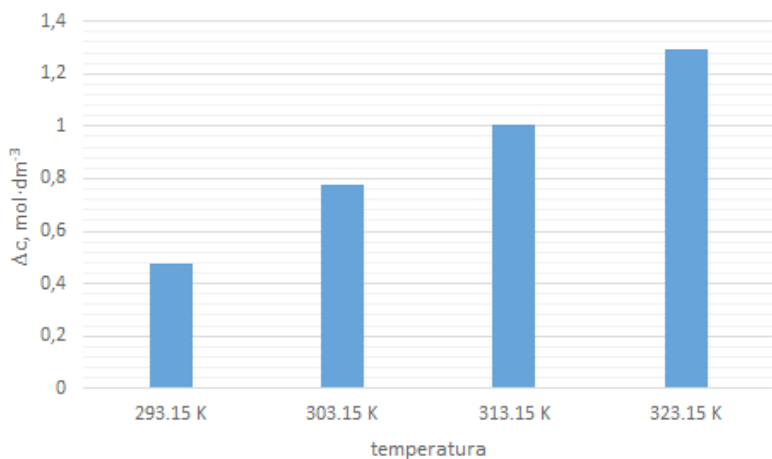
Aby móc wstępnie określić możliwość wykorzystania mocznika w procesie otrzymywania węglaanu sodu lub węglaanu potasu metodą wanadanową, konieczna jest znajomość rozpuszczalności w następujących układach trójskładnikowych: $\text{NaVO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KVO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ i $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Takie podejście do tematu pozwoli określić wzajemny wpływ mocznika na rozpuszczalność poszczególnych soli, które istnieją w stanie równowagi w układzie czteroskładnikowym $\text{NaVO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ i $\text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{KHCO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [9,20,21,40].

W układzie $\text{KVO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ w temperaturach 293.15 – 323.15 K stwierdzono, że w miarę wzrostu stężenia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ w roztworze, stężenie KVO_3 ulega systematycznemu zmniejszeniu w kierunku punktów eutonicznych E, co świadczy o wysalającym wpływie $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Efekt spadku rozpuszczalności KVO_3 spowodowany obecnością $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ w roztworze wzrasta wraz z temperaturą i dla temperatury 323.15 K wynosi on $1.343 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Nie stwierdzono wpływu obecności KVO_3 na rozpuszczalność mocznika. Stężenie $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ praktycznie nie ulega zmianie dla wzrastających stężeń KVO_3 w badanym zakresie temperatur. W omawianym układzie nie tworzy się sól podwójna, o czym świadczy przeprowadzona analiza rentgenograficzna fazy stałej dla poszczególnych punktów leżących na dwóch gałęziach izotermy rozpuszczalności, jak też zależność gęstości roztworów od ułamków molowych składników układu [9,40].

W układzie $\text{NaVO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ w temperaturach 293.15 – 323.15 K również stwierdzono, że w miarę wzrostu stężenia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ w roztworze stężenie NaVO_3 ulega systematycznemu zmniejszeniu w kierunku punktów E. Świadczy to o wysalającym wpływie $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ na rozpuszczalność NaVO_3 . Efekt zmniejszenia rozpuszczalności NaVO_3 spowodowany obecnością $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ w roztworze wzrasta wraz z temperaturą. Uzyskane rezultaty badań wskazują, że stężenie $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ praktycznie nie ulega zmianie dla wzrastających stężeń NaVO_3 w badanym zakresie temperatur. Zmiany gęstości roztworów w zależności od stężeń soli wyrażonych w ułamkach molowych oraz wykonane analizy XRD badanych osadów jednoznacznie wskazują, iż w badanym układzie nie mamy do czynienia z tworzeniem się nowej fazy stałej. W fazie stałej znajdują się: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NaVO_3 oraz mieszanina tych dwóch soli w punktach eutonicznych E [9,21].



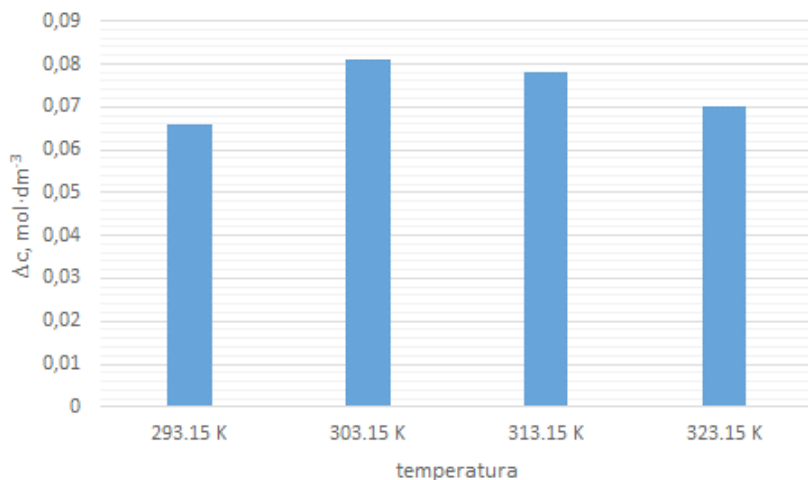
Rysunek 25. Różnice rozpuszczalności KVO_3 w roztworach wodnych i w punktach E układu trójskładnikowego $KVO_3 + CO(NH_2)_2 + H_2O$ [9,40].



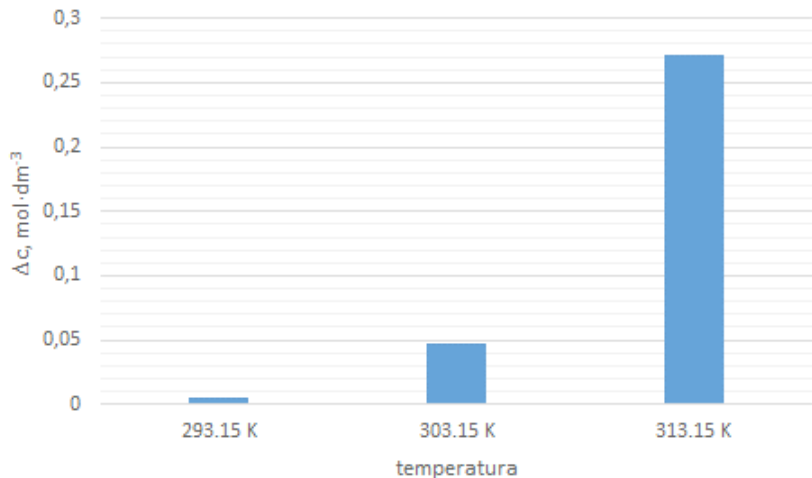
Rysunek 26. Różnice rozpuszczalności $NaVO_3$ w roztworach wodnych i w punktach E układu trójskładnikowego $NaVO_3 + CO(NH_2)_2 + H_2O$ [9,21].

W układzie $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ w temperaturach 293.15 – 323.15 K stwierdzono, że w miarę wzrostu stężenia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ w roztworze stężenie NH_4VO_3 ulega systematycznemu zwiększeniu w kierunku punktów eutonicznych, co świadczy o wsalającym wpływie $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ na rozpuszczalność NH_4VO_3 . Efekt wzrostu rozpuszczalności NH_4VO_3 spowodowany obecnością $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ w roztworze ma podobną wartość dla wszystkich badanych temperatur. Różnice rozpuszczalności NH_4VO_3 w roztworach wodnych i punktach eutonicznych E wynoszą odpowiednio: dla temperatury 293.15 K – $0.066 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 303.15 K – $0.081 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 313.15 K – $0.078 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 323.15 K – $0.070 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Nie stwierdzono wpływu obecności NH_4VO_3 na rozpuszczalność mocznika. Stężenie $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ praktycznie nie ulega zmianie dla wzrastających stężeń NH_4VO_3 w badanym zakresie temperatur. Uzyskany w wyniku badań przebieg zmian gęstości roztworów w zależności od stężeń soli wyrażonych w ułamkach molowych jednoznacznie wskazuje, iż w badanym układzie nie zachodzą zmiany związane z tworzeniem się nowej fazy stałej. Dodatkowo analizy XRD fazy stałej pozostającej w równowadze z roztworem równowagowym potwierdziły, iż w badanym zakresie temperatur w fazie stałej znajdują się: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NH_4VO_3 oraz mieszanina tych dwóch soli w punktach eutonicznych E [9,20].

Przeprowadzono również badania nad wpływem mocznika na rozpuszczalność tlenku wanadu(V) w roztworach wodnych. W tym celu określono wzajemną rozpuszczalność w układzie trójskładnikowym $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ w temperaturach 293.15, 303.15 i 313.15 K. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że tlenek wanadu(V) praktycznie nie wpływa na rozpuszczalność mocznika, którego stężenie w badanym zakresie temperatur ulega tylko niewielkim zmianom. Natomiast wprowadzenie mocznika do nasyconego roztworu tlenku wanadu(V) powoduje znaczący wzrost rozpuszczalności V_2O_5 . Efekt zwiększenia rozpuszczalności tlenku wanadu(V) spowodowany obecnością $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ w roztworze wzrasta wraz z temperaturą. Uzyskany monotoniczny przebieg zmian gęstości roztworów w zależności od stężenia mocznika, wyrażonego w ułamkach molowych, wskazuje, iż w badanym układzie nie tworzy się nowa faza stała. Potwierdzeniem tego faktu były również analizy XRD uzyskanych osadów, które pozwoliły stwierdzić, iż w badanym zakresie temperatur w fazie stałej znajdują się: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, V_2O_5 oraz mieszanina tych związków w punktach E [9].



Rysunek 27. Różnice rozpuszczalności NH_4VO_3 w roztworach wodnych i w punktach E układu trójskładnikowego $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ [9,20].



Rysunek 28. Różnice rozpuszczalności V_2O_5 w roztworach wodnych i w punktach E układu trójskładnikowego $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ [9].

Zaprezentowane powyżej zmiany rozpuszczalności związków wanadu(V) pod wpływem obecności mocznika w roztworze pozwalają optymistycznie spojrzeć na możliwość wykorzystania mocznika w procesie otrzymywania węglanu sodu lub węglanu potasu w oparciu o metodę wanadanową [9,20,21,40].

Szczególnie korzystny wydaje się być znaczący wpływ mocznika na rozpuszczalność tlenku wanadu(V), którego odzyskanie z mieszanin poreakcyjnych, po syntezie wanadanu(V) sodu lub wanadanu(V) potasu na drodze krystalizacji frakcyjnej wydaje się trudne do uzyskania. Jako nośnik mieszaniny reakcyjnej podczas syntezy wykorzystywany jest SiO_2 , którego rozpuszczalność w wodzie jest również niewielka, podobnie jak V_2O_5 . Zatem wykorzystanie mocznika umożliwi rozpuszczenie całkowitej ilości nieprzereagowanego V_2O_5 i odzyskanie go w całości na drodze krystalizacji frakcyjnej [9,20,21,40].

4. Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki badań nad możliwością wykorzystania mocznika w celu poprawienia wskaźników techniczno-ekonomicznych na przykładzie wybranych technologii. Zainteresowanie naukowców mocznikiem spowodowane jest nie tylko jego interesującymi właściwościami, ale również znaczącym wpływem na zmianę rozpuszczalności związków nieorganicznych w wodzie.

Należy nadmienić, że literatura przedmiotu dotycząca wzajemnej rozpuszczalności mocznika z różnymi solami nieorganicznymi w układach trójskładnikowych jest obszerna. Zainteresowanie różnych autorów wynika z faktu, że mocznik w tych układach tworzy liczne sole podwójne i wpływa na wzrost lub zmniejszenie rozpuszczalności tych soli. Zjawiska te mają znaczenie praktyczne np. przy produkcji nawozów mieszanych.

Tworzenie się soli podwójnych, spadek lub wzrost rozpuszczalności soli występuje zazwyczaj w tych układach, w których jony charakteryzują się dużą skłonnością do hydratacji i jednocześnie między jonami a cząsteczkami wody występują silne oddziaływania natury przyciągającej. Zgodnie z przyjętymi założeniami Sarnowskiego i innych, układy trójskładnikowe, w których tworzą się sole podwójne zalicza się do układów antyraulowskich [9].

Literatura

1. Uchwała Rady Ministrów w sprawie przyjęcia Strategii na rzecz Odpowiedzialnego Rozwoju do roku 2020 (z perspektywą do 2030 r.), Dziennik Urzędowy Rzeczypospolitej Polskiej, poz. 260, z dnia 15 marca 2017 r.
2. Mazurek, K., Grzesiak, P., Trypuć, M., Grobela, M., Białowicz, K., Motała, R., The comprehensive management of the hazardous vanadium catalyst waste from the oxidation of SO_2 . Part I. Hydrometallurgical processes, *Przemysł Chemiczny*, 2010, 3, 253 – 258.
3. Grzesiak, P., Mazurek, K., Trypuć, M., Grobela, M., Motała, R., Białowicz, K., The comprehensive management of the hazardous vanadium catalyst waste from the oxidation of SO_2 . Part II. Production of new catalyst, *Przemysł Chemiczny*, 2010, 3, 259 – 263.
4. Mazurek, K., Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent vanadium catalyst by oxalic acid solution leaching, precipitation and ion exchange processes, *Hydrometallurgy*, 2013, 134 – 135, 26 – 31.
5. Mazurek, K., Białowicz, K., Trypuć, M., Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent catalyst using urea solution, *Hydrometallurgy*, 2010, 103, 19 – 24.
6. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2017, 154 – 155.
7. Głowicki, P., Soda Polska Ciech – lider redukcji kosztów, *Chemik*, 2011, 3, 164 – 165.
8. Trypuć, M., Kielkowska, U., Mazurek, K., Białowicz, K., Otrzymywanie węgla wapnia o niskiej gęstości utrząsowej, *Przemysł Chemiczny*, 2006, 834 – 836.
9. Mazurek, K., *Wyznaczenie izoterm rozpuszczalności układów trójskładnikowych mocznik – związki wanadu(V) – woda*, Rozprawa doktorska, UMK, Toruń 2005.
10. Bortel, E., Koneczny, H., *Zarys technologii chemicznej*, PWN: Warszawa, 1992.
11. Praca zbiorowa, *Badania nad nową metodą otrzymywania sody*, UMK: Toruń, 1967.
12. Trypuć, M., Drużyński, S., Kielkowska, U., Mazurek, K., Utilization of the post-filtration lye from the scs method of soda production, *Polish Journal of Chemical Technology*, 2007, 9, 4, 59 – 62.

13. Drużyński, S., Trypuć, M., Mazurek, K., Utilization of the post-filtration lye from the soda-chlorine-saltpetre method of soda production, *Polish Journal of Chemical Technology*, 2011, 13 (4), 53 – 56.
14. Trypuć, M., Drużyński, S., Solubility in the reciprocal quaternary system $\text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{NO}_3^- - \text{VO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ at (313 and 323) K, *J. Eng. Chem. Data*, 2011, 56 (6), 2919 – 2926.
15. Trypuć, M., Łyjak, G., Application of NaVO_3 for the utilization of the after – filtration liquor from Solvay process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40(9), 2188 – 2191.
16. Trypuć, M., Łyjak, G., Solubility investigations in the $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaVO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ system at 303 K, *J. Chem. Eng. Data*, 2000, 45, 872 – 875.
17. Trypuć, M., Białowicz, K., CaCO_3 production using liquid waste from Solvay method, *Journal of Cleaner Production*, 2011, 19, 751 – 756.
18. Białowicz, K., Kiełkowska, U., Precipitation of calcium carbonate in the presence of urea at 293 K and 343 K, *Pol. J. Chem. Techn.*, 2014, 2, 95 – 98.
19. Trypuć, M., Białowicz, K., Mazurek, K., Solubility in the $\text{KVO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ system from 293 K to 323 K, *Ind. Eng. Chem. Research*, 2002, 41, 4174 – 4177.
20. Trypuć, M., Mazurek, K., Białowicz, K., Solubility in the $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ system from 293 K to 323 K, *Fluid Phase Equilibria*, 2002, 203, 285 – 293.
21. Trypuć, M., Mazurek, K., Białowicz, K., Investigations on the solubility in the $\text{NaVO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ system from 293 to 323 K, *Fluid Phase Equilibria*, 2003, 211, 151 – 159.
22. Białowicz, K., Mazurek, K., Kiełkowska, U., Trypuć, M., Effect of the KCl excess and the inert carrier on the yield of KVO_3 synthesis, *Chemical Engineering Communications*, 2010, 197, 1467 – 1475.
23. Smigiera, E., Machowska, Z., Mocznik – cenny surowiec dla przemysłu chemicznego, *Przem. Chem.*, 2000, 6, 183 – 185.
24. Yara Fertilizer Industry Handbook, January 2017.
25. Zalewski, A. Zmiany na rynku nawozów azotowych w Polsce w latach 2000 – 2010, *Journal of Agribusiness and Rural Development*, 2013, 4, 257 – 267.

26. Sułajmankułow, K., *Sojedenienia karbamida s nieorganitscheskimi solami*, ILIM, Frunze, Russia, 1971.
27. Pieniążek, T., Zastosowanie metody politermiczno-dynamicznej krystalizacji do otrzymywania siarczanu potasu wg reakcji $K_2Cl_2 + MgSO_4 = K_2SO_4 + MgCl_2$ bez i w obecności mocznika, *Chem. Stos.*, 1965, 1A, 51.
28. Pieniążek, T., Krystalizacja w układzie $K_2Cl_2 - MgSO_4 - K_2SO_4 - MgCl_2 - H_2O$ w obecności mocznika i izotermy roztworów nasyconych KCl w temp. 15 i 25°C, *Chem. Stos.*, 1965, 2A, 177.
29. Trypuć, M., *Badanie równowagi układów $NaCl - NH_3 - CO_2 - H_2O$, $NaNO_3 - NH_3 - CO_2 - H_2O$, $KCl - NH_3 - CO_2 - H_2O$, $KNO_3 - NH_3 - CO_2 - H_2O$ w obecności mocznika w punkcie potrójnym P_1* , Rozprawa habilitacyjna, UMK Toruń, 1974.
30. Trypuć, M., Kielkowska, U., Łyjak, G., Wyznaczenie przebiegu krzywych izogęstości oraz interpretacja układu $NaCl - NH_3 - CO_2 - H_2O$ w obecności mocznika dla celów technologicznych, *Chemik*, 1995, 6, 222.
31. Trypuć, M., Mazurek, K., The effect of urea on the equilibrium state in reciprocal salt pair systems, *Przem. Chem.*, 2006, 8 – 9, 867 – 870.
32. Trypuć, M., Kielkowska, U., The investigations on $NaVO_3 - NaHCO_3 - H_2O$ system, *Pol. J. Appl. Chem.*, 1995, 1, 103 – 106.
33. Trypuć, M., Kielkowska, U., Solubility in the $NH_4HCO_3 + NH_4VO_3 + H_2O$ system, *J. Chem. Eng. Data*, 1996, 41, 1005 – 1007.
34. Trypuć, M., Kielkowska, U., Solubility in the $NaVO_3 + NH_4VO_3 + H_2O$ system, *J. Chem. Eng. Data*, 1997, 42, 523 – 535.
35. Trypuć, M., Kielkowska, U., Solubility in the $NH_4HCO_3 + NaHCO_3 + H_2O$ system, *J. Chem. Eng. Data*, 1998, 43, 201 – 204.
36. Kielkowska, U., *Wyznaczenie izotermy rozpuszczalności układu $NaVO_3 + NH_4HCO_3 + H_2O$ w temperaturze 303 K*, Rozprawa doktorska, UMK Toruń, 1998.
37. Trypuć, M., Stefanowicz, D., Solubility in the $KVO_3 + NH_4VO_3 + H_2O$ system, *J. Chem. Eng. Data*, 1997, 42, 1140 – 1144.
38. Trypuć, M., Kielkowska, U., Stefanowicz, D., Solubility investigations in the $KHCO_3 + NH_4HCO_3 + H_2O$ system, *J. Chem. Eng. Data*, 2001, 46, 800 – 804.

39. Trypuć, M., Kiełkowska, U., Solubility diagram for the system $\text{KHCO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ at 293 – 323 K, *Fluid Phase Equilibria*, 2003, 213, 81 – 88.
40. Trypuć, M., Mazurek, K., Białowicz, K., Solubility in the $\text{KVO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ system from 293 to 323 K, *Pol. J. Appl. Chem.*, 2002, 1, 47 – 55.

Rozdział 6

EKOLOGICZNE ASPEKTY OPTYMALIZACJI PROCESÓW PRZEMYSŁOWYCH

Piotr Grzesiak, Tadeusz Hłyń, Joanna Łukaszyk

Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Metod Biologicznych i Rolnictwa
Ekologicznego, ul. W. Węgorka 20, 60-101 Poznań

1. Wstęp

Oddziaływanie przemysłu metalurgicznego na środowisko naturalne związane jest przede wszystkim ze wzrostem emisji gazowych do atmosfery z instalacji produkcyjnych, w tym instalacji kwasu siarkowego. W konsekwencji na skutek kwaśnych opadów następuje zwiększenie mobilności glebowej metali ciężkich i arsenu zalegających i gromadzonych w środowisku. Cykle produkcyjne mierzone czasem optymalnej pracy instalacji przemysłowych determinują nie tylko opłacalność produkcji, ale również określają wpływ tych instalacji na środowisko naturalne. W instalacjach produkcji kwasu siarkowego cykle produkcyjne były najwyższej jednoroczne. Pod koniec cyklu produkcji szybko wzrastał opór hydrauliczny aparatu kontaktowego w następstwie gromadzenia się w warstwach katalitycznych pyłu i utrudniał lub wręcz uniemożliwiał przetłoczenia gazu przez układ technologiczny. Ze wzrostem oporu zmianie ulegały także parametry pracy większości urządzeń tych instalacji. Zaproponowane w dokumentach BAT techniki optymalizacyjne nie dają gwarancji stabilizacji parametrów w dłuższym cyklu produkcyjnym, a co za tym idzie osiągnięcia celu, jakim jest zmniejszenie średniorocznej emisji SO₂ do atmosfery. W Zakładzie Ekologii i Ochrony Środowiska Instytutu Ochrony Roślin – PIB opracowano unikalną metodę optymalizacji parametrów procesów [1]. Warunkiem skutecznej optymalizacji są badania parametrów

procesu prowadzone systematycznie w całym cyklu produkcyjnym fabryki. Pozwala to analizować na bieżąco pracę poszczególnych aparatów i wyznaczać parametry pozwalające uzyskać założony cel. Należy jednocześnie pamiętać, że w pewnym okresie trwania cyklu produkcyjnego (szczególnie wydłużonego) parametry optymalne są trudne do wyznaczenia, ponieważ zmniejsza się wydajność poszczególnych aparatów w następstwie istniejących uwarunkowań procesowych.

W pracy przedstawiono wyniki badań optymalizacyjnych prowadzonych na instalacji kwasu siarkowego Wydziału P-32/Oddział P-6 Huty Miedzi GŁOGÓW [2]. Powodem podjęcia tych badań były obserwowane zmiany w układzie technologicznym fabryki w zakresie węzła kontaktowego, wymiany ciepła oraz węzła susząco-absorbcyjny.

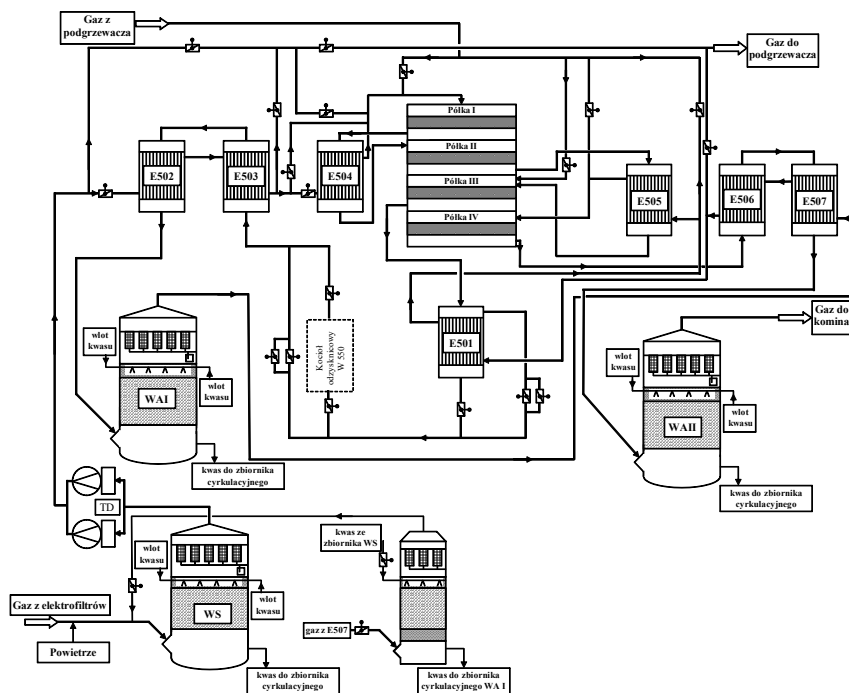
2. Dokumentacja

Obecnie działająca fabryka kwasu siarkowego została zaprojektowana do pracy wg technologii dwustopniowej DK/DA w układzie półkowym aparatu kontaktowego (3+1), przy niestabilnych parametrach w zakresie natężenia przepływu gazu i stężenia SO_2 – rysunek 1.

Natężenie przepływu gazu procesowego kierowanego do fabryki kwasu siarkowego waha się od około $30\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$ do około $100\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$. Stężenie SO_2 w gazie może wynosić od 3 do 15% obj. Najczęściej jest to zakres od 6 do 10% objętościowych. Zapylenie gazu na włocie do FKS powinno mieścić się w przedziale 0,1 do 0,8 g/ Nm^3 .

W skład instalacji kwasu siarkowego wchodzi klasyczne węzły technologiczne takie jak: oczyszczania i schładzania gazu procesowego, osuszania gazu, sprężania gazu, konwersji i podgrzewania gazu, absorpcji tritlenku siarki oraz węzeł magazynowania kwasu.

Gaz konwertorowy opuszczający elektrofiltry ma temperaturę od 30 do 35°C i jest nasycony parą wodną. Dlatego gaz wymaga osuszenia w wieży suszącej. Wieża susząca jest aparatem typu kolumny z wypełnieniem ceramicznym, zraszany kwasem siarkowym o stężeniu 94 – 96% H_2SO_4 . Gaz konwertorowy doprowadzany jest do wieży suszącej od dołu i przepływając w przeciwnym kierunku do zraszającego kwasu, zostaje pozbawiony wilgoci dzięki silnie higroskopijnym właściwościom stężonego kwasu siarkowego. Ponieważ gaz może porywać drobne krople kwasu z wieży, poddawany jest on oczyszczaniu w demisterze.



Rysunek 1. Schemat technologiczny fabryki kwasu siarkowego HMG I

Dmuchała przetłacza sprężony gaz procesowy do węzła kontaktowego o temperaturze od 60 do 100°C – przeważnie około 90°C. Na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego zastosowano dwa typy katalizatora wanadowego produkcji Topsoe: VK38 i VK48 oraz VK59 i VK69 promotorowane cezem. Na I i II półce reakcję prowadzi się w zakresie temperatur wysokich od 430 do 615°C żeby osiągnąć maksymalny stopień przemiany od 86 do 96,5%. Natomiast na III i IV półce prowadzi się proces utleniania w zakresie niższych temperatur od 410 do 475°C. Aby zwiększyć możliwości kinetyczne procesu utleniania SO_2 należy z gazu usunąć SO_3 , co jest realizowane poprzez międzystopniową absorpcję SO_3 z gazu po III półce. Gaz po półce chłodzi się w wymiennikach ciepła i kieruje się do międzystopniowej wieży absorpcyjnej WA I, gdzie następuje absorpcja SO_3 , po czym gaz ponownie ogrzewany jest w wymiennikach ciepła przed skierowaniem gazu na IV półkę aparatu kontaktowego, gdzie zachodzi reakcja

utleniania. Gaz wpływa w przestrzeń międzyrurową wymiennika ciepła E502, gdzie podgrzewa się do temperatury 188–195°C i dalej płynie do przestrzeni międzyrurowej wymiennika ciepła E503, gdzie podgrzewa się do temperatury 282–300°C. W obu wymiennikach ciepła gaz płynący do aparatu kontaktowego podgrzewa się kosztem ciepła gazu po III półce, który płynie do WA I. Następnie gaz płynie do przestrzeni międzyrurowej wymiennika E504, gdzie podgrzewany jest ciepłem gazu po I półce, osiągając na wlocie do I półki temperaturę 425–430°C. Na I półce następuje utlenianie około 73–85% SO_2 , w wyniku czego temperatura gazu podwyższa się do 560–600°C w zależności od stosowanego obciążenia instalacji gazowym SO_2 i uzyskiwanej przemiany półkowej. Ilość ciepła przekazywana na podgrzanie gazu procesowego optymalizowana jest w wymienniku ciepła E501. W przypadku braku dostatecznej ilości ciepła na podgrzanie gazu procesowego można bocznikować większą ilość gazu technologicznego po III półce poza wymiennikiem E501.

Przy wysokich stężeniach SO_2 w gazie wchodzącym na aparat kontaktowy, bez dostrzyku zimnego gazu na I półkę, temperatura w masie tej półki mogłaby przekroczyć 600°C, co nie jest korzystne dla katalizatora wanadowego. Po przejściu przez I półkę gaz przepływa przez przestrzeń rurową wymiennika E504, gdzie oddaje część ciepła. Temperatura gazu technologicznego po wymienniku E504 wynosi 435–460°C. Gaz wpływa na II półkę aparatu kontaktowego, gdzie następuje przereagowanie dalszych 13–20% SO_2 , w wyniku czego następuje podgrzanie gazu do temperatury 460–510°C. Gorący gaz po II półce kierowany jest do przestrzeni rurowej wymiennika E505, gdzie schładza się do temperatury 420–450°C, ogrzewając gaz wchodzący na IV półkę. Z wymiennika E505 gaz wchodzi na III półkę, gdzie zachodzi końcowa konwersja SO_2 do SO_3 . Na III półce przereagowuje 1,3–3,9% SO_2 , w wyniku czego następuje podgrzanie gazu do 422–459°C. Ciepło odzyskane w wymienniku przeznaczone jest do podgrzania gazu kierowanego na IV półkę tj. 2°kontaktowania. Gorący gaz płynie do przestrzeni rurowej najpierw wymiennika E501, w którym schładza się do 372–405°C, a następnie do przestrzeni rurowych wymienników E503 i E502. W nich następuje dalsze schłodzenie gazu do temperatury 172–220°C przed wpływieniem do wieży absorpcji międzystopniowej WA I, gdzie następuje zaabsorbowanie SO_3 zawartego w gazie. Schłodzony do temperatury około 80°C gaz, oczyszczany jest z resztek kwasu (krople i mgła) w demisterze, umiejscowionym bezpośrednio na wieży, a następnie przepływa do przestrzeni międzyrurowej najpierw wymiennika E507, gdzie podgrzewa się do 184–190°C, a następnie E506, gdzie następuje jego podgrzanie do 287–301°C. Odbywa się to kosztem ciepła gazu po IV półce, który płynie w przestrzeni rurowej. Po wymienniku E506 gaz

płynie do przestrzeni rurowych wymienników E501 i E505. W wymienniku E501 gaz podgrzewa się do 349–353°C, a w wymienniku E505 do 390–415°C, po czym wpływa na IV półkę. Następuje tam końcowe utlenienie SO₂. Po IV półce gaz o temperaturze 392–424°C wpływa do przestrzeni rurowej wymiennika E 506, w którym schładza się do 283–323°C, i wymiennika E507, w którym schładza się do temperatury 173–221°C. Następnie gaz płynie do wieży absorpcji końcowej WA II, w której zachodzi wymycie SO₃ przy użyciu roztworu kwasu siarkowego. Po odemgleniu w demisterze (znajdującym się, podobnie jak demister WA I, bezpośrednio na wieży) gaz płynie do komina.

Węzeł susząco-absorpcyjny tworzą trzy wieże absorpcyjne, jedna – wieża susząca WS – służąca do osuszania gazu technologicznego poprzez absorpcję wody w stężonym kwasie siarkowym, i dwie – absorpcji międzystopniowej WA I i absorpcji końcowej WA II – służące do usuwania powstałego tritlenku siarki po pierwszym i drugim stopniu kontaktowania. Każda z wież posiada zbiornik cyrkulacyjny kwasu i po dwa niezależne obiegi cyrkulacyjne kwasu, składające się z pompy, chłodnicy kwasu, armatury i obwodów regulacyjnych.

Wszystkie wieże i desorber są wieżami przeciwprądowymi – gaz procesowy doprowadzany jest do wież od dołu i przepływa ku górze, czyli w przeciwprądzie do kwasu spływającego po wypełnieniu. Są one wypełnione ceramicznymi siodełkami typu intalox 3” spoczywającymi na samonośnym ruszcie ceramicznym.

W WS gaz zostaje pozbawiony wilgoci dzięki silnie higroskopijnym właściwościom stężonego kwasu siarkowego (96%). Gaz osuszony w WS przepływa przez demister, gdzie zostaje oczyszczony z kropel i mgły kwasu siarkowego. W procesie osuszania gazu następuje rozcieńczanie i podgrzewanie kwasu cyrkulującego w obiegu WS. Aby utrzymać odpowiednie stężenie kwasu suszącego na poziomie 96 % i temperaturę kwasu podawanego na wieżę nie wyższą niż 45°C, zateża się go kwasem z obiegu absorpcji o stężeniu ok. 98,5% i chłodzi w chłodnicach. Powstały w obiegu wieży nadmiar kwasu jest kierowany do zbiornika cyrkulacyjnego WA I – przez desorber, z pominięciem chłodnic.

W wieżach absorpcyjnych zachodzi absorpcja tritlenku siarki w roztworze stężonego kwasu siarkowego. Absorpcja SO₃ zachodzi w czasie kontaktu fazy gazowej i ciekłej na rozwiniętej powierzchni wypełnienia wieży. Zaabsorbowany SO₃ reaguje z wodą, tworząc kwas siarkowy. Związane z tym procesem oraz przejęte ze schłodzenia gorącego gazu ciepło, układ oddaje do wody chłodzącej w chłodnicach kwasu.

W WA I zachodzi proces absorpcji SO₃ wytworzonego w pierwszym stopniu konwersji. Absorbentem SO₃ jest stężony (98,5 %) kwas siarkowy. Schłodzony

w wymiennikach ciepła gaz poreakcyjny z III półki aparatu kontaktowego kierowany jest gazociągiem do WA I, gdzie następuje absorpcja SO_3 w roztworze kwasie siarkowego. W zbiorniku gorący kwas opuszczający WA I miesza się z chłodniejszym kwasem przierzucanym z obiegu WS oraz z wodą technologiczną dodawaną w celu utrzymania stężenia kwasu w zbiorniku.

Gaz zawierający jeszcze nieznaczne ilość SO_2 , opuszczając WA I przepływa przez demister, gdzie zostaje oczyszczony z kropel i mgły kwasu siarkowego, a następnie po podgrzaniu w wymiennikach ciepła węzła kontaktowego jest skierowany na IV półkę aparatu kontaktowego, gdzie reszta SO_2 zostaje utleniona do SO_3 .

Po przejściu przez IV półkę aparatu kontaktowego gaz kierowany jest poprzez wymienniki ciepła do WA II gdzie następuje absorpcja SO_3 w roztworze kwasu siarkowego. Gaz opuszczający drugą wieżę absorpcyjną, przepływa przez demister, gdzie zostaje oczyszczony z kropel i mgły kwasu siarkowego, a następnie jest skierowany do komina gazów odlotowych. Zatężony kwas siarkowy z WA II sływa do zbiornika cyrkulacyjnego. Temperatura kwasu opuszczającego drugą wieżę absorpcyjną wzrasta do około 85°C . Dla utrzymania stałego stężenia kwasu w granicach 98,5%, do obiegu cyrkulacyjnego WA II dozuje się wodę technologiczną.

3. Plan i metodyka badań

Badania optymalizacyjne prowadzono zgodnie z następującym planem, stosując metodykę opracowaną przez Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska IOR – PIB [3]:

1. Określenie sprawności osuszania gazu w wieży suszącej (WS).
2. Określenie sprawności absorpcji międzystopniowej i końcowej (WAI i WAII).
3. Określenie sprawności odemglania demistera (DEMI) wieży suszącej.
4. Określenie sprawności odemglania demisterów I i II wieży absorpcyjnej.
5. Określenie sprawności procesowej aparatu kontaktowego.
6. Określenie sprawności układu wymiany ciepła.
7. Analiza parametrów procesu, określenie odstępstw od wartości projektowych.
8. Analiza parametrów procesu w całym cyklu eksploatacyjnym.

4. Przebieg badań

4.1. Określenie sprawności osuszania gazu w wieży suszącej (WS)

Parametry pracy wieży suszącej były stabilne w okresie prowadzonych badań. Temperatura gazu kierowanego do wieży suszącej wahała się w granicach 34–36°C, natomiast na wylocie 40–42°C – tabela 1.

Temperatura kwasu zraszającego wypełnienie wahała się w granicach 41–43°C. Stężenie kwasu kierowanego na zraszanie wieży wahało się w granicach 95,5–95,6%. Zawartość wilgoci w gazie procesowym przed WS wahała się od ok. 33,46 do 36,89 g H₂O/Nm³, natomiast w gazie po WS wahała się od 0,0414 do 0,0435 g H₂O/Nm³. Skuteczność osuszania gazu wahała się od 99,88 do 99,89%, co gwarantowało ilość wody w gazie poniżej 0,05 g H₂O/Nm³, tj. znacznie poniżej poziomu dopuszczalnego dla instalacji kwasu siarkowego typu metalurgicznego i wynoszącego 0,2 g H₂O/Nm³. Opór hydrauliczny wieży suszącej wynosił 84 mm sł. H₂O przy przepływie gazu około 120 tys. Nm³/h – tabela 2.

Tabela 1. Parametry pracy wieży suszącej i zawartość wilgoci w gazie

Lp.	Przepływ [tys. Nm ³ /h]	Medium					Wilgoć		Skuteczność osuszania [%]
		Gaz		Kwas			przed WS [g/Nm ³]	po WS [g/Nm ³]	
		wlot [°C]	wylot [°C]	wlot [°C]	wylot [°C]	stęż. [%]			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	125	35	40	41	50	95,5	35,1391	0,0414	99,88
2	118	36	42	43	53	95,5	36,8917	0,0414	99,89
3	123	35	41	42	51	95,6	35,1391	0,0435	99,88
4	123	34	41	42	50	95,5	33,4553	0,0417	99,88
Średnia	122	35	41	42	51	95,5	35,1563	0,0420	99,88

Tabela 2. Opory wieży suszącej WS, wież absorpcyjnych WA I i WA II oraz ich demisterów

Lp.	Układ absorpcyjny	Natężenie przepływu [tys. Nm ³ /h]	Opór wieży		Opór demistera	
			[mm sł. H ₂ O]	[kPa]	[mm sł. H ₂ O]	[kPa]
1	2	3	4	5	6	7
1	WS	120	84	0,826	78	0,767
2	WA I	120	54	0,533	198	1,941
3	WA II	120	39	0,381	174	1,710

Wieża pracowała dobrze, a średnia zawartość wilgoci w gazie po wieży nie przekraczała 0,05 g H₂O/Nm³. W zakresie stosowanych obciążeń wieża nie generowała nadmiernej ilości kropeł i mgły kwasu siarkowego. Opór wieży był poprawny w zakresie stosowanych przepływów gazu.

4.2. Określenie sprawności absorpcji międzystopniowej i końcowej (WAI i WAI)

W okresie pomiarów stopnia absorpcji SO₃ temperatura gazu kierowanego do wieży absorpcji międzystopniowej WA I wahała się od 163 do 164°C, natomiast na wylocie wynosiła od 72 do 73°C – tabela 3. Temperatura kwasu zraszającego wypełnienie wahała się od 73 do 74°C, natomiast na spływie wynosiła od 88 do 89°C. Zawartość SO₃ w gazie (obliczeniowa) przed WA I wynosiła od 274,14 do 327,93 g/Nm³, natomiast w gazie po wieży 0,00057 g/Nm³. Sprawność procesu absorpcji w wieży WA I wynosiła 99,99%. Opór hydrauliczny wieży absorpcyjnej WA I wynosił 54 mm sł. H₂O, natomiast opór demistera 198 mm sł. H₂O przy przepływie 120 tys. Nm³/h – tabela 2.

Temperatura gazu kierowanego do wieży absorpcji końcowej WA II wahała się od 144 do 147°C, natomiast na wylocie wynosiła 64°C – tabela 4. Temperatura kwasu zraszającego wypełnienie wahała się od 59 do 60°C, natomiast na spływie wahała się od 65 do 66°C. Zawartość SO₃ w gazie przed WA II wahała się od 9,55 do 11,10 g/Nm³, natomiast w gazie po wieży wynosiła 0,00029 g/Nm³. Sprawność procesu absorpcji w wieży WA II była wysoka i wynosiła 99,99%. Opór hydrauliczny wieży absorpcyjnej WA II wynosił 39 mm sł. H₂O. Opór demistera wynosił 174 mm sł. H₂O przy przepływie 120 tys. Nm³/h – tabela 2.

Parametry pracy wież absorpcyjnych były poprawne, a wieże pracowały bardzo dobrze. Średnie absorpcje SO₃ w wieżach absorpcji międzystopniowej (WA I) i końcowej (WA II) były wysokie i wynosiły minimum 99,99%. Nie stwierdzono odstępstw od parametrów projektowych. Opory hydrauliczne wież były poprawne.

Tabela 3. Parametry pracy wieży absorpcji międzystopniowej WA I

Lp.	Przepływ [tys.Nm ³ /h]	Temp. gazu [°C]		Temp. kwasu [°C]		Przed WA I SO ₃ [g/Nm ³]	Po WA I SO ₃ [g/Nm ³]	Sprawność absorpcji [%]
		wlot	wylot	wlot	wylot			
1	114	164	72	73	88	327,93	0,00057	99,99
2	113	163	72	73	88	247,75	0,00057	99,99
3	112	163	73	74	89	274,14	0,00057	99,99
Średnia	113	163	72	73	88	297,82	0,00057	99,99

Tabela 4. Parametry pracy wieży absorpcji końcowej WA II

Lp.	Przepływ [tys.Nm ³ /h]	Temp. gazu [°C]		Temp. kwasu [°C]		Przed WA II SO ₃ [g/Nm ³]	Po WA II SO ₃ [g/Nm ³]	Sprawność absorpcji [%]
		wlot	wylot	wlot	wylot			
1	119	144	64	60	66	11,10	0,00029	99,99
2	118	145	64	60	66	9,55	0,00029	99,99
3	119	147	64	59	65	10,05	0,00029	99,99
Średnia	119	145	64	60	66	10,23	0,00029	99,99

4.3. Określenie sprawności odemglania demistera wieży suszącej

Zawartość kropeł kwasu siarkowego przed demisterem WS wahała się od 0,00138 do 0,00421 g/Nm³, a zawartość mgły wahała się od 0,00070 do 0,00138 g/Nm³ (frakcja gruba) i od 0,00176 do 0,00631 g/Nm³ (frakcja drobna) – tabela

5. Po demisterze WS wartości te wynosiły odpowiednio: 0,00035 g/Nm³ (krople) oraz 0,00035 g/Nm³ (frakcja gruba) i 0,00035–0,00175 g/Nm³ (frakcja drobna). Skuteczność usuwania kropeł kwasu siarkowego mieściła się w granicach 74,64–91,69%, mgły kwasu siarkowego 50,00–74,64% (frakcja gruba) i 69,39–80,11 (frakcja drobna). W gazie przed demisterem stwierdzono obecność wolnego SO₃, którego zawartość wahała się w granicach 0,00143–0,03577 gSO₃/Nm³, natomiast w gazie po demisterze WS zawartość tego składnika wahała się w granicach 0,00357–0,02862 g SO₃/Nm³. Opór hydrauliczny demistera wieży suszącej wyniósł 78 mm sł. H₂O przy przepływie 120 tys. Nm³/h – tabela 2.

Demister wieży suszącej pracował dobrze. Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego była bardzo mała, natomiast opór demistera był poprawny i mieścił się w normie.

4.4. Określenie sprawności odemglania demisterów I i II wieży absorpcyjnej

Badanie skuteczności demisterów wykonano na podstawie pomiaru zawartości kwasu siarkowego (krople + mgła) w gazie po wieżach absorpcyjnych przed demisterami oraz w gazie po demisterach – tabele 6, 7. Zawartość kropeł kwasu siarkowego w gazie przed demisterem WA I wahała się od 0,01578 do 0,08554g/Nm³ – tabela 6. Natomiast zawartość mgły wahała się od 0,01928 do 0,03681g/Nm³ (frakcja gruba) i od 0,00135 do 0,02506 g/Nm³ (frakcja drobna). Po demisterze WA I wartości te wynosiły odpowiednio: od 0,00035 do 0,00040 g/Nm³ (krople) oraz od 0,00035 do 0,00040g/Nm³ (frakcja gruba) i od 0,00035 do 0,00040 g/Nm³ (frakcja drobna). Skuteczność usuwania kropeł kwasu siarkowego w demisterze WA I mieściła się w granicach 97,78–99,59%, grubej frakcji mgły 97,93–99,05%, natomiast drobnej frakcji 74,07–98,60%. W gazie kierowanym na 2° kontaktowania stwierdzono zawartość wolnego SO₃, która wynosiła 0,00029 gSO₃/Nm³.

Tabela 5. Parametry pracy wieży suszącej WS i wyniki badań sprawności pracy demistera (DEMI) wieży suszącej WS

Lp.	Przepływ [tys. Nm ³ /h]	Temp. gazu, Temp. kwasu, °C		Po WS i przed demisterem			Po WS i po demisterze			Skuteczność DEMI [%]				
		wlot	wylot	krople [g _{H2SO4} /Nm ³] >0,5 μm <0,5 μm	mgła [g _{H2SO4} /Nm ³]	SO ₃ [g/Nm ³]	krople [g _{H2SO4} /Nm ³] >0,5 μm <0,5 μm	mgła [g _{H2SO4} /Nm ³]	SO ₃ [g/Nm ³]					
1	117	34	42	44	51	0,00421	0,00070	0,00631	0,03577	0,00035	0,00035	0,00175	0,00357	78,15
2	117	34	42	44	52	0,00351	0,00105	0,00245	0,00143	0,00035	0,00035	0,00075	0,00715	79,30
3	118	33	42	44	52	0,00138	0,00138	0,00176	0,00778	0,00035	0,00035	0,00035	0,02862	76,73
średnia	117	34	42	44	52	0,00303	0,00104	0,00351	0,01499	0,00035	0,00035	0,00095	0,01311	78,06

Tabela 6. Parametry pracy wieży i wyniki badań sprawności pracy demistera (DEMI) wieży absorpcji międzystopniowej WAI

Lp.	Przepływ, [tys. Nm ³ /h]	Temp. gazu, Temp. kwasu, °C		Przed demisterem WAI			Po demisterze WAI			Skuteczność DEMI [%]				
		wlot	wylot	krople [g _{H2SO4} /Nm ³] >0,5 μm <0,5 μm	mgła [g _{H2SO4} /Nm ³]	SO ₃ [g/Nm ³]	krople [g _{H2SO4} /Nm ³] >0,5 μm <0,5 μm	mgła [g _{H2SO4} /Nm ³]	SO ₃ [g/Nm ³]					
1	114	164	72	73	88	0,01578	0,02103	0,02506	0,00057	0,00035	0,00035	0,00057	0,00057	98,30
2	113	163	72	73	88	0,02805	0,01928	0,01035	0,00057	0,00040	0,00040	0,00040	0,00066	97,90
3	112	163	73	74	89	0,08554	0,03681	0,00135	0,00057	0,00035	0,00035	0,00035	0,00029	99,15
średnia	113	163	72	73	88	0,04312	0,02571	0,01225	0,00057	0,00037	0,00037	0,00037	0,00051	98,45

Tabela 7. Parametry pracy wieży i wyniki badań sprawności pracy demistera (DEMI) wieży absorpcyj końcowej WA II

Lp.	Przepływ [tys.Nm ³ /h]	Temp. gazu, °C		Temp. kwasu, °C		Przed demisterem WA II				Po demisterze WA II				Skuteczność DEMI [%]	
		wlot	wylot	wlot	wylot	kropie [g _{H₂SO₄} /Nm ³]	mgła [g _{H₂SO₄} /Nm ³] >0,5 μm	SO ₃ [g/Nm ³]	kropie [g _{H₂SO₄} /Nm ³]	mgła [g _{H₂SO₄} /Nm ³] >0,5 μm	SO ₃ [g/Nm ³]	kropie [g _{H₂SO₄} /Nm ³]	mgła [g _{H₂SO₄} /Nm ³] >0,5 μm		SO ₃ [g/Nm ³]
1	119	144	64	60	66	0,01578	0,00701	0,00070	0,00029	0,00035	0,00035	0,00035	0,00035	0,00029	95,52
2	118	145	64	60	66	0,01052	0,00880	0,00170	0,00029	0,00035	0,00035	0,00035	0,00035	0,00029	95,00
3	119	147	64	59	65	0,00170	0,00170	0,00701	0,00029	0,00035	0,00035	0,00035	0,00035	0,00029	89,90
średnia	119	145	64	60	66	0,00933	0,00584	0,00314	0,00029	0,00035	0,00035	0,00035	0,00035	0,00029	93,47

Zawartość kropeł kwasu siarkowego przed demisterem WA II wahała się od 0,00170 do 0,01578 g/Nm³ – tabela 7. Natomiast zawartość mgły wahała się od 0,00170 do 0,00880 g/Nm³ (frakcja gruba) i od 0,00070 do 0,00701 g/Nm³ (frakcja drobna). Po demisterze WA II wartości te wynosiły odpowiednio: 0,00035 g/Nm³ (krople) oraz 0,00035 g/Nm³ (frakcja gruba) i 0,00035 g/Nm³ (frakcja drobna). Skuteczność usuwania kropeł kwasu siarkowego w demisterze WA II mieściła się w granicach 79,41–97,78%, grubej frakcji mgły 79,41–96,02% i drobnej frakcji 50,00–95,01%. Zawartość wolnego SO₃ w gazie kierowanym do komina wynosiła 0,00029 g SO₃/Nm³. Opór hydrauliczny demistera wieży absorpcji międzystopniowej WA I wynosił 198 mm sł. H₂O, natomiast wieży absorpcji końcowej wynosił 174 mm sł. H₂O – tabela 2.

Demistery obu wież absorpcyjnych pracowały bardzo dobrze. Zawartości kropeł i mgły kwasu w gazie kierowanym do układu technologicznego pierwszego stopnia kontaktowania i w gazie kierowanym do atmosfery były niskie, a opory demisterów obu wież były poprawne i mieściły się w normie.

4.5. Określenie sprawności procesowej aparatu kontaktowego

4.5.1. Pomiar stopni przemiany na półkach i konwersji całkowitej

Aparat kontaktowy pracował przy okresowo zmiennych parametrach gazu procesowego w zakresie natężenia przepływu oraz stężenia SO₂. Natężenie przepływu gazu zmieniało się w granicach od 125 do 127 tys. Nm³/h. Obciążenie instalacji gazowym SO₂ oznaczone analitycznie wynosiło około 8,2%, natomiast według rejestratora było nieco wyższe i wynosiło około 8,7% – tabela 8. Temperatura gazu wlotowego na I półkę w okresie objętym badaniami wynosiła 414°C, przy temperaturze gazu na wylocie z półki wahającej się od 557-573°C. Półkowy przyrost temperatury ΔT_I wahał się od 143 do 159°C. Przemiana półkowa wynosiła około 70,4% – tabela 9. Temperatura gazu kierowanego na II półkę wahała się od 450 do 463°C, natomiast temperatura po półce wahała się od 489 do 508°C. Półkowy przyrost temperatury ΔT_{II} wahał się od 39 do 45°C. Przemiana półkowa wynosiła około 74,4%, natomiast przemiana całkowita wynosiła około 92,4% – tabela 9. Temperatura gazu kierowanego na III półkę wahała się od 429 do 440°C, natomiast temperatura gazu po półce wahała się od 435 do 445°C. Półkowy przyrost temperatury ΔT_{III}

wahał się od 6 do 25°C. Przemiana półkowa wynosiła około 56,7%, natomiast przemiana całkowita wynosiła około 96,7%. Temperatura gazu kierowanego na IV półkę wahała się od 401 do 410°C, natomiast temperatura gazu po półce wahała się od 406 do 413°C. Półkowy przyrost temperatury ΔT_{IV} wahał się od 3 do 5°C. Przemiana półkowa wynosiła około 99,1%, przemiana całkowita wynosiła około 99,97%.

Przy przepływie gazu 117 tys. Nm³/h opór hydrauliczny I półki wynosił 79,3 mm sł. H₂O, II półki wynosił 48,2 mm sł. H₂O, III półki wynosił 75,55 mm sł. H₂O, natomiast IV półki wynosił 85,6 mm sł. H₂O – tabela 10.

Tabela 8. Parametry pracy aparatu kontaktowego

Lp.	Przepływ Nm ³ /h	% SO ₂ do AK R/A	Temperatura gazu, °C							
			I półka		II półka		III półka		IV półka	
			wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot
1	125 000	6,6/-	414	557	450	489	429	435	401	406
2	127 000	8,7/8,19	414	573	463	508	440	445	410	413

R/A – stężenie SO₂ wg wskazań rejestratora/oznaczone analitycznie

Tabela 9. Przemiany półkowe i całkowite

Stopień kontaktowania	Półka AK	Stężenie SO ₂ %	Przem. półkowa %	Przem. całkowita %
1	I	8,19	70,37	70,37
	II	2,66	74,36	92,40
	III	0,701	56,71	96,71
2	IV	0,306	99,08	99,97
	po IV	0,0028		

Tabela 10. Opory poszczególnych półek AK – zestawienie wyników, wartości średnie

Seria pomiarowa	0	I	II	III	IV	V	VI
Przepływ gazu, [Nm ³ /h]	113 000	132 000	135 000	116 000	123 000	125 000	117 000
Opór I półki, mm sł. H ₂ O	–	65,7	71,7	–	81,8	84,7	79,3
Opór II półki, mm sł. H ₂ O	43,3	60,2	62,5	69,8	53,2	53,1	48,2
Opór III półki, mm sł. H ₂ O	62,0	89,8	92,5	78,5	80,3	80,7	75,5
Opór IV półki, mm sł. H ₂ O	76,6	98,3	95,2	102,0	93,5	91,4	85,6

Stosowano poprawne temperatury gazu wlotowego na poszczególne półki aparatu kontaktowego. Wydajności termodynamiczne procesu utleniania SO₂ na wszystkich półkach były wysokie, a całkowita przemiana SO₂ do SO₃ była bardzo wysoka i wynosiła 99,9%. Opory hydrauliczne poszczególnych półek były poprawne przy stosowanym natężeniu przepływu gazu i zgodne z projektowymi.

4.6. Określenie sprawności układu wymiany ciepła

Szczelność poszczególnych wymienników ciepła wyznaczano na podstawie pomiarów stężeń SO₂ lub SO₃ na wlocie lub wylocie gazu z poszczególnych wymienników ciepła oraz przez różnicowy pomiar ciśnień – tabela 11.

Tabela 11. Określenie szczelności wymienników ciepła

Wymiennik	Stężenie SO ₂ [%], *SO ₃ [g/Nm ³]		Ocena szczelności	
	przed wymiennikiem	po wymienniku	tak	nie
E 501*	0,00048	0,00048	+	
E 502	0,1956	0,1894	+	
E 503	0,2815	0,2780	+	
E 504	1,650	1,704	+	
E 505	0,2433	0,2420	+	

Wymiennik	Stężenie SO ₂ [%], *SO ₃ [g/Nm ³]		Ocena szczelności	
	przed wymiennikiem	po wymienniku	tak	nie
E 506	0,0058	0,0052	+	
E 507	0,0062	0,0054	+	

Badania wykazały szczelność wszystkich ocenianych wymienników ciepła. Opory hydrauliczne wymienników są poprawne i nie budzą zastrzeżeń.

4.7. Analiza parametrów procesu, określenie odstępstw od wartości projektowych

W całym okresie objętym badaniami (serie pomiarowe 0-VI) instalacja pracowała przy zmieniających się parametrach powodowanych specyfiką technologiczną pracy części metalurgicznej. Dawało to krótkie okresy ustabilizowanych parametrów pracy fabryki w zakresie stężenia SO₂ oraz natężenia przepływu gazu, dlatego badania parametrów prowadzono w okresach ich względnej stabilności. Pomimo tego, zaburzenia parametrów mogły wpływać na wyniki niektórych pomiarów.

4.7.1. Wieża susząca

W całym okresie badań optymalizacyjnych wieża susząca pracowała przy prawidłowym stężeniu roztworu kwasu siarkowego kierowanego na zraszanie i przy prawidłowych parametrach temperaturowych gazu oraz kwasu. Średnie obciążenie wieży suszącej wilgocią wynosiło 34,79g H₂O/Nm³. Średnia zawartość wilgoci w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego wynosiła 0,0411 g H₂O/Nm³ i była mniejsza od dopuszczalnej dla tego typu instalacji ustalonej na poziomie 0,2 g H₂O/Nm³. Średnia skuteczność osuszania gazu w okresie objętym badaniami była wysoka i wynosiła 99,88% – tabela 12. Średni opór hydrauliczny wieży suszącej wynosił 77 mm sł. H₂O przy przepływie gazu około 123 tys. Nm³/h – tabela 13.

Parametry pracy wieży suszącej były zgodne z projektowymi. Wieża pracowała poprawnie, a skuteczność osuszania gazu wynosiła 99,88%. Zawartości wilgoci w gazie po wieży była mała

i wynosiła około 0,0411 g H₂O/Nm³. W zakresie stosowanych obciążeń wieża nie generowała nadmiernej ilości kropeł i mgły kwasu siarkowego. Opór wieży był poprawny w zakresie stosowanych przepływów gazu. Na tym etapie przebiegu cyklu produkcyjnego nie występują ograniczenia procesu osuszania gazu w wieży suszącej.

Tabela 12. Zawartość wilgoci w gazie do AK – zestawienie wyników, wartości średnie

Seria	Przepływ [Nm ³ /h]	Stężenie kwasu [%]	Zawartość wilgoci przed WS, [g/Nm ³]	Zawartość wilgoci po WS, [g/Nm ³]	Skuteczność osuszania, [%]
1	2	3	4	5	6
I	128 000	94,68	33,83	0,0556	99,84
II	118 000	95,60	36,70	0,0298	99,92
III	120 000	95,34	35,04	0,0425	99,88
IV	126 000	95,60	31,78	0,0442	99,86
V	124 000	95,54	34,31	0,0402	99,88
VI	122 000	95,50	35,16	0,0420	99,88
Śr.	123 000	95,52	34,79	0,0411	99,88

Tabela 13. Opory wieży suszącej, absorpcyjnych i demisterów – zestawienie wyników, wartości średnie

Seria	Przepływ [tys. Nm ³ /h]	WS, mm sl. H ₂ O		WA I, mm sl. H ₂ O		WA II, mm sl. H ₂ O	
		Wieża	DEMI	Wieża	DEMI	Wieża	DEMI
1	2	3	4	5	6	7	8
I	110	63	86	93	198	53	197
II	122	69	93	93	207	51	206
III	116	65	81	54	194		
	120					52	182

Seria	Przepływ [tys. Nm ³ /h]	WS, mm sł. H ₂ O		WA I, mm sł. H ₂ O		WA II, mm sł. H ₂ O	
		Wieża	DEMI	Wieża	DEMI	Wieża	DEMI
IV	123	81	83	58	205	30	178
V	125	69	80	60	200	38	186
VI	120	84	78	54	198	39	174
Śr.	123	77	79	57	199	39	180

Średnia zawartość kropeł kwasu siarkowego w gazie po demisterze WS była niska i wynosiła 0,00035 g H₂SO₄/Nm³, natomiast średnia zawartość całkowita mgły kwasu siarkowego wynosiła 0,000532 g H₂SO₄/Nm³, przy czym przeważała drobna frakcja mgły – tabela 14. Całkowita skuteczność demistera wieży suszącej WS wynosiła około 74,47%, natomiast opór demistera wynosił 79 mm sł. H₂O przy obciążeniu 123 tys. Nm³/h – tabela 13.

Demister wieży WS pracował bardzo dobrze. Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego była mała. Opór demistera wieży suszącej WS był poprawny. Nie stwierdzono odstępstw od wartości standardowych. Na tym etapie przebiegu cyklu produkcyjnego nie występują ograniczenia procesu po stronie demistera wieży suszącej.

Tabela 14. Skład gazu i skuteczność DEMI WS – zestawienie wyników, wartości średnie

Seria	Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie przed demisterem [g/Nm ³]				Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie po demisterze [g/Nm ³]				Skuteczność DEMI [%]
	krople	mgła		SO ₃	krople	mgła		SO ₃	
		> 0,5μm	< 0,5μm			> 0,5μm	< 0,5μm		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	0,00276	0,00176	0,04534	0,01246	0,00145	0,00092	0,00747	0,01241	81,66
II	0,00330	0,00137	0,00286	0,01405	0,00082	0,00041	0,00064	0,01359	74,65

Seria	Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie przed demisterem [g/Nm ³]				Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie po demisterze [g/Nm ³]				Skuteczność DEMI [%]
	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
III	0,00426	0,00137	0,00215	0,00828	0,00140	0,00046	0,00102	0,00387	63,41
IV	0,00456	0,00083	0,00367	0,02872	0,00118	0,00035	0,00105	0,00834	73,00
V	0,00183	0,00092	0,00344	0,00922	0,00035	0,00036	0,00047	0,00644	76,88
VI	0,00303	0,00104	0,00351	0,01499	0,00035	0,00035	0,00095	0,01311	78,06
Śr.	0,00243	0,00098	0,00348	0,01211	0,00035	0,00036	0,00071	0,00978	77,47

4.7.2. Wieże międzystopniowej i końcowej absorpcji SO₃

W okresie badań optymalizacyjnych parametry pracy wieży absorpcji międzystopniowej WA I były poprawne i zgodne z projektowymi. Obciążenie gazowym SO₃ wieży absorpcji międzystopniowej WA I wynosiło średnio 280,13 g/Nm³ – tabela 15. Przy takich obciążeniach średnia zawartość SO₃ w gazie po wieży WA I wynosiła 0,00096 g/Nm³, a średnia sprawność międzystopniowej absorpcji SO₃ wynosiła 99,99%. Zawartość wolnego SO₃ w gazie kierowanym na 2^o kontaktowania była mała – tabela 15. Opór hydrauliczny wieży międzystopniowej absorpcji WA I był stabilny i wynosił średnio 57 mm sł. H₂O, przy stosowanym średnim obciążeniu objętościowym 123 tys. Nm³/h – tabela 13.

Parametry pracy wieży końcowej absorpcji SO₃ WA II były poprawne i zgodne z projektem. Obciążenie gazowym SO₃ wieży absorpcji końcowej WA II wynosiło 8,37 g/Nm³ – tabela 16. Sprawność końcowej absorpcji SO₃ wynosiła 99,99%. Średnia zawartość SO₃ w gazie po wieży WA II wynosiła 0,00029 g/Nm³, natomiast po demisterze (gaz do komina) była nieco większa i wynosiła 0,00039 g/Nm³. Opór hydrauliczny wieży absorpcji końcowej WA II był stabilny i wynosił 39 mm sł. H₂O – tabela 13.

Tabela 15. Parametry pracy, zawartość SO_3 przed i po WA I i sprawność absorpcji w WA I – zestawienie wyników, wartości średnie

Seria	Temperatura [°C]				Zawartość SO_3 w gazie technologicznym [g/Nm ³]			Sprawność absorpcji WA I [%]
	Gaz		Kwas		Przed WA I	Po WA I, przed DEMI	Po WA I, po DEMI	
	wlot	wylot	wlot	wylot				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	179	70	70	86	250,51	0,12745	0,12503	99,95
II	194	77	78	105	294,43	0,13237	0,12733	99,95
III	178	63	64	84	257,40	0,00048	0,00037	99,99
IV	192	70	71	94	297,82	0,00140	0,00129	99,99
V	165	74	74	93	262,44	0,00134	0,00253	99,99
VI	163	72	73	88	297,82	0,00057	0,00051	99,99
Śr.	164	73	74	91	280,13	0,00096	0,00152	99,99

Tabela 16. Parametry pracy, zawartość SO_3 przed i po WA II i sprawność absorpcji w WA II – zestawienie wyników, wartości średnie

Seria	Temperatura [°C]				Zawartość SO_3 w gazie technologicznym [g/Nm ³]			Sprawność absorpcji WA II [%]
	Gaz		Kwas		Przed WA II	Po WA II, przed DEMI	Po WA II, po DEMI	
	wlot	wylot	wlot	wylot				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	151	57	58	66	5,53	0,00266	0,00248	99,95
II	149	56	58	65	11,73	0,00452	0,00344	99,95
III	135	64	58	64	8,31	0,00086	0,00033	99,99
IV	146	64	56	62	10,21	0,00052	0,00057	99,99
V	164	64	66	74	6,51	0,00029	0,00048	99,99
VI	145	64	60	66	10,23	0,00029	0,00029	99,99
Śr.	155	64	63	70	8,37	0,00029	0,00039	99,99

Parametry pracy wież absorpcyjnych były poprawne i zgodne z projektowymi. Wieże pracowały bardzo dobrze. Absorpcja SO₃ w wieżach absorpcji międzystopniowej (WAI) i końcowej (WAI) wynosiła 99,99% i była bliska teoretycznej. Opór hydrauliczny obu wież absorpcyjnych jest poprawny i zgodny z projektowymi. Na tym etapie przebiegu cyklu produkcyjnego nie występują ograniczenia procesu w węźle absorpcji SO₃.

4.7.3. Demistery wież międzystopniowej i końcowej absorpcji SO₃

W okresie realizacji umowy średnia zawartość kropeł kwasu siarkowego w gazie po demisterze WAI wynosiła 0,00178 g H₂SO₄/Nm³, natomiast zawartość całkowita mgły kwasu siarkowego wynosiła 0,00085 g H₂SO₄/Nm³ – tabela 17. Średnia skuteczność demistera wynosiła 97,71%, a sumaryczna zawartość mgły i kropeł kwasu siarkowego w gazie kierowanym na 2° kontaktowania była mała.

Zawartość kropeł kwasu siarkowego w gazie po demisterze WA II była bardzo mała i wynosiła średnio 0,00035 g H₂SO₄/Nm³ – tabela 18. Również średnia zawartość całkowita mgły kwasu siarkowego była mała i wynosiła 0,00070 g H₂SO₄/Nm³. Średnia skuteczność demistera wynosiła 94,52%, a ilość oznaczanych składników w gazie kierowanym do atmosfery była nieznaczna.

Opory hydrauliczne demisterów wieży absorpcji międzystopniowej WA I i końcowej WA II były prawidłowe w zakresie stosowanych natężeń przepływu gazu. Średni opór hydrauliczny demistera wieży absorpcji WA I wyniósł 199 mm sł. H₂O, demistera wieży absorpcji końcowej (WA II) wyniósł 180 mm sł. H₂O – tabela 13.

Tabela 17. Skład gazu i skuteczność DEMI WAI – zestawienie wyników, wartości średnie

Seria	Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie przed demisterem [g/Nm ³]				Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie po demisterze [g/Nm ³]				Skuteczność DEMI [%]
	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	0,14724	0,03471	0,00299	0,12745	0,00289	0,00070	0,00047	0,12503	97,94
II	0,03307	0,04020	0,00220	0,13237	0,00497	0,00038	0,00038	0,12733	91,56

Seria	Zawartość kroplel i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie przed demisterem [g/Nm ³]				Zawartość kroplel i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie po demisterze [g/Nm ³]				Skuteczność DEMI [%]
	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	
III	0,01671	0,01286	0,00350	0,00048	0,00350	0,00046	0,00034	0,00037	85,99
IV	0,04511	0,01274	0,01040	0,00067	0,00257	0,00035	0,00035	0,00029	95,80
V	0,07572	0,03179	0,02349	0,00134	0,00318	0,00060	0,00036	0,00253	96,96
VI	0,04312	0,02571	0,01225	0,00057	0,00037	0,00037	0,00037	0,00051	98,45
Śr.	0,05942	0,02875	0,01787	0,00096	0,00178	0,00049	0,00037	0,00152	97,71

Wieża absorpcji międzystopniowej WA I nie generowała nadmiernych ilości kroplel kwasu siarkowego przy stosowanych przepływach gazu i parametrach pracy. Skuteczność demistera WAI wynosiła około 98%, a zawartość kroplel i mgły kwasu w gazie kierowanym do układu technologicznego 2^o kontaktowania była mała. Natomiast skuteczność demistera WA II wynosiła około 95%, co również gwarantowało małą zawartość kroplel i mgły kwasu siarkowego w gazie kierowanym do atmosfery. Demistery wież pracowały bardzo dobrze. Demistery nie stanowią ograniczeń w przebiegu procesu.

Tabela 18. Skład gazu i skuteczność DEMI WA II – zestawienie wyników, wart. średnie

Seria	Zawartość kroplel i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie przed demisterem [g/Nm ³]				Zawartość kroplel i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie po demisterze [g/Nm ³]				Skuteczność DEMI [%]
	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	
I	0,00851	0,00661	0,02492	0,00266	0,00070	0,00058	0,00047	0,00248	95,67
II	0,00222	0,00483	0,00335	0,00819	0,00047	0,00082	0,00035	0,00344	82,14

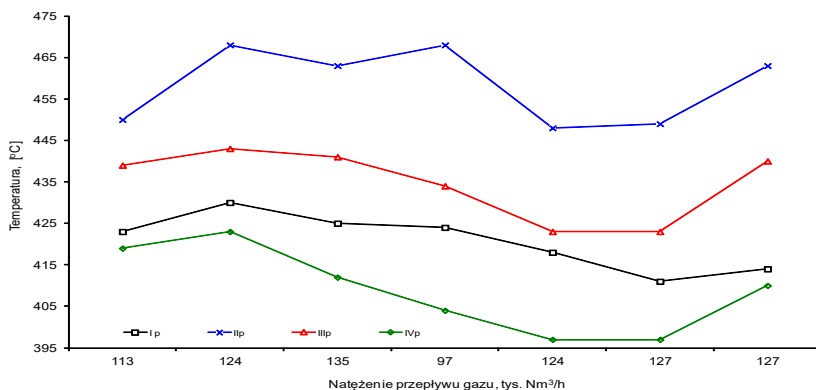
Seria	Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie przed demisterem [g/Nm ³]				Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie po demisterze [g/Nm ³]				Skuteczność DEMI [%]
	krople	mgła > 0,5μm	mgła < 0,5μm	SO ₃	krople	mgła > 0,5μm	mgła < 0,5μm	SO ₃	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
III	0,00402	0,00726	0,00326	0,00086	0,00111	0,00041	0,00041	0,00033	83,70
IV	0,00602	0,00346	0,00093	0,00038	0,00035	0,00035	0,00041	0,00057	75,36
V	0,02185	0,01111	0,00479	0,00029	0,00035	0,00035	0,00035	0,00048	95,57
VI	0,00933	0,00584	0,00314	0,00029	0,00035	0,00035	0,00035	0,00029	93,47
Śr.	0,01559	0,00848	0,00397	0,00029	0,00035	0,00035	0,00035	0,00039	94,52

4.7.4. Aparat kontaktowy

W badanym okresie średnie obciążenie aparatu kontaktowego gazowym SO₂ wynosiło 7,33% – tabela 19. Temperatura gazu kierowanego na półkę I wynosiła około 411°C, natomiast na wylocie z półki wynosiła około 558°C – tabela 20. Półkowy przyrost temperatury wynosił około 147°C. Temperatura gazu kierowanego na II półkę wynosiła średnio 451°C, natomiast temperatura gazu na wylocie z półki wynosiła 494°C, co odpowiada przyrostowi temperatury na półce $\Delta T_{II} = 43^\circ\text{C}$ – tabela 21. Temperatura gazu kierowanego na III półkę wynosiła średnio 431°C, natomiast temperatura gazu na wylocie z półki wynosiła 437°C ($\Delta T_{III} = 6^\circ\text{C}$) – tabela 22. Temperatura gazu kierowanego na półkę IV wynosiła średnio 403°C, przy temperaturze gazu na wylocie z półki 408°C ($\Delta T_{IV} = 5^\circ\text{C}$) – tabela 23, rysunek 2.

Średnia przemiana uzyskiwana na I półce wynosiła 71,6% dla stosowanego obciążenia aparatu kontaktowego gazowym SO₂, a współczynnik wydajności termodynamicznej η definiowany, jako stosunek uzyskiwanej przemiany (x) do przemiany równowagowej (x_r) ($\eta = x/x_r \cdot 100$) wynosił 91,1% – tabela 20. Przemiana po II półce wynosiła około 91,6% ($\eta = 97,3\%$) – tabela 21. Przemiana po I kontaktowania wynosiła około 96,9% ($\eta = 98,8\%$) – tabela 22. Przemiana SO₂ na IV półce wynosiła około 94,9%, a przemiana całkowita około 99,8%, wydajność termodynamiczna IV półki wynosiła ($\eta = 98,5\%$) – tabela 23. Stopień przemiany (%) na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego przedstawia rysunek 3.

Stosowano wyznaczone optymalne temperatury gazu wlotowego na poszczególne półki aparatu kontaktowego, korzystnie dla katalizatora cezowego obniżając temperaturę gazu kierowanego na IV półkę.



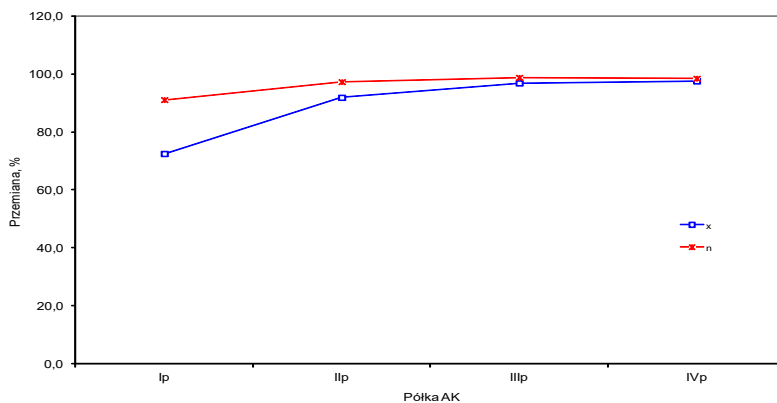
Rysunek 2. Zmiany temperatury gazu na poszczególne półki w zależności od czasu trwania cyklu

Tabela 19. Parametry pracy aparatu kontaktowego – zestawienie wyników, wartości

Seria	Przeływ Nm ³ /h	% SO ₂ do AK R/A	Temperatura gazu, °C							
			I półka		II półka		III półka		IV półka	
			wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	113 000	6,2/6,1	423	564	450	480	439	443	419	423
	109 000		428	584	459	494	444	447	421	425
I	124 000	7,2/6,05	430	559	468	488	443	446	423	425
	123 000		425	572	458	489	432	440	405	413
II	135 000	8,0/7,04	425	589	463	502	441	446	412	418
	125 000		418	548	451	476	429	436	407	411

Seria	Przepływ Nm ³ /h	% SO ₂ do AK R/A	Temperatura gazu, °C							
			I półka		II półka		III półka		IV półka	
			wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
III	116 000	8,0/-	413	543	452	472	422	426	400	402
	97 000	5,7/4,88	424	571	468	492	434	441	404	409
IV	128 000	6,96/-	429	581	467	506	441	451	410	418
	124 000	7,47/7,40	418	565	448	482	423	429	397	403
V	125 000	7,23/-	408	556	443	496	432	441	403	411
	127 000	7,67/6,46	411	545	449	483	423	427	397	400
VI	125 000	6,6/-	414	557	450	489	429	435	401	406
	127 000	8,71/8,19	414	573	463	508	440	445	410	413
Śr.	126 000	7,55/7,33	412	558	451	494	431	437	403	408

R/A – stężenie SO₂ wg wskazań rejestratora/ oznaczone analitycznie



Rysunek 3. Stopień przemiany (%) na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego

Tabela 20. Parametry technologiczne pracy I półki aparatu kontaktowego

Seria	SO ₂	Temp.		ΔT	Temperatura w masie wg punktów pomiarowych, °C										Prze-	Opór,					
	%	°C	°C												miana	mm					
	wlot	wlot	wylot		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
0	6,11	423	564	141	430	452	462	512	528	535	560	569	572	73,5	–						
	–	428	584	156	438	464	476	536	554	561	586	594	596	–	–						
I	6,05	430	559	129	442	473	484	531	530	548	565	573	572	73,2	65,7						
	–	425	572	147	437	471	483	537	540	557	576	584	580	–	–						
II	7,04	425	589	164	437	472	490	550	556	574	597	604	604	73,3	71,7						
	–	418	548	130	427	452	464	509	513	528	551	559	560	–	–						
III	–	413	543	130	430	457	471	518	522	538	562	568	566	–	–						
	6,26	424	571	147	431	460	475	522	526	542	565	572	569	64,5	–						
IV	–	429	581	152	440	470	487	540	543	560	586	592	590	–	–						
	7,40	418	565	147	435	463	480	532	534	552	580	586	584	72,0	81,8						
V	–	408	556	148	413	422	436	487	480	514	571	576	575	–	84,7						
	6,46	411	545	134	415	423	436	480	474	501	550	554	552	74,6	–						
VI	–	414	557	143	422	434	449	508	509	531	570	574	572	–	79,3						
	8,19	414	573	159	420	432	449	514	513	542	587	591	590	70,37	–						
Śr.	7,33	412	558	146	418	428	443	497	494	522	570	574	572	71,6	76,6						

Tabela 21. Parametry technologiczne pracy II półki aparatu kontaktowego

Seria	SO ₂	Temperatura, °C		ΔT	Temperatura w masie, °C			Przemiana	Opór, mm sl. H ₂ O
	%	wlot	wylot	°C	10	11	12	półk./całk. %	
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1,74	450	480	30	485	472	482	75,3/93,5	43,3
	–	459	494	35	506	489	504	–	–
I	1,74	468	488	20	494	483	492	62,9/90,0	60,2
	–	458	489	31	495	480	492	–	–
II	2,04	463	502	39	512	510	490	76,2/93,7	62,5
	–	451	476	25	464	475	477	–	–
III	–	452	472	20	483	471	482	–	69,8
	1,82	468	492	34	490	475	488	67,0/88,3	–
IV	–	467	506	39	511	490	508	–	53,2
	2,25	448	482	34	500	479	497	70,2/91,7	–
V	–	443	496	56	484	470	478	–	53,1
	1,77	449	483	34	503	470	499	66,31/91,44	–
VI	–	450	489	39	496	476	494	–	48,2
	2,66	463	508	45	520	493	518	74,36/92,40	–
Śr.	2,00	451	494	43	501	477	497	70,34/91,62	55,8

Możliwości kinetyczne wszystkich półek były optymalnie wykorzystane, co pozwoliło stabilizować przemianę po 1^o kontaktowania na zadowalającym poziomie średnio około 96,9%, natomiast całkowitą na poziomie 99,8% – tabela 24.

Tabela 22. Parametry technologiczne pracy III półki aparatu kontaktowego

Seria	SO ₂	Temperatura, °C		ΔT °C	Temperatura w masie, °C			Przemiana	Opór, mm sł. H ₂ O
	%	wlot	wylot		13	14	15	półk./całk. %	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0,437	439	443	4	447	444	445	48,9/96,7	62,0
	–	444	447	3	454	451	453	–	–
I	0,656	443	446	3	450	448	448	73,3/97,3	89,8
	–	432	440	8	445	440	442	–	–
II	0,495	441	446	5	453	449	453	63,0/97,7	92,5
	–	429	436	7	437	438	441	–	–
III	–	422	426	4	435	432	433	–	78,5
	0,612	434	441	7	439	435	437	56,4/94,9	–
IV	–	441	451	10	457	450	454	–	80,3
	0,687	423	429	6	446	440	443	73,6/97,8	–
V	–	432	441	9	449	444	446	–	80,7
	0,607	423	427	4	432	427	431	67,42/97,21	–
VI	–	429	435	6	440	436	439	–	75,5
	0,701	440	445	5	454	448	454	56,71/96,71	–
Śr.	0,599	431	437	6	444	439	443	62,70/96,96	79,9

Tabela 23. Parametry technologiczne pracy IV półki aparatu kontaktowego

Seria	SO ₂	Temperatura, °C		ΔT °C	Temperatura w masie, °C			Przemiana półk./całk.	Opór, mm sl. H ₂ O
	%	wlot	wylot		16	17	18	%	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0,225	419	423	4	430	427	428	91,8/99,7	76,6
	–	421	425	4	434	432	433	–	–
I	0,177	423	425	2	430	429	429	88,9/99,7	98,3
	–	405	413	8	418	414	416	–	–
II	0,184	412	418	6	425	421	423	94,0/99,9	95,2
	–	407	411	4	414	415	416	–	–
III	–	400	402	2	409	407	408	–	102,0
	0,268	404	409	5	413	411	411	96,8/99,8	
IV	–	410	418	8	424	421	422		93,5
	0,183	397	403	5	415	413	414	98,2/99,9	
V	–	403	411	8	415	409	409	–	91,4
	0,199	397	400	3	417	416	417	96,19/99,89	
VI	–	401	406	5	412	411	411	–	85,6
	0,306	410	413	3	421	420	421	96,71/99,97	–
Śr.	0,220	403	408	5	416	414	415	94,94/99,83	91,8

Tabela 24. Przemiany półkowe/całkowite w poszczególnych okresach – zestawienie wyników, wartości średnie

Półka	Przemiana SO ₂							
	Seria	0	I	II	III	IV	V	VI
1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	<u>73,5</u>	<u>73,2</u>	<u>73,3</u>	<u>64,5</u>	<u>72,0</u>	<u>74,6</u>	<u>70,37</u>	<u>71,64</u>
	73,8	73,2	73,3	64,5	72,0	74,6	70,37	71,64

Półka		Przemiana SO ₂							Średnia
Seria	0	I	II	III	IV	V	VI		
1	2	3	4	5	6	7	8		
II	<u>75,3</u>	<u>62,9</u>	<u>76,2</u>	<u>67,0</u>	<u>70,2</u>	<u>66,3</u>	<u>74,4</u>	70,33	
	93,5	90,0	93,7	88,3	91,7	91,4	92,40	91,56	
III	<u>48,9</u>	<u>73,3</u>	<u>63,0</u>	<u>56,4</u>	<u>73,6</u>	<u>67,4</u>	<u>56,7</u>	62,74	
	96,7	97,3	97,7	94,9	97,8	97,2	96,71	96,90	
IV	<u>91,8</u>	<u>88,9</u>	<u>94,0</u>	<u>96,8</u>	<u>98,2</u>	<u>96,2</u>	<u>99,08</u>	94,99	
	99,7	99,7	99,9	99,8	99,9	99,9	99,97	99,84	

Średni opór I półki wynosił średnio około 76,6 mm sł. H₂O, natomiast opory kolejnych półek wynosiły odpowiednio: około 55,8 mm sł. H₂O (II półka), około 79,9 mm sł. H₂O (III półka) i około 91,8 mm sł. H₂O (IV półka) – tabela 25.

Tabela 25. Opory poszczególnych półek AK – zestawienie wyników, wartości średnie

Seria	0	I	II	III	IV	V	VI	Średnia
Przepływ, Nm ³ /h	113 000	132 000	135 000	116 000	123 000	125 000	117 000	123 000
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Opór I p., mm sł. H ₂ O	–	65,7	71,7	–	81,8	84,7	79,3	76,6
Opór II p. mm sł. H ₂ O	43,3	60,2	62,5	69,8	53,2	53,1	48,2	55,8
Opór III p. mm sł. H ₂ O	62,0	89,8	92,5	78,5	80,3	80,7	75,5	79,9
Opór IV p. mm sł. H ₂ O	76,6	98,3	95,2	102,0	93,5	91,4	85,6	91,8

Stosowano optymalne temperatury gazu wlotowego na poszczególne półki aparatu kontaktowego. Pozwolilo to optymalnie wykorzystywać możliwości kinetycznych aparatu kontaktowego. Całkowita przemiana SO₂ do SO₃ wynosiła 99,8%. Należy pamiętać, że wpływ na pracę aparatu kontaktowego ma niestabilność parametrów pracy instalacji spowodowana niestabilnością strumienia gazu. Możliwości kinetyczne aparatu kontaktowego są wykorzystane optymalnie. Aparat kontaktowy nie stanowi ograniczeń w przebiegu procesu.

4.7.5. Układ wymiany ciepła

Wszystkie wymienniki ciepła są szczelne, a ich opory prawidłowe – tabela 26.

W okresie objętym badaniami wszystkie wymienniki ciepła są szczelne, a ich opory nie budzą zastrzeżeń. Węzeł wymiany ciepła nie stanowi ograniczeń w przebiegu procesu.

Przy stosowanym obciążeniu aparatu kontaktowego i uzyskiwanej wydajności emisja SO_2 do atmosfery wynosiła 32,34 kg/h (256,1 ton/r.; 0,29 g/ Nm^3). Emisja SO_3 wynosiła 1,534 kg/h; 12,14 tony/r.; 0,0139 g/ Nm^3 , natomiast emisja H_2SO_4 wynosiła odpowiednio 1,879 kg/h tj. 14,92 tony/r. i 0,0171 g/ Nm^3 . Węzeł pracował autotermicznie. Rezerwa ciepła na podgrzanie gazu procesowego wynosiła 1,409 MW (około 9,2%), przy rezerwie na podgrzanie gazu kierowanego na 2° kontaktowania wynoszącej 1,296 MW (około 9,4%).

Tabela 26. Opory wymienników ciepła – zestawienie wyników

Seria	Wymiennik	Stężenie SO_2 , SO_3 [%]		Opór [mm H_2O]	Przepływ [Nm^3/h]	Szczelność
		przed E	po E			
0	E 501	0,0556	0,025	–	–	+
	E 502	0,263	0,249	–	–	+
	E 503	0,251	0,265	152	113 000	+
	E 504	0,973	0,955	185	120 000	+
	E 505	0,266	0,266	–	–	+
	E 506	0,0075	0,0080	170	120 000	+
	E 507	–	–	–	–	–
I	E 501	0,0719	0,0651	–	–	+
	E 502	0,259	0,244	–	–	+
	E 503	0,267	0,260	127	110 000	+
	E 504	1,66	1,63	132	115 000	+
	E 505	0,151	0,137	–	–	+
	E 506	0,0057	0,0048	111	114 000	+
	E 507	–	–	–	–	–

Seria	Wymiennik	Stężenie SO ₂ , SO ₃ [%]		Opór [mm H ₂ O]	Przepływ [Nm ³ /h]	Szczelność
		przed E	po E			
II	E 501	0,0829	0,0782	–	–	+
	E 502	0,241	0,202	–	–	+
	E 503	0,314	0,268	152	122 000	+
	E 504	2,50	2,04	140	122 000	+
	E 505	0,099	0,103	–	–	+
	E 506	0,0110	0,0107	127	122 000	+
	E 507	–	–	–	–	–
III	E 501	0,00035	0,00031	–	–	–
	E 502	0,1403	0,1496	49	120 000	+
	E 503	0,2425	0,2338	149	120 000	+
	E 504	2,210	1,950	156	115 000	+
	E 505	0,2789	0,2616	108	116 000	+
	E 506	0,0032	0,0031	117	115 000	+
	E 507	0,002	0,002	84	114 000	+
IV	E 501	0,00057	0,00038	5	123 000	+
	E 502	0,1488	0,1504	99	123 000	+
	E 503	0,2026	0,2077	128	123 000	+
	E 504	2,090	1,9655	121	123 000	+
	E 505	0,2661	0,2694	88	123 000	+
	E 506	0,0103	0,0116	111	123 000	+
	E 507	0,0108	0,0112	77	123 000	+
V	E 501	0,0005	0,0005	22	125 000	+
	E 502	0,2388	0,2226	112	125 000	+
	E 503	0,5502	0,5628	92	125 000	+
	E 504	1,2869	1,1698	122	125 000	+
	E 505	0,4802	0,4845	102	125 000	+
	E 506	0,0113	0,0120	106	125 000	+
	E 507	0,0127	0,0099	72	125 000	+

Seria	Wymiennik	Stężenie SO ₂ , SO ₃ [%]		Opór [mm H ₂ O]	Przepływ [Nm ³ /h]	Szczelność
		przed E	po E			
	E 501	0,00048	0,00048	14	125 000	+
	E 502	0,1956	0,1894	90	125 000	+
	E 503	0,2815	0,2780	116	125 000	+
VI	E 504	1,650	1,704	116	125 000	+
	E 505	0,2433	0,2420	105	125 000	+
	E 506	0,0058	0,0052	104	125 000	+
	E 507	0,0062	0,0054	80	125 000	+

Wielkość emisji SO₂ była niska i odpowiadała uzyskiwanej wydajności termodynamicznej aparatu kontaktowego. Rezerwy cieplne na podgrzanie gazu były wystarczające do pełnej autotermiczności procesu.

4.8. Analiza parametrów procesu w całym cyklu eksploatacyjnym

W optymalizowanym cyklu produkcyjnym instalacja kwasu siarkowego Wydziału P-32/OP-6 pracowała przy okresowo zmiennych parametrach gazu procesowego w zakresie natężenia przepływu oraz stężenia SO₂ w gazie. Wynika to ze stosowanej technologii przerobu koncentratu. Realizowana technologia daje możliwość podwyższenia średnio zmianowego stężenia SO₂ w gazie, co jest korzystne dla autotermiczności procesu, jednak ogranicza czas ustabilizowanej pracy instalacji kwasu siarkowego. Ma to ujemny wpływ na możliwość oceny parametrów pracy instalacji.

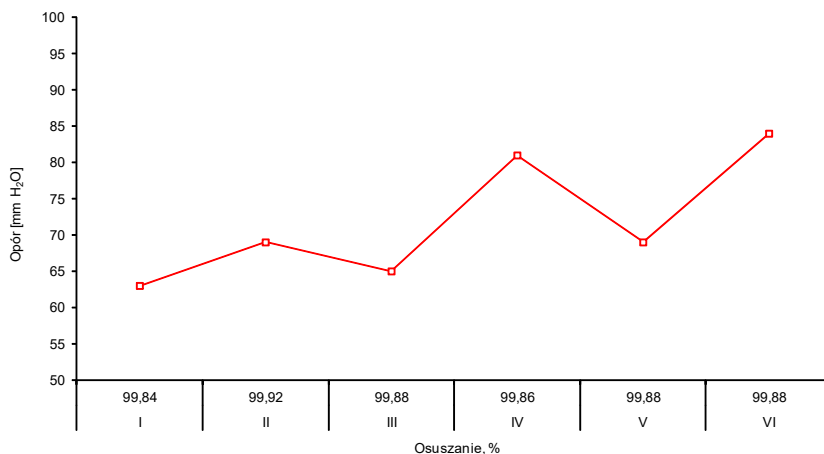
4.8.1. Osuszanie gazu

Stosowano optymalne parametry pracy wieży suszącej WS. Średnie stężenie kwasu na zraszaniu było poprawne i wynosiło 95,5%. Gęstości zraszania wieży były prawidłowe. Średnia sprawność osuszania gazu była wysoka i wynosiła 99,88% – tabela 12. Średnia zawartość wilgoci w gazie po turbodmuchawie wynosiła 0,0411 g H₂O/Nm³ przy obciążeniu wieży wynoszącym około 34,79 g H₂O/Nm³ i była zdecydowanie niższa od wartości granicznej ustalonej dla tego typu instalacji. Średni opór hydrauliczny wieży suszącej wynosił 77 mm sł. H₂O i mieścił się w normie przy stosowanych natężeniach przepływu gazu – tabela

13. W zakresie badanych obciążeń oraz stosowanych parametrów pracy wieża nie generowała nadmiernej ilości kropeł i mgły kwasu siarkowego, co wpływało korzystnie na sprawność pracy demistera WS.

Ze wzrostem czasu trwania cyklu produkcyjnego obserwowano tendencję wzrostu oporu hydraulicznego wieży suszącej, nie spowodowaną jedynie natężeniem przepływu gazu – rysunek 4. Pomimo obserwowanej tendencji wzrostu, nie powodowało to istotnych zmian w sprawności osuszania gazu. Zmiany tego parametru należy obserwować i analizować w dalszym przebiegu cyklu produkcyjnego.

Wieża susząca pracowała skutecznie w zakresie stosowanych parametrów, a zawartość wilgoci w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego nie przekroczyła dopuszczalnego poziomu. Rejestrowana zależność oporu hydraulicznego od natężenia przepływu gazu była normalna i uzasadniona. Na tym etapie przebiegu cyklu produkcyjnego nie występowały ograniczenia technologiczne po stronie wieży suszącej.

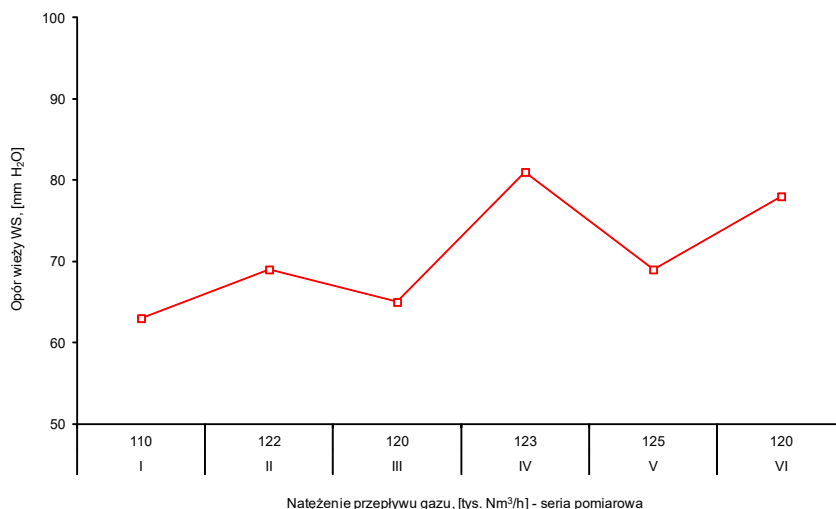


Rysunek 4. Zależność sprawności osuszania gazu od oporu hydraulicznego wieży suszącej

Demister wieży suszącej pracował bardzo dobrze, a zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego w gazie po demisterze była mała – tabela 14. Średnia

zawartość kropel kwasu siarkowego w gazie po demisterze wynosiła 0,00035 g/Nm³, drobnej frakcji mgły kwasu siarkowego 0,00071 g/Nm³, natomiast grubej frakcji 0,00036 g/Nm³. Średnia skuteczność demistera wynosiła około 77,5%, natomiast średni opór demistera wynosił około 79 mm sł. H₂O – tabela 13.

Ze wzrostem czasu trwania ocenianego cyklu produkcyjnego obserwowano tendencję wzrostu oporu hydraulicznego demistera WS, nie spowodowaną jedynie natężeniem przepływu gazu – rysunek 5. Pomimo obserwowanej tendencji, nie powodowało to istotnych zmian w skuteczności demistera.



Rysunek 5. Zależność oporu hydraulicznego demistera WS od natężenia przepływu w poszczególnych seriach

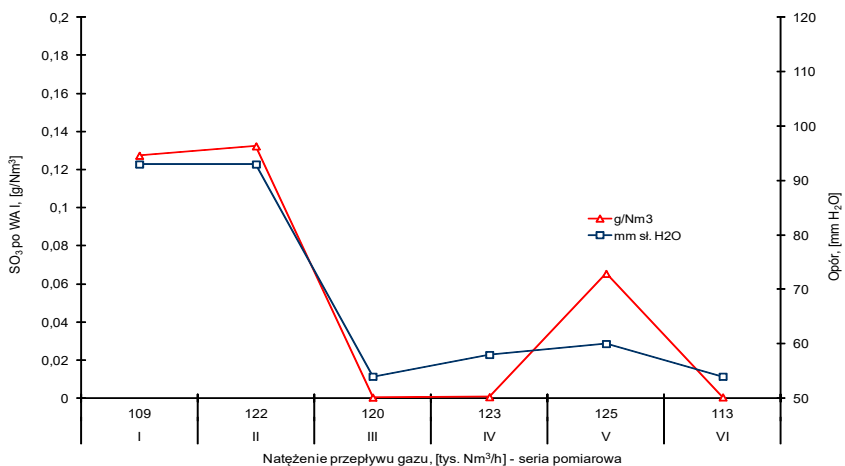
Demister wieży suszącej pracował bardzo dobrze. Średnia zawartość kropel i mgły kwasu siarkowego w gazie po demisterze wieży suszącej była mała i nie przekroczyła w całym cyklu dopuszczalnego poziomu. Nie występują ograniczenia technologiczne w realizacji procesu po stronie demistera wieży suszącej w zakresie rejestrowanych parametrów pracy wieży.

4.8.2. Absorpcja SO_3

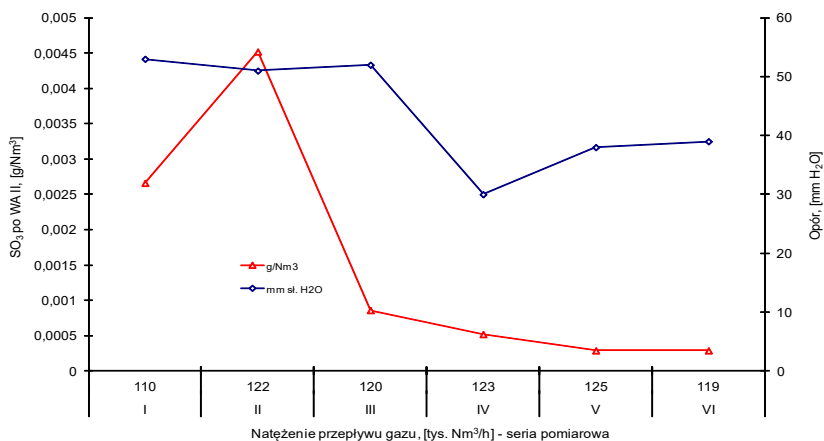
W ocenianym cyklu produkcyjnym stosowano prawidłowe parametry pracy wieży absorpcyjnych WA I i WA II w zakresie temperatury gazu i kwasu – tabela 15, 16. Średnie obciążenie gazowym SO_3 wieży absorpcji międzystopniowej WA I wynosiło $280,13 \text{ g/Nm}^3$ – tabela 15. Przy takich obciążeniach średnia zawartość SO_3 w gazie po wieży WA I wynosiła $0,00152 \text{ g/Nm}^3$. Średnia sprawność międzystopniowej absorpcji SO_3 wynosiła $99,99\%$ (rysunek 6) przy oporze hydraulicznym $39 \text{ mm sł. H}_2\text{O}$ – tabela 13.

Wieża absorpcji międzystopniowej WA I pracowała bardzo dobrze. Sprawność absorpcji była bliska teoretycznej. Wieża absorpcji międzystopniowej WA I nie stanowiła ograniczeń w przebiegu procesu.

Średnia sprawność procesu końcowej absorpcji SO_3 w WA II była bardzo wysoka i wynosiła $99,99\%$. Średnia zawartość SO_3 w gazie po wieży jest na niskim poziomie wynoszącym $0,00039 \text{ g/Nm}^3$ – tabela 16, rysunek 7. Opór hydrauliczny wieży absorpcji końcowej WA II wyniósł średnio $39 \text{ mm sł. H}_2\text{O}$ – tabela 13.



Rysunek 6. Zależność zmian zawartości SO_3 w gazie po WA I i oporu hydraulicznego od czasu pracy



Rysunek 7. Zależność ilości SO₃ w gazie po WA II i oporu hydraulicznego wieży od czasu pracy

Sprawność absorpcji w wieży absorpcji końcowej WA II była bardzo wysoka, bliska teoretycznej, a zawartość SO₃ w gazie po wieży pozostawała na niskim poziomie. Wieża absorpcji końcowej WA II nie stanowiła ograniczeń technologicznych w przebiegu procesu.

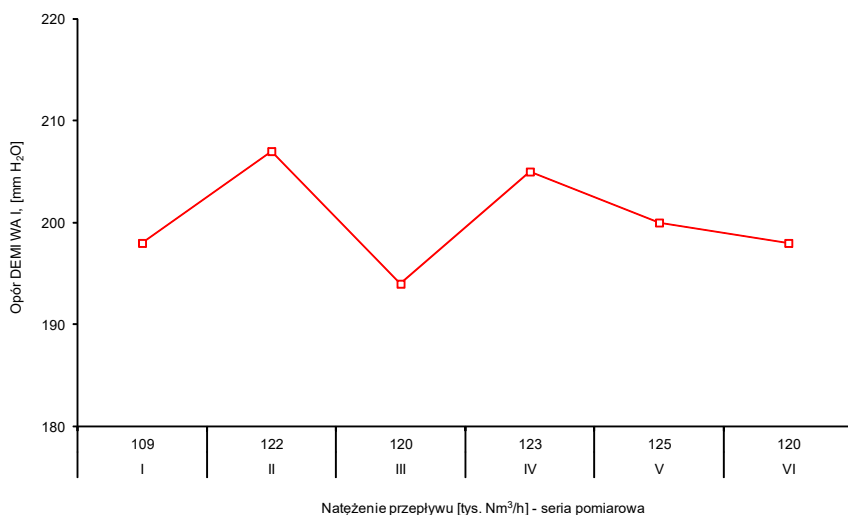
4.8.2.1. Demistry wież absorpcyjnych

W całym optymalizowanym cyklu produkcyjnym średnia zawartość kropeł kwasu siarkowego w gazie po demisterze WA I wynosiła 0,00178 g H₂SO₄/Nm³, natomiast średnia zawartość całkowita mgły kwasu siarkowego była niska i wynosiła 0,00086 g H₂SO₄/Nm³, przy czym nieznacznie przeważała gruba frakcja mgły. Średnia skuteczność demistera wynosiła około 97,7% – tabela 17, rysunek 8. Średni opór demistera wynosił 199 mm sł. H₂O – tabela 13, rysunek 9.

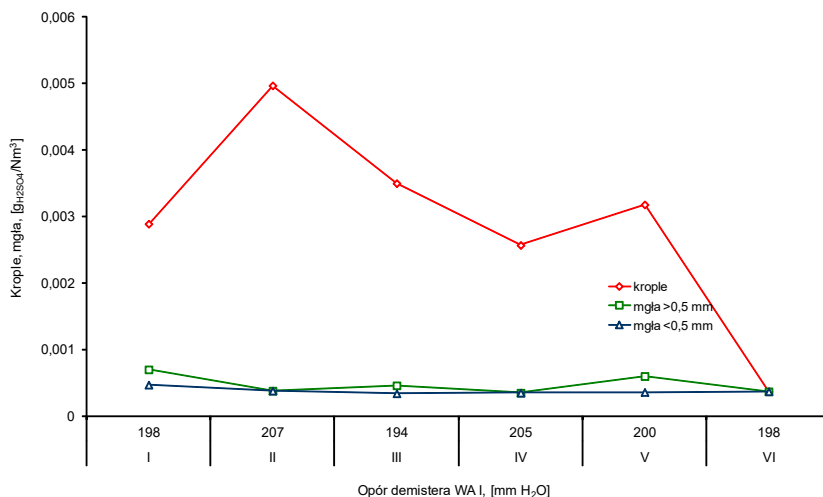
Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego w gazie po demisterze WA I była bardzo niska, a wieża nie generowała znacznych ilości

kropel kwasu siarkowego. Demister wieży WA I nie stanowił ograniczeń technologicznych procesu.

W optymalizowanym cyklu demister wieży absorpcyjnej WA II pracował bardzo dobrze – tabela 18, rysunek 10. Średnia zawartość kropel kwasu siarkowego w gazie po demisterze WA II była również niska i wynosiła $0,00035 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{Nm}^3$. Również średnia zawartość całkowita mgły kwasu siarkowego była niska i wynosiła $0,00070 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{Nm}^3$. Średnia skuteczność demistera wynosiła około 94,5%, a ilość oznaczanych składników w gazie kierowanym do atmosfery była nieznaczna. Średni opór hydrauliczny demistera wieży absorpcji końcowej WA II w ostatniej serii pomiarowej był prawidłowy w zakresie stosowanych natężeń przepływu gazu i wynosił 180 mm sł. H_2O – tabela 13, rysunek 11.

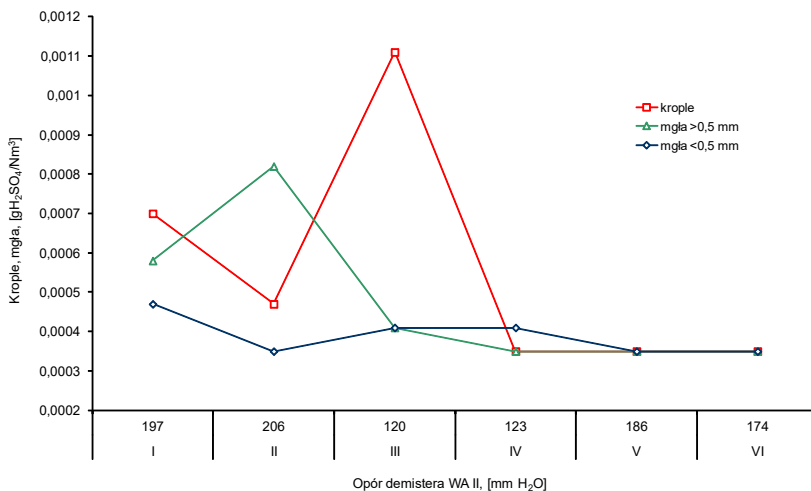


Rysunek 8. Zależność oporu hydraulicznego demistera WA I od czasu pracy

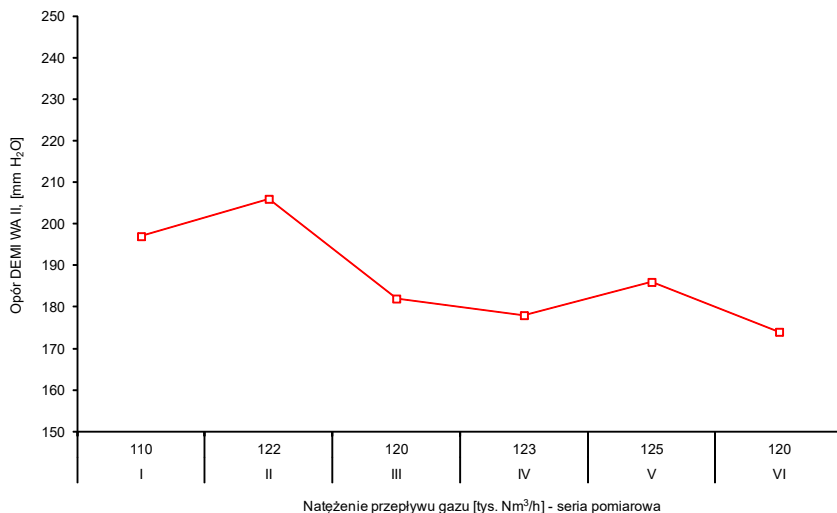


Rysunek 9. Zależność ilości kropeł, mgły H_2SO_4 w gazie od oporu demistera WA I

Demister pracował bardzo dobrze, opór demistera jest poprawny. Nie występują ograniczenia technologiczne po stronie demistera wieży absorpcji końcowej WA II.



Rysunek 10. Zależność ilości kropeł, mgły H_2SO_4 w gazie od oporu demistera WA II



Rysunek 11. Zależność oporu hydraulicznego demistera WA II od czasu pracy

4.8.3. Aparat kontaktowy

Aparat kontaktowy pracował w trudnych warunkach, co powodowało niestabilność przebiegu procesu utleniania SO₂. Pomimo tego osiągał wysoką wydajność termodynamiczną dzięki zoptymalizowaniu przedziałów temperaturowych poszczególnych półek uwzględniając właściwości katalizatora czecowego stosowanego na I i IV półce.

Temperatury gazu kierowanego na poszczególne półki były optymalne. W ocenianym cyklu średnie obciążenie aparatu kontaktowego gazowym SO₂ wynosiło około 7,33% (oznaczone analitycznie), natomiast według rejestratora było wyższe i wynosiło około 7,55%, a średnie natężenie przepływu wynosiło 123 tys. Nm³/h – tabela 19. Średnia temperatura gazu kierowanego na półkę I wynosiła 412°C, natomiast na wylocie z półki wynosiła około 558°C. Półkowy przyrost temperatury (ΔT_I wynosił około 146°C – tabela 20. Temperatura gazu kierowanego na II półkę wynosiła średnio 451°C, natomiast temperatura gazu na wylocie z półki wynosiła 494°C, co odpowiada przyrostowi temperatury na półce $\Delta T_{II} = 43^\circ\text{C}$ – tabela 21. Temperatura gazu kierowanego na III półkę wynosiła średnio 431°C, natomiast temperatura gazu na wylocie z półki wynosiła około

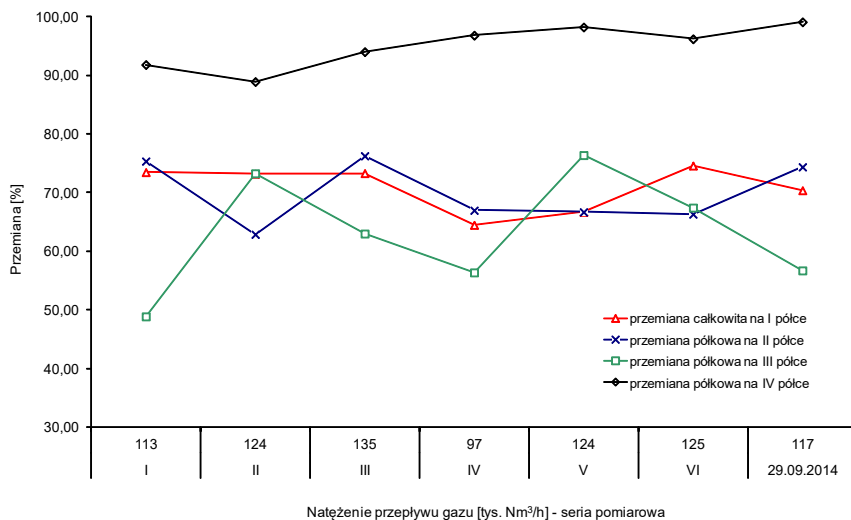
437°C ($\Delta T_{III} = 6^\circ\text{C}$) – tabela 22. Średnia temperatura gazu kierowanego na półkę IV wynosiła 403°C, przy temperaturze gazu na wylocie z półki 408°C ($\Delta T_{IV} = 5^\circ\text{C}$) – tabela 23, rysunek 12.

Rozkład temperatur po poszczególnych półkach odpowiadał uzyskiwanym wydajnością termodynamicznym procesu.

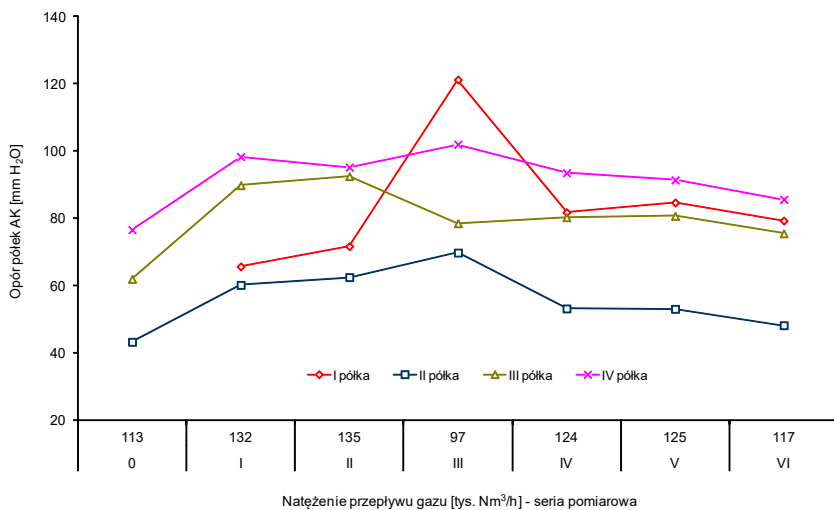
W optymalizowanym cyklu badawczym przemiana po I półce wynosiła średnio 71,6%, na II półce wynosiła średnio 70,3% (całkowita 91,6%), na III półce wynosiła średnio 62,7% (całkowita 96,9%). Przemiana na IV półce wynosiła średnio 94,9%, natomiast przemiana całkowita wynosiła około 99,8% – tabele 24, rysunek 13.

W optymalizowanym cyklu opory wszystkich półek były zgodne z projektowymi. Średni opór I półki wynosił 76,6 mm sł. H₂O, opór II półki – 55,8 mm sł. H₂O, opór III półki – 79,9 mm sł. H₂O, a opór IV półki wynosił 91,8 mm sł. H₂O, przy średnim przepływie gazu wynoszącym około 123 tys. Nm³/h – tabela 25, rysunek 14.

Stosowano optymalne temperatury gazu kierowanego na poszczególne półki aparatu kontaktowego. Możliwości kinetyczne aparatu były maksymalnie wykorzystane. Przemiany całkowite były stabilne i zbliżone do równowagowych i odpowiadały wartościom projektowym. Opory poszczególnych półek były stabilne i zgodne z projektowymi w zakresie stosowanych natężeń przepływu gazu. Na tym etapie cyklu produkcyjnego nie występują ograniczenia technologiczne w realizacji procesu ze strony aparatu kontaktowego pod warunkiem stosowania optymalnych przedziałów temperaturowych pracy półek uwzględniających właściwości eksploatowanego katalizatora i możliwości wymiany ciepła przez poszczególne wymienniki ciepła.



Rysunek 12. Zmiany przemian półkowych w ocenianym cyklu produkcyjnym



Rysunek 13. Zmiany oporów hydraulicznych półek w ocenianym cyklu produkcyjnym

4.8.4. Układ wymiany ciepła

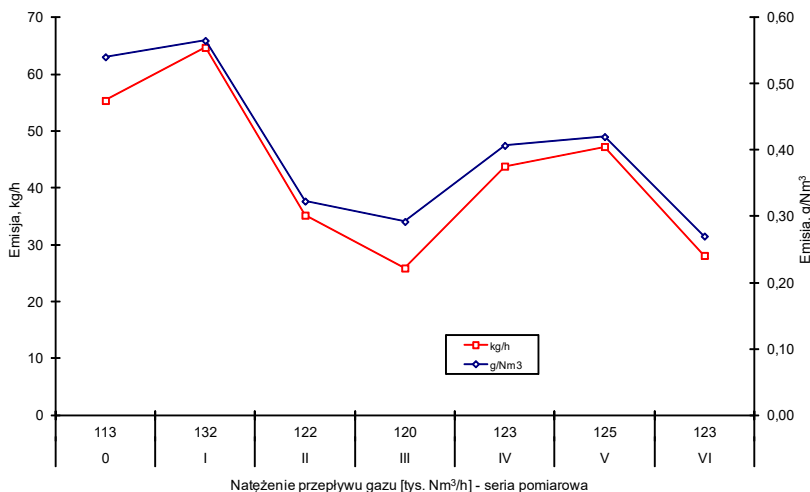
Układ wymiany ciepła pracował poprawnie, opory wszystkich wymienników ciepła nie budziły żadnych zastrzeżeń – tabela 26.

Węzeł wymiany ciepła pracował poprawnie w zakresie stosowanych parametrów pracy węzła kontaktowo – absorpcyjnego i nie stanowił ograniczeń technologicznych w przebiegu procesu produkcyjnego.

Przy zoptymalizowanych parametrach pracy fabryki w badanym cyklu średnia emisja SO_2 do atmosfery była bardzo mała i wynosiła zaledwie 26,39 kg/h (208,97 tony/r.; 0,24 g/Nm³), średnia emisja SO_3 do atmosfery wynosiła około 0,0963 kg/h (0,7626 tony/r.; 0,0009 g/Nm³), natomiast średnia emisja H_2SO_4 wynosiła 0,1180 kg/h (0,9341 tony/r., 0,11 g/Nm³) – rysunek 14.

Rezerwy ciepła na podgrzanie gazu procesowego oraz na 2^o kontaktowania po zoptymalizowaniu parametrów pracy aparatu kontaktowego były wystarczające do autotermicznego przebiegu procesu – tabela 27.

Rezerwy cieplne na podgrzanie gazu procesowego i gazu kierowanego na 2^o kontaktowania były wystarczające do autotermicznego przebiegu procesu.



Rysunek 14. Zależność emisji SO_2 od czasu pracy instalacji

Tabela 27. Bilans ciepła węzła kontaktowo – absorpcyjnego

Parametr	Ciepło, MW						
	Seria	0	I	II	III	IV	V
Podgrzanie 1°	-14,652	-15,543	-15,652	-15,746	-15,353	-15,214	-15,353
Ciepło z I półki	+5,236	+4,700	+6,030	+5,126	+4,972	+4,856	+4,822
Ciepło z III półki	+9,702	+12,233	+11,701	+11,958	+12,161	+11,846	+11,936
Bilan ciepła	+0,286	+0,390	+2,079	+1,338	+1,780	+1,488	+1,409
Podgrzanie 2°	-13,283	-14,738	-13,706	-13,812	-13,725	-13,715	-13,805
Ciepło z II półki	+2,327	+2,967	+3,437	+3,224	+3,129	+3,221	+3,204
Ciepło z III półki	+0,825	+1,698	+1,228	+0,925	+0,500	+0,842	+0,811
Ciepło z IV półki	+10,416	+11,053	+11,120	+11,102	+11,097	+11,078	+11,086
Bilans ciepła	+0,285	+0,957	+2,079	+1,439	+1,001	+1,426	+1,296

Badania wykazały, że optymalizacja procesów przemysłowych, pomimo że jest trudna, to jest konieczna ze względów poprawy stanu środowiska i zwiększenia bezpieczeństwa żywności uprawianej na terenach objętych oddziaływaniem przemysłu. Tak niskiej emisji związków siarki w 3 letnim cyklu produkcyjnym nie da się osiągnąć bez optymalizacji. Trudność w jej stosowaniu wynika z tego, że proces utleniania SO_2 w warunkach przemysłowych przebiega w zmiennych warunkach w zakresie składu i temperatury gazu, a w instalacjach kwasu siarkowego typu metalurgicznego także w zakresie natężenia przepływu gazu. Temperaturowe przedziały pracy poszczególnych półek aparatów kontaktowych zależą od składu gazu oraz rozkładu katalizatora i mogą wahać się od około 380–600°C, przy maksymalnym przyroście temperatury na I półce wynoszącym nawet około 200°C i minimalnym przyroście na ostatniej półce wynoszącym około 2°C. Po każdej półce zmienia się stężenie reagentów w mieszaninie reakcyjnej. Proces utleniania SO_2 przebiega w obszarze kinetycznym, ale może także przebiegać w obszarze dyfuzyjnym, co oznacza dodatkowy wpływ struktury wewnętrznej katalizatora.

Po kolejnych stopniach kontaktowania następuje obniżenie całkowitego ciśnienia gazu. W instalacjach typu metalurgicznego istnieje problem autotermiczności przebiegu procesu, spowodowany niską temperaturą gazu procesowego (poniżej 100°C), co powoduje konieczność jego podgrzewania

cieplem reakcji utleniania SO_2 . W przypadku niedoboru ciepła w węzle kontaktowo-absorpcyjnym następuje wymuszanie niekorzystnych dla kinetyki procesu utleniania SO_2 przedziałów temperaturowych pracy poszczególnych półek aparatu kontaktowego. Na I półce aparatu kontaktowego nie występują ograniczenia kinetyczne procesu, a jedynie ograniczenia materiałowe i ograniczenia wynikające z właściwości stosowanego katalizatora, dlatego należy uzyskiwać maksymalnie wysoką przemianę SO_2 (półka ilościowa). Jednak w trakcie pracy instalacji spada wydajność procesu utleniania SO_2 , co można częściowo ograniczać podwyższając temperaturę gazu kierowanego na półkę. Na II półce nie występują ograniczenia materiałowe, ale mogą wystąpić już ograniczenia kinetyczne. W praktyce prowadzi to do sytuacji, w której zwiększenie ilości masy nie powoduje wzrostu przemiany SO_2 . Dlatego przy określaniu przedziału temperaturowego pracy dla II półki należy kierować się charakterystyką kinetyczną katalizatora w zakresie optymalnych szybkości reakcji i starać się uzyskać ilościowy charakter przebiegu procesu. Zwiększenie wydajności procesu na II półce uzyskuje się poprzez obniżenie temperatury gazu na wlocie. Na III półce występują już wyraźne ograniczenia kinetyczne procesu utleniania SO_2 . Przy określaniu przedziału temperaturowego pracy półki należy uwzględniać wpływ wysokiego ciśnienia cząstkowego SO_3 na szybkość reakcji utleniania SO_3 . Przesunięcie przedziału temperaturowego pracy półki w zakres niższych temperatur (420–450°C) zwiększa nieznacznie możliwości kinetyczne półki, stwarzając jednocześnie niebezpieczeństwo spadku szybkości reakcji utleniania SO_2 związane z wysokim ciśnieniem cząstkowych SO_3 . Podobna zasada obowiązuje na IV półce aparatu kontaktowego, która w klasycznych układach wielostopniowych stanowi drugi stopień kontaktowania. Na IV półce występują ograniczenia kinetyczne, a wielkość przemiany jest zależna od składu i temperatury gazu, którą należy ustalić w oparciu o charakterystykę kinetyczną katalizatora określoną dla danych warunków pracy. Każde przesunięcie przedziału temperaturowego pracy półki w zakres wyższych temperatur zwiększa ograniczenia procesu przemianą równowagową.

5. Ekologiczne aspekty optymalizacji procesów przemysłowych

Do odpadów powstających przy produkcji kwasu siarkowego, deponowanych w środowisku należy zaliczyć między innymi pyły zawierające metale ciężkie i arsen oraz związki siarki (dinitlenk siarki, trinitlenk siarki, mgła i krople kwasu siarkowego) [4]. Wielkość powstających odpadów zależy od stosowanej technologii, parametrów prowadzenia procesu oraz sprawności urządzeń dodatkowych.

Przy omawianiu wpływu odpadów przemysłowych na ekosystem należy uwzględnić ich synergizm zmieniający często mechanizm ich oddziaływania na środowisko. Metale ciężkie deponowane w środowisku w postaci różnych odpadów przemysłowych występują najczęściej w formie tlenkowej, nierozpuszczalnej w środowisku glebowym, co dodatkowo stabilizuje ich migrację środowiskową. Jednak pod wpływem emisji gazowej, posiadającej silnie kwaśny charakter następuje ich stopniowe uruchamianie i przedostawanie się do roślin i łańcuchów pokarmowych zwierząt oraz ludzi. Poniżej podano charakterystyki ekologiczne niektórych z tych odpadów.

5.1. Ekologiczna charakterystyka zanieczyszczeń stałych [5]

5.1.1. Miedź (Cu)

Miedź wykazuje typowe właściwości chalkofilne oraz tendencję do podstawiania innych dwuwartościowych kationów (np. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) w kompleksach sorpcyjnych gleby. Ze względu na stosunkowo wysoki współczynnik bioakumulacji, miedź może powodować lokalne skażenie środowiska biologicznego. Mechanizm wiązania miedzi w glebach jest przedmiotem szczegółowych badań ze względu na duże znaczenie jej obiegu dla rolnictwa i dla ochrony środowiska. Do czynników, które wpływają na zachowanie się miedzi w glebach, a przede wszystkim na rozpuszczalność, migrację i przyswajalność, należą: odczyn gleby, substancja organiczna, wodorotlenki Fe, Mn i Al, minerały ilaste (ilość i rodzaj) oraz interakcje z innymi pierwiastkami (głównymi, podrzędnymi i śladowymi). Jedyne mała część miedzi w glebach występuje w formach ruchliwych, tzn. w formach łatwo rozpuszczalnej i wymiennej. W glebach o niskich wartościach pH występuje duża ruchliwość kationowych form miedzi, a w miarę wzrostu pH przeważają ruchliwe formy anionowe.

Miedź jest niezbędnym składnikiem roślin do ich normalnego rozwoju i wzrostu. Wchodzi ona w skład różnych enzymów i białek, reguluje procesy powstawania DNA i RNA, a zatem i generatywną reprodukcję roślin, bierze udział w mechanizmach odpornościowych.

Intensywność pobierania miedzi przez rośliny zależy w dużym stopniu od form jej występowania w glebach. Niedobór miedzi w roślinach uprawnych jest związany głównie z glebami organicznymi i piaszczystymi. Do prawidłowego rozwoju roślin potrzebne jest nie tylko odpowiednie stężenie miedzi w tkankach, ale także właściwa proporcja w stosunku do innych pierwiastków. Istotną rolę spełnia natomiast antagonizm pomiędzy miedzią a fosforem i wapniem, który

jest praktycznie wykorzystywany do likwidacji toksycznych skutków nadmiaru miedzi w glebach. Zawartość miedzi w roślinach jest zróżnicowana w zależności od części rośliny i stadium rozwojowego, odmiany i gatunku, a także od jej stężenia w siedlisku i warunków klimatycznych.

5.1.2. Cynk (Zn)

Sorpcja cynku przez substancję organiczną jest uzależniona od odczynu, przy pH 5,8 wiązany jest przez kwasy huminowe w 60%, a przy niższych wartościach pH sorpcja prawie zanika.

Cynk jest jednym z bardziej ruchliwych metali w glebie, na co wpływają zarówno jego formy wymienne, jak i związki z substancją organiczną. Substancja organiczna gleb tworzy dosyć trwałe wiązania z cynkiem i dlatego następuje jego akumulacja w powierzchniowych warstwach i w glebach organicznych. Cynk jest także silnie wiązany przez tlenki Fe i Mn. Nadmierne nawożenie gleb (zwłaszcza fosforowe) oraz wapnowanie może być przyczyną wtórnego braku cynku dla roślin.

Toksyczne działanie cynku na rośliny zależy zarówno od czynników glebowych, jak i roślinnych. Rośliny wyższe pobierają na ogół cynk proporcjonalnie do jego stężenia w glebie i dlatego zanieczyszczenie gleb tym metalem stanowi zagrożenie zwiększenia jego ilości w łańcuchu żywieniowym. Rozpuszczalność połączeń cynku oraz jego desorpcja maleje w miarę wzrostu odczynu gleby. Największa zawartość cynku w glebach występuje na ogół w glebach kwaśnych. Również intensywność uruchamiania cynku jest ponad 10-krotnie większa w glebach o pH > 6,4. W związku z łatwą sorpcją cynku przez substancje organiczne cynk wykazuje znaczną akumulację.

Wszystkie formy łatwo rozpuszczalnego cynku są także łatwo pobierane przez rośliny, ale stopień pobierania znacznie różni się w zależności od rodzaju rośliny, a nawet gatunku i odmiany, przy czym aktywność pobierania cynku jest duża. Stwierdzono, że w warunkach braku tego metalu, wydzielina korzeni roślin zbożowych działa mobilizująco na jego formy nierozpuszczalne chroniąc się w ten sposób przed deficytem.

5.1.3. Ołów (Pb)

Ołów wykazuje słabą migrację w środowisku glebowym, co oznacza głównie powierzchniowe zanieczyszczenie gleby spowodowane czynnikami antropogenicznymi. Gleby nie objęte bezpośrednim wpływem zanieczyszczeń

nie mają dużego nagromadzenia ołowiu. Ołów jest silnie wiązany przez większość komponentów glebowych. Sorbowany jest także przez minerały ilaste, wodorotlenki Fe i Al oraz przez substancję organiczną. Wytrącanie ołowiu w postaci węglanów i fosforanów jest istotnym procesem decydującym o jego unieruchamianiu w glebach przy $\text{pH} > 6,5$. W glebach kwaśnych natomiast dominują formy ołowiu w związkach organicznych, które mogą zarówno zwiększać, jak i obniżyć jego migrację.

Prawie we wszystkich glebach bilans ołowiu jest dodatni i wskazuje na stały wzrost zawartości. Przy zmianie warunków glebowych, a zwłaszcza spadku jej pojemności sorpcyjnej oraz wskutek powstawania rozpuszczalnych kompleksów ze związkami organicznymi może zachodzić migracja ołowiu do wód gruntowych. Ze względu na globalny zasięg atmosferycznego zanieczyszczenia ołowiem, w większości gleb zachodzi jego antropogeniczne nagromadzenie.

Ołów dostaje się do gleb z różnych źródeł i w różnych formach, które podlegają transformacji zarówno chemicznej, jak i biotycznej. Ołów wprowadzony do gleb podlega akumulacji głównie w poziomach powierzchniowych, co jest przyczyną znacznego nagromadzenia tego metalu zarówno wskutek jednorazowego dużego zrzutu, jak i małego ale długotrwałego zanieczyszczenia.

Pierwiastek ten łatwiej pobierany jest przez rośliny z gleb o odczynie kwaśnym. Rośliny wykazują stosunkowo dużą tolerancję na wysokie stężenia ołowiu dzięki procesom wiązania tego kationu w błonach i substancji komórkowej, szczególnie w korzeniach. Obserwowany szkodliwy wpływ ołowiu wywołuje głównie zaburzenia fotosyntezy, podziału komórek oraz gospodarki wodnej. Objawy toksyczności polegają na ciemnozielonym zabarwieniu i więdnieniu liści oraz skróceniu korzeni.

W miarę wzrostu stężenia ołowiu w roztworze glebowym zwiększa się jego ilość w roślinach, w znacznie większym stopniu w korzeniach niż w częściach nadziemnych. Intensywność pobierania zależy od właściwości roślin oraz od warunków glebowych. Ołów pobrany przez korzenie zostaje w nich nagromadzany, a stopień transportu do zielonych części rośliny jest bardzo ograniczony.

5.1.4. Kadm (Cd)

Dużą toksyczność kadmu stwierdzono stosunkowo niedawno. W glebach o $\text{pH} 4,5 - 5,5$ kadm jest bardzo mobilny, a przy wyższych wartościach ulega unieruchomieniu, tworząc przede wszystkim węglany. W większości gleb jednak kompleksowe kationy kadmu (np. CdOH^+) utrzymują nadal jego

aktywność. Wykazano, że w miarę wzrostu alkaliczności gleb spada sorpcja kadmu, przypuszczalnie wskutek wypierania go z kompleksu sorpcyjnego przez kationy metali alkalicznych, np. Ca^{2+} , Mg^{2+} . Duża mobilność kadmu we wszystkich glebach jest przyczyną szybkiego jego włączania do łańcucha żywieniowego. Korzenie roślin łatwo pobierają kadm w postaci kationu Cd^{2+} , jonów uwodnionych oraz chelatów metalo-organicznych. Kadm jest przyswajany przez rośliny bez względu na właściwości gleb. Niemniej jednak kwaśny odczyn gleb uważany jest zgodnie za najważniejszy czynnik wpływający na zwiększoną jego fitoprzyswajalność. Transport kadmu w roślinie jest także łatwy, ale przy zwiększonym pobieraniu pozostaje głównie akumulowany w korzeniach, nawet w przypadkach absorpcji przez blaszki liściowe. Wyjątek stanowią jednak rośliny narażone na duży opad atmosferyczny kadmu, co powoduje kilkakrotnie większe nagromadzenie w liściach niż w korzeniach spichrzowych.

Objawy toksyczności występują na ogół przy zawartości 5 – 30 ppm i nie są specyficzne. Pojawiają się plamy chlorotyczne i brunatne na blaszkach liściowych oraz zacerwienie żyłek. Liście ulegają skręceniu, a korzenie zgrubieniu i skróceniu. Najbardziej wrażliwe na nadmiar kadmu są rośliny motylkowate, owies, szpinak, rzodkiewka i marchew. Fitotoksyczne koncentracje określane są na 5 – 10 ppm dla roślin wrażliwych oraz 10 – 30 ppm dla roślin odpornych. Fizjologiczny efekt nadmiaru kadmu wiąże się z zaburzeniem procesów fotosyntezy, transpiracji i przemian związków azotowych oraz ze zmianami przepuszczalności błon komórkowych i struktury DNA. W związku z biochemicznymi właściwościami, jony kadmu wykazują duże powinowactwo do sulfhydrylowych grup różnych związków, z którymi tworzą połączenia. Często są szczególnie związki kadmu z cysteiną i białkami o strukturze podobnej do metioniny. Rośliny wykazujące odporność na wysokie stężenia kadmu tworzą różne związki białkowe, tzw. fitochelatyny, które wiążąc ten metal neutralizują jego fitotoksyczność.

Antagonistyczne interakcje między kadmem i pierwiastkami mają niekiedy istotny wpływ na zmniejszanie skutków jego toksyczności. Najwięcej uwagi poświęcono stosunkowi Cd/Zn, który polega na ograniczeniu pobierania lub szkodliwości kadmu przy podwyższonej zawartości cynku. Układ taki nie jest jednak regułą i w zależności od proporcji ilościowych opisywane są różne efekty. Interakcje z pozostałymi metalami ciężkimi, a przede wszystkim z Cu są często złożone i powiązane z anatanogistycznym wpływem niektórych pierwiastków podrzędnych, jak Ca, P, K, N i Al.

Zanieczyszczenie gleb kadmem jest istotnym zagrożeniem skażenia roślin. Na wszystkich glebach o podwyższonej jego zawartości rośliny wykazują znaczne wzbogacenie w ten metal.

5.1.5. Rtęć (Hg)

Sorpcja jonów rtęci jest najsilniejsza w środowisku o pH 7,5 – 8,0, w którym uwolnione jony HgOH^+ przechodzą w związek Hg(OH)_2 . Nie stwierdzono dotychczas dużej akumulacji rtęci w glebach, ponieważ pomimo jej sorpcji przez substancję organiczną i minerały ilaste, podlega ona stosunkowo łatwo wyługowaniu, a ponadto zredukowana do formy metalicznej szybko wyparowuje. Związki rtęci obniżają biologiczną aktywność gleb.

Rtęć nie podlega na ogół dużej koncentracji w roślinach i nie spełnia w nich żadnej określonej funkcji metabolicznej. Przy wielokrotnym wzroście stężenia rtęci w glebach pod wpływem nawożenia odpadami komunalnymi stwierdzono zaledwie około 1,5-krotne podniesienie się jej zawartości w roślinach uprawnych. Pobieranie rtęci przez rośliny jest uzależnione od formy jej występowania i dlatego nie zawsze obserwuje się wyraźny wzrost zawartości tego pierwiastka w roślinach. Tolerancja roślin wyższych na zwiększoną zawartość rtęci w środowisku jest zróżnicowana w zależności od związku tego metalu.

5.2. Ekologiczna charakterystyka zanieczyszczeń gazowych

5.2.1. Dytlenek siarki (SO_2) [6]

Dytlenek siarki uznano za substancję toksyczną i drażniącą wg załącznika I do Dyrektywy Komisji 91/325/UE z dnia 1 marca 1991 roku. Gaz ten jest szczególnie niebezpieczny dla dróg oddechowych i błon śluzowych, przez które wnika do organizmu.

Dytlenek siarki wykazuje szkodliwe działanie na rośliny. W pobliżu zakładów emitujących dytlenek siarki można zaobserwować zamieranie roślinności. Obecność kilku mg/m^3 powietrza powoduje już po kilku godzinach uszkodzenie liści, które wkrótce całkowicie obumierają. Stężeniem mogącym wywołać chemiczne uszkodzenie roślin jest średnio $0,5 \text{ mg/m}^3$ dytlenku siarki w okresie miesiąca, a w przypadku roślin bardziej wrażliwych – nawet stężenie $0,01 - 0,02 \text{ mg/m}^3$. Bardzo wrażliwe są: lucerna, jęczmień, owies, pszenica, szpinak, tytoń, sosna zwyczajna, bardziej odporne – winorośl, truskawka, gladiola, róża, sosna czarna.

Uwzględniając szkodliwe działanie SO_2 określono dopuszczalne zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego. Dopuszczalne stężenie 30 minutowe dla obszarów specjalnie chronionych wynosi $0,150 \text{ mg/m}^3$, stężenie 24 godzinne wynosi $0,075 \text{ mg/m}^3$, natomiast stężenie średnioroczne wynosi

0,011 mg/m³. Dla pozostałych obszarów te stężenia wynoszą odpowiednio: 0,440; 0,150 i 0,032 mg/m³ – stężenie średnioroczne.

5.2.2. Tritylenek siarki (SO₃) [7]

Ciekły tritylenek siarki jest bezbarwny, zasocjowany w potrójne cząsteczki, krzepnie w temperaturze 16,8°C w postaci przezroczystych kryształów. Stały tritylenek siarki występuje w czterech odmianach α , β , γ i δ , różniących się strukturą, temperaturą topnienia, prężnością par, aktywnością chemiczną, stopniem polimeryzacji i innymi właściwościami. Odmiany α i β są bardzo higroskopijne i już w zetknięciu z powietrzem reagują z zawartą w nim parą wodną tworząc mgłą kwasu siarkowego (białe dymy).

W wyniku szkodliwego oddziaływania SO₃ na środowisko zostało określone dopuszczalne zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego. Dopuszczalne stężenie 30 minutowe dla obszarów specjalnie chronionych wynosi 0,15 mg/m³, stężenie 24 godzinne wynosi 0,05 mg/m³, natomiast stężenie średnioroczne wynosi 0,0079 mg/m³. Dla obszarów chronionych te stężenia wynoszą odpowiednio: 0,3, 0,1 i 0,016 mg/m³ – stężenie średnioroczne.

5.2.3. Kwas siarkowy (VI) [8]

Kwas siarkowy jest kwasem mocnym, w roztworach wodnych całkowicie zdysocjowanym. Jest silnym środkiem utleniającym, zwłaszcza, gdy jest stężony i gorący, redukuje się wówczas do dwutlenku siarki.

Dopuszczalne stężenie aerozolu kwasu 30 minutowe dla obszarów specjalnie chronionych wynosi 0,100 mg/m³, stężenie 24 godzinne wynosi 0,050 mg/m³, natomiast stężenie średnioroczne wynosi 0,0007 mg/m³. Dla pozostałych obszarów stężenia te wynoszą odpowiednio: 0,200, 0,100 i 0,016 mg/m³ – stężenie średnioroczne.

6. Wnioski

1. Optymalizacja procesów pozwala uzyskiwać wysoką, bliską teoretycznej sprawność wszystkich urządzeń technologicznych.
2. Optymalizacja pozwala maksymalnie wykorzystać możliwości kinetyczne aparatu kontaktowego, co pozwala uzyskiwać wydajność zbliżoną do równowagowej.
3. Optymalizacja daje gwarancje bardzo niskiej emisji związków siarki.

4. Optymalizacja pozwala prowadzić proces autotermicznie przy wystarczających rezerwach cieplnych na podgrzanie gazu procesowego i gazu kierowanego na 2° kontaktowania.
5. Optymalizacja pozwala opracować zabiegi agrotechniczne poprawiające stan środowiska i zwiększające bezpieczeństwo upraw rolniczych.

Literatura

1. Grzesiak P. (2013) Optymalizacja procesów techniką wpływającą na poprawę stanu środowiska (11-60). W Środowisko i Przemysł. Tom 4. (Schroeder G. Grzesiak P. Red.), Cursiva Poznań, 284 ss., ISBN 978-83-62108-28-2
2. Grzesiak P., Hłyń T. Ekspertyza parametrów procesowych węzła konwersji i susząco-absorpcyjnego instalacji kwasu siarkowego Wydziału P-6. Sprawozdanie EOS IOR/224/2014
3. Grzesiak P., Schroeder G. (1999) Kwas siarkowy(VI). Technologia, ekologia, analityka. Uniwersytet Adama Mickiewicza, Poznań 402 ss. ISBN 83-904685-6-5
4. Grzesiak J., Grzesiak P., Rosada J. Charakterystyka pierwiastków emitowanych do atmosfery w procesie produkcji miedzi. (59-96). W *Chemiczne aspekty badań środowiskowych* (Schroeder G. Red.) Tom 1. Uniwersytet im. Adama Mickiewicza Wydział Chemii, Poznań 2003. ISBN-83-919644-0-X
5. Grzesiak J. (2007) Charakterystyka ekologiczna niektórych depozytów powstających w procesie produkcji kwasu siarkowego (55-77). W Kompleksowe zagospodarowanie odpadów szkodliwych odpadów katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO₂. Tom 1. Charakterystyka procesów, katalizatorów i uwarunkowań w produkcji kwasu siarkowego. (Trypuć M., Mazurek K., Grzesiak P. Red.) IOR Poznań, UMK Toruń ISBN 978-83-89867-18-6
6. Karty charakterystyk substancji niebezpiecznych. Dwutlenek siarki. Nr rejestracyjny karty 0042. Centralny Instytut Ochrony Pracy. Warszawa 1993
7. Niebezpieczne materiały chemiczne – charakterystyka, zagrożenie, ratownictwo. Trójtlenek siarki. Rejestr IPO nr 126. Nr rejestracyjny karty 1829. Warszawa 1977

8. Karty charakterystyk substancji niebezpiecznych. Kwas siarkowy. Nr rejestracyjny karty 0024. Centralny Instytut Ochrony Pracy. Warszawa 1993



ISBN 978-83-62108-42-8