

# **Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce**

## **Nauki techniczne i inżynieryjne**

Część I



[www.mlodzinaukowcy.com](http://www.mlodzinaukowcy.com)

Poznań 2020

**Redakcja naukowa**

dr Jędrzej Nyćkowiak

dr hab. Jacek Leśny, prof. UPWR

**Wydawca**

Młodzi Naukowcy

[www.mlodzinaukowcy.com](http://www.mlodzinaukowcy.com)

[wydawnictwo@mlodzinaukowcy.com](mailto:wydawnictwo@mlodzinaukowcy.com)

**ISBN (całość 978-83-66392-51-9)**

**ISBN (wydanie online 978-83-66392-89-2)**

**ISBN (wydanie drukowane 978-83-66392-90-8)**

Ilość znaków w książce: 302 tys.

Ilość arkuszy wydawniczych: 7.6

Data wydania: czerwiec 2020

Niniejsza pozycja jest monografią naukową. Jej rozdziały zostały wydrukowane zgodnie z przesłanymi tekstami po ich zaakceptowaniu przez recenzentów. Odpowiedzialność za zgodne z prawem wykorzystanie użytych materiałów ponoszą autorzy poszczególnych rozdziałów.

## Spis treści

<b>1. Tlenek tytanu (IV) w akcji – przegląd właściwości, metod otrzymywania i zastosowań</b>	<b>7</b>
<i>Błaszkiwicz Paulina</i>	
<b>2. Procesy samoorganizacji nanomateriałów</b>	<b>15</b>
<i>Błaszkiwicz Paulina</i>	
<b>3. Numerical analysis of motorcycle's subframe</b>	<b>21</b>
<i>Szymon Duda, Paweł Stabla</i>	
<b>4. Comparison of the CFRP's elasticity coefficients for sample made by vacuum forming and vacuum infusion.</b>	<b>31</b>
<i>Szymon Duda, Paweł Zielonka, Paweł Stabla</i>	
<b>5. Stabilizacja odpadów z przemysłu mięsnego odczynnikiem Fentona</b>	<b>39</b>
<i>Anna Janda</i>	
<b>6. Przegląd materiałów roślinnych stosowanych w biogazowniach rolniczych</b>	<b>47</b>
<i>Kupryaniuk Karol, Oniszczyk Tomasz, Combrzyński Maciej, Lisiecka Katarzyna, Rodzeń Anna</i>	
<b>7. Ekstruzja biomasy i bioodpadów: dobry sposób na przygotowanie i sanitację substratów do produkcji biogazu</b>	<b>53</b>
<i>Karol Kupryaniuk, Tomasz Oniszczyk, Katarzyna Lisiecka, Maciej Combrzyński</i>	
<b>8. Sztuczna inteligencja wokół nas</b>	<b>59</b>
<i>Małgorzata Myszona, Dawid Karpiński</i>	
<b>9. Rodzaje materiałów typu laminat metalowo-włóknisty oraz ich aplikacje</b>	<b>65</b>
<i>Smolnicki Michał</i>	
<b>10. Modelowanie delaminacji w laminatach metalowo-włóknistych z wykorzystaniem rozszerzonej metody elementów skończonych</b>	<b>73</b>
<i>Smolnicki Michał</i>	
<b>11. Filament winding technology in composite pressure vessels</b>	<b>81</b>
<i>Paweł Stabla</i>	
<b>12. Analiza składu ilościowo-jakościowego zużytych ogniw Li-ion</b>	<b>89</b>
<i>Urbańska Weronika, Sobianowska-Turek Agnieszka</i>	



## Przedmowa

Szanowni Państwo, wydawnictwo „Młodzi Naukowcy” oddaje do rąk czytelnika monografię dotyczącą nauk technicznych i inżynierskich. W prezentowanej monografii poruszane są głównie zagadnienia związane ze stosowaniem różnego rodzaju materiałów i ich właściwości w kontekście wykorzystania w produkcji przemysłowej, ponadto analizowano problemy zastosowania różnego typu wsadów w biogazowniach rolniczych, dwa rozdziały dotyczą nanomateriałów oraz po jednym rozdziale poświęcono sztucznej inteligencji i ogniom Li-ion.

W przeszłości do produkcji przemysłowej różnego typu elementów wykorzystywano głównie metale, drewno oraz ceramikę. Obecnie niezwykle szeroka gama potrzeb wytwórców jak i możliwości produkcyjne przemysłu chemicznego powoduje, że ustawicznie poszukiwane są materiały o nowych coraz lepszych właściwościach, lżejsze, wytrzymalsze, często biodegradowalne lub po prostu tańsze. Do tego typu materiałów należą kompozyty i laminaty, przy czym nie jest istotny tylko skład danego materiału ale także sposób jego produkcji, układ włókien itp. Istotnym elementem projektowania przedmiotów jest matematyczne modelowanie ich wytrzymałości zanim powstaną pierwsze prototypy. Jest to tańsze i szybsze oraz pozwala wyeliminować wiele potencjalnych błędów. W jednym z rozdziałów analizowano numeryczne modelowanie wytrzymałości ramy motocykla wykonanej z laminatów z włókna węglowego. Osiągnięto sztywność zbliżoną do ramy z aluminium przy pięciokrotnie niższej masie.

Kolejne rozdziały dotyczą odnawialnych źródeł energii, a w szczególności różnego typu wsadów do biogazowni rolniczych. Z uwagi na różnorodność stosowanych wsadów, zarówno roślinnych jak i pochodzenia zwierzęcego niezwykle istotne jest ich odpowiednie przygotowanie. Często wsadem są odpady, w szczególności odpady zwierzęce, które zanim trafią do biogazowni zaliczane są do odpadów niebezpiecznych i wymagają odpowiedniego przechowywania. Jedną z metod jest ich stabilizacja odczynnikiem Fentona i tą technologie analizowano w jednym z rozdziałów.

Jeden z rozdziałów dotyczy sztucznej inteligencji, można spotkać ją w motoryzacji, inteligentnych domach, fabrykach. Jednak czasami trudno ją dostrzec i ocenić jej wpływ na nasze codzienne życie, tym bardziej, że trudno w potoczny sposób zdefiniować czym jest. Bardzo ogólnie można powiedzieć, że są to różnego typu procedury, które potrafią się uczyć, czyli na podstawie zebranych informacji w trakcie swojej pracy mogą tą pracę modyfikować. Wnioski zawarte w rozdziale mówią, że sztuczna inteligencja rozwija się bardzo szybko i ma znaczący wpływ na gospodarkę oraz społeczeństwo.

Kolejny rozdział dotyczy problemów jakie stwarzają zużyte baterie. Powszechnie użytkowane sprzęty elektryczne i elektroniczne zasilane są głównie bateriami litowo-jonowymi (Li-ion), których żywotność jest ograniczona i po zakończeniu pracy stają się odpadem. System przetwarzania odpadów baterii polega w skrócie na szeregu czynności separacyjnych i fragmentacyjnych. W efekcie otrzymywane są trzy frakcje materiałowe – ferromagnetyczna, diamagnetyczna i najcenniejsza, bogata w różnorodne metale (m.in. Co i Li), frakcja paramagnetyczna to tzw. proszek baterijny złożony z metali, których odzyskiwanie jest korzystne technologicznie, jak i ekonomicznie co podkreślają autorzy pracy.

Powyżej przedstawiłem tylko wybrane zagadnienia poruszane w monografii z zakresu nauk technicznych i inżynierskich. Czytelnikom życzę wielu przemysłów związanych z tematyką zaprezentowanych prac badawczych. Ja uważam, że doktoranci i młodzi badacze z pasją i bardzo profesjonalnie podchodzą do swojej pracy, a doświadczenie jakie nabierają publikując prace w monografiach wydawnictwa Młodzi Naukowcy, pozwoli im udoskonalać swój warsztat pracy.

dr hab. Jacek Leśny  
prof. UPWR



## **1. Tlenek tytanu (IV) w akcji – przegląd właściwości, metod otrzymywania i zastosowań**

Titanium dioxide in action - a review of properties, methods of fabrication and application

Błaszkiwicz Paulina

Instytut Fizyki, Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska

Opiekun naukowy: prof. dr hab. Alina Dudkowiak

Błaszkiwicz Paulina: paulina.r.blaszkiewicz@doctorate.put.poznan.pl

Słowa Kluczowe: nanotechnologia, nanocząstki, fotokataliza, funkcjonalizacja

### **Streszczenie**

Ditlenek tytanu jest najstarszym produkowanym nanomateriałem i drugim co do skali produkcji na świecie. Ponad połowa produkowanych nanocząstek ditlenku tytanu znajduje zastosowanie w produkcji kosmetyków. Ich duży udział obserwowany jest również w produkcji farb i powłok ochronnych. Ze względu na specyficzne właściwości fizyczne i chemiczne nanocząstek ditlenku tytanu, takie jak aktywność fotokatalityczna, hydrofilowość czy silna absorpcja promieniowania UV, jest on najczęściej wykorzystywany w różnych sektorach przemysłu, takich jak chemiczny, kosmetyczny czy farmaceutyczny. Choć większość cech jest taka sama bez względu na rozmiar, to ditlenek w skali nanometrowej ma kilka dodatkowych cech, których w skali mikro nie wykazuje.

Niniejszy artykuł stanowi przegląd po podstawowych wiadomościach dotyczących właściwości, metod otrzymywania i zastosowań ditlenku tytanu.

### **1. Wstęp**

Półprzewodnikowe nanocząstki ditlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) są jednym z ważniejszych i obiecujących fotokatalizatorów stosowanych w fotokatalizie (Croitoru i in. 2020). Wyróżniają się szczególnymi właściwościami optycznymi i elektronicznymi. Istnieje wiele metod otrzymywanie  $\text{TiO}_2$  np. procesy zol-żel, chemiczne osadzanie z fazy gazowej, czy też metody hydrotermalne. Fotokataliza z udziałem  $\text{TiO}_2$  charakteryzuje się dużą stabilnością, nietoksycznością, biokompatybilnością.  $\text{TiO}_2$  może występować w trzech różnych formach: anataz, rutil, brukit. Po podgrzaniu anataz i brukit przekształcają się do rutilu, który jest stabilny w każdej temperaturze. Szybki rozwój nanotechnologii powoduje, że fotokatalizatory z  $\text{TiO}_2$  wykazują szeroką aktywność fotodegradacji zanieczyszczeń wodnych. Uważa się, że fotokataliza wkrótce zostanie uznana za jeden z najskuteczniejszych sposobów radzenia sobie z różnego rodzaju ściekami, ponieważ zanieczyszczenia organiczne można całkowicie zdegradować w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia.  $\text{TiO}_2$  jest zdolny do rozkładu takich substancji jak herbicydy, kwasy karboksylowe oraz alkohole do dwutlenku węgla, wody i prostych minerałów. Najważniejsze obszary komercyjnego zastosowania  $\text{TiO}_2$  to przemysł farb i lakierów, tworzyw sztucznych i włókien syntetycznych (Wu i in. 2016). Jego zastosowanie poprawia właściwości ochronne materiałów przed niekorzystnym wpływem promieniowania UV. Z kolei w pastach do zębów pełni rolę czynnika wybielającego. Znajduje również zastosowanie w produktach farmaceutycznych, suplementach diety, polewach cukierniczych, a nawet owocach kandyzowanych. Istnieje silna zależność między właściwościami materiału, a jego rozmiarem.  $\text{TiO}_2$  w formie nanometrowej posiada inne właściwości niż  $\text{TiO}_2$  w skali mikrometrowej. Dzieje się tak ze względu na obecność dużej liczby atomów znajdujących się na powierzchni. Nanometryczny  $\text{TiO}_2$  charakteryzuje się 25-cio krotnie większą powierzchnią właściwą w stosunku do odpowiednika w skali mikro.

### **2. Właściwości ditlenku tytanu**

Rutil jest najtrwalszą odmianą  $\text{TiO}_2$ . Przejście fazowe anatazu w rutil zachodzi w temperaturze ok. 600 °C, jednak ze względu na warunki takie jak np. pH, ciśnienie, czy domieszki

innych jonów, temperatura przejścia może być inna. Podczas procesu krystalizacji anatazu możemy zaobserwować tworzenie się defektów strukturalnych. Proces nukleacji determinuje szybkość przemiany anatazu w rutil. W przypadku, gdy oprócz anatazu występują pewne ilości brukitu przejście fazowe jest szybsze.  $\text{TiO}_2$  otrzymany metodą zol-żel ma charakter amorficzny (Akira i in. 2000).  $\text{TiO}_2$  w czystej postaci jest półprzewodnikiem typu *n*. Różnica energii między pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa wynosi około 3 eV. Z kolei wielkość przerwy wzbronionej dla poszczególnych odmian polimorficznych różni się. Pasma przewodnictwa pochodzą głównie od orbitali 3d tytanu.  $\text{TiO}_2$  posiada bardzo wysoki współczynnik załamania światła, który wynosi 3,8 dla rutilu i 2,5-3 dla anatazu. Wysoki współczynnik załamania światła, a także duża odporność chemiczna powoduje, że posiada bardzo dobre właściwości chemiczne.  $\text{TiO}_2$  posiada także doskonałe właściwości katalityczne. Proces fotowzbudzenia  $\text{TiO}_2$  w wyniku jego naświetlania promieniowaniem słonecznym powoduje wybijanie elektronów, które są w kontakcie z cząsteczkami tlenu, tworząc cząsteczki anionorodnika ponadtlenkowego. Dodatnio naładowana powierzchnia fotokatalityczna pozyskuje elektrony z wody zawartej w powietrzu, przez co tworzą się rodniki hydroksylowe. Proces ten stosuje się do rozkładu zanieczyszczeń organicznych, ponieważ reaktywne formy tlenu utleniają je do wody i dwutlenku węgla (Kosmala i in. 2016).

### 3. Metody otrzymywania ditlenku tytanu

#### 3.1 Metody osadzania z fazy gazowej

W tych metodach badane materiały są w stanie gazowym, a następnie kondensowane z wytworzeniem materiału w fazie stałej. Proces ten prowadzi się w komorze próżniowej i określany jest jako fizyczne osadzanie z fazy gazowej, natomiast jeśli zachodzi reakcja chemiczna jest to chemiczne osadzanie z fazy gazowej. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej obejmuje elektrostatyczną hydrolizę rozpyłową, pirolizę płomienia dyfuzyjnego, pirolizę termiczną plazmy, pirolizę natryskową ultradźwiękową, pirolizę indukowaną laserowo oraz hydrolizę wspomaganą ultradźwiękami (Mauchauffé i in. 2019).

#### 3.2 Metody utleniania

Metody te obejmują utlenianie metalicznego tytanu wykorzystując utleniacze lub proces anodowania. Utlenianie metalicznego tytanu z wykorzystaniem nadtlenu wodoru powoduje tworzenie nanocząstek  $\text{TiO}_2$ . Innym sposobem jest wykorzystanie acetonu, tlenu oraz mieszanki tlenu i argonu w procesach utleniania metalicznego tytanu. Aceton jest źródłem tlenu oraz powoduje tworzenie się nanocząstek o gęstym upakowaniu. W przypadku stosowaniu tlenu lub mieszanki tlenu z argonem można kontrolować morfologię wytworzonych nanocząstek (Croitoru i in. 2020; Li i in. 2015).

#### 3.3 Metody sonochemiczne i mikrofalowe

Metodę sonochemiczną stosuje się do wytwarzania fotoaktywnych nanocząstek w procesie hydrolizy tetraizopropanolanu tytanu w wodzie lub etanolu z wykorzystaniem promieniowania ultradźwiękowego. W metodach z wykorzystaniem mikrofal stosuje się fale elektromagnetyczne o częstotliwościach od 0,3 do 300 GHz i długościach fali od 1 mm do 1 m. Proces ogrzewania mikrofalowego obejmuje dwa mechanizmy: polaryzację dipolarną i przewodnictwo jonowe. Materiały, które zawierają ładunki elektryczne np. cząsteczki polarne lub jony przewodzące są ogrzewane przez mikrofały. Ciepło jest wytwarzane przez rotacje, tarcie oraz zderzenie cząsteczek polarnych przez szybką orientację w zmieniającym się polu elektromagnetycznym. Jeśli jony poruszają się w roztworze i zmieniają kierunek w zależności od orientacji pola elektrycznego powodują lokalny wzrost temperatury w wyniku tarcia i zderzenia. Ogrzewanie mikrofalowe charakteryzuje się krótszym czasem reakcji, wysoką selektywnością, szybkością i wydajnością w porównaniu z tradycyjnymi metodami ogrzewania. Wyróżnia się dwa rodzaje ogrzewania mikrofalowego: pulsacyjne i ciągłe. Zwiększenie szybkości reakcji można osiągnąć stosując modele mechanizmu indukowanego mikrofalowo. Pierwszy mechanizm zakłada, że reakcja indukowana



mikrofalami nie zmienia kinetyki i mechanizmu reakcji chemicznej z uwzględnieniem efektów termicznych. Drugi mechanizm zakłada, że reakcje chemiczne są wspomagane zarówno efektami termicznymi jak i nietermicznymi. Efekty nietermiczne polegają na bezpośrednim oddziaływaniu cząsteczek z mikrofalami w środowisku reakcyjnym. Promieniowanie mikrofalowe z powodzeniem stosuje się do otrzymywania nanocząstek  $\text{TiO}_2$  o precyzyjnie kontrolowanej morfologii i dużej odtwarzalności. Dodatkowo nanocząstki można przygotować w znacznie krótszym czasie w porównaniu do tradycyjnych metod (Yao i in. 2020).

### 3.4 Metody solwo/hydrotermiczne

Istnieją dwa procesy otrzymywania  $\text{TiO}_2$ , które są bardzo podobne: metoda solwotermiczna i metoda hydrotermalna. Metoda hydrotermalna to proces krystalizacji substancji w wysokiej temperaturze i ciśnieniu z wykorzystaniem wodnego roztworu materiału. Jest to synteza kryształów lub wzrost kryształów z substancji nierozpuszczalnych w temperaturze do  $100\text{ }^\circ\text{C}$  i ciśnieniu atmosferycznym. Reakcja prowadzona jest w autoklawach w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu. Z kolei metoda solwotermiczna wykorzystuje bezwodny rozpuszczalnik, co pozwala znacznie zwiększyć temperaturę wrzenia. Metodę solwotermiczną wykorzystuje się do otrzymywania nanocząstek  $\text{TiO}_2$  bez użycia środków powierzchniowo czynnych. Zaletą stosowania metody hydrotermalnej jest uzyskanie pożądanej morfologii nanocząstek z polepszeniem ich właściwości. Jednak wadą tych metod jest długi czas syntezy, stężone  $\text{NaOH}$  powodujące zanieczyszczenia, duży koszt aparatury oraz brak możliwości kontrolowania procesu wzrostu kryształów. Metoda solwotermiczna umożliwia bardziej precyzyjną kontrolę zarówno wielkości jak i wzrostu kryształów nanocząstek niż metoda hydrotermalna. Można to osiągnąć wykorzystując odpowiednie rozpuszczalniki, środki powierzchniowo czynne, prekursor tytanu oraz temperaturę i czas reakcji (Santhi i in. 2020).

### 3.5 Metody zol-żel

Procesy zol-żel to techniki chemii mokrej, najczęściej stosowanej w inżynierii materiałowej. Określane są jako konwersja roztworu prekursora do nieorganicznego ciała stałego w reakcjach polimeryzacji z udziałem wody. Hydroliza tworzy zol, który jest zawiesiną cząstek koloidalnych w cieczy, a proces kondensacji prowadzi do powstania żelu. Rozmiar i kształt nanocząstek są łatwe do kontrolowania przy pomocy metody zol-żel. Proces ten jest szczególnie ważny w otrzymywaniu nieorganicznych i organiczno-nieorganicznych nanomateriałów hybrydowych, ze względu na stosowanie niskich temperatur. Proces zol-żel jest doskonałą metodą do otrzymywania drobnych, jednolitych proszków o kontrolowanym rozmiarze. Metodę tę wykorzystuje się do kształtowania powstałego materiału w takie formy jak włókno, folia czy monodispersyjny proszek. Parametry wpływające na wielkość oraz właściwości otrzymywanych nanocząstek  $\text{TiO}_2$  to pH, typ i stężenie katalizatora, stosunek moli wody/prekursor, temperatura reakcji, rodzaj rozpuszczalnika, stężenie i rodzaj prekursora. Rozmiar nanocząstek zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia prekursora. Wzrost stężenia prekursora powoduje zwiększanie stopnia krystaliczności anatazu i przyspiesza transformację z anatazu do rutyłu (Muthee i in. 2020).

### 3.6 Metody z wykorzystaniem wzorca

Synteza z wykorzystaniem wzorca jest łatwym, opłacalnym oraz uniwersalnym podejściem do otrzymywania nanostruktur. Nanoporowate materiały są wykorzystywane jako szablony, struktury jednowymiarowe można zintegrować zapisując materiał w formacie nanokanałów. Istnieją dwa podejścia syntez z wykorzystaniem wzorca, można stosować ujemne lub dodatnie szablony, które następnie są rozpuszczane w celu uzyskania nanocząstek. Jeśli materiał jest powlekany na wewnętrznych ściankach jest to synteza z wykorzystaniem szablonu ujemnego. Jeśli materiał jest powlekany na zewnętrznych ściankach szablonu jest to synteza z wykorzystaniem szablonu dodatniego. Zaletą syntez z wykorzystaniem wzorców jest kontrola wymiarów nanocząstek oraz wielkości porów. Wadą tej techniki jest to, że morfologia nanocząstek może zostać zniszczona podczas produkcji w wyniku polerowania mechanicznego (Herregods i in. 2019; Zhao i in. 2016).

### 3.7 Anodowanie elektrochemiczne

Elektroanodowanie jest procesem elektrolitycznym wykorzystywanym do wzrostu warstwy tlenku na powierzchni metalu. Anodowanie zmienia powierzchnię i strukturę krystaliczną metalu blisko powierzchni. Anodowanie zwiększa odporność na korozję oraz poprawia przyczepność podkładów i klejów. Nanoporowate struktury o wysokim stopniu uporządkowania można uzyskać przez różne warunki anodowania takie jak skład i stężenie elektrolitów, temperatura, napięcie. Gęsta i jednorodna warstwa anodowanego tlenku hamuje przewodnictwo jonowe, przez co skutecznie chroni metal przed korozją. Dodatkowo warstwa tlenkowa poprawia właściwości powierzchni metalu. Zaletą tej metody jest stosowanie prostych i tanich procesów chemicznych i elektrochemicznych (Pardon i in. 2016).

## 4. Nanocząstki złota funkcjonalizowane ditlenkiem tytanu

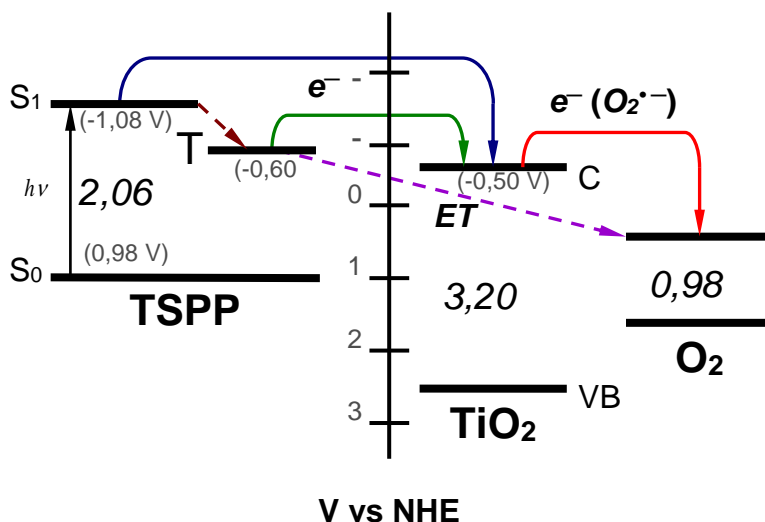
TiO<sub>2</sub> można wykorzystać do pokrycia nanocząstek metalicznych w celu poprawy wydajności konwersji energii wzbudzenia na ciepło (Fang i in. 2014; Zhao i in. 2016). Wykorzystując fakt, że same nanocząstki metaliczne są zdolne do generowania ciepła, to dzięki wytworzonej warstwie TiO<sub>2</sub> na powierzchni nanocząstek, istnieje możliwość wydajniejszego generowania ciepła (He i in. 2018). Nanocząstki metaliczne, a w szczególności nanocząstki złota mogą znaleźć zastosowanie w terapii fototermicznej (Iancu 2013; Zhang i in. 2019). Jest to metoda nieinwazyjna, w której wykorzystuje się nanocząstki o różnym kształcie i właściwościach, w zależności od rodzaju nowotworu. W przeciwieństwie do terapii fotodynamicznej nie wymaga ona obecności tlenu. Energia promieniowania elektromagnetycznego absorbowanego przez nanocząstki znajdujące się w tkankach patologicznych zamieniana jest w ciepło. Powoduje to lokalny wzrost temperatury i denaturację białka w uczulonych tkankach, co prowadzi do śmierci komórek. Dodatkowo pokrycie powierzchni nanocząstek półprzewodnikiem TiO<sub>2</sub> wzmocni efekt zamiany energii na ciepło. Nanocząstki metaliczne silnie absorbują światło także z zakresu widzialnego, co umożliwia stosowanie ich jako materiały kontrastowe w terapii fototermicznej. Wykorzystując zjawisko plazmonowego rezonansu powierzchniowego w nanocząstkach złota, odpowiadającego za ich właściwości optyczne, a dodatkowo silnie porowatą powierzchnię TiO<sub>2</sub> istnieje możliwość stworzenia bimodalnego systemu dostarczania leków (Agrawal i in. 2018; He i in. 2018). Z tych powodów powstały różne strategie rozwoju takich systemów. Należy do nich m.in. osadzanie fotouczulacza na nośnikach np. nanocząstkach, czyli strukturach krystalicznych o wymiarach poniżej 100 nm. W celu zwiększenia stopnia powinowactwa do określonych struktur komórki, nanocząstki są funkcjonalizowane np. polimerami o różnej długości łańcucha z aminową czy tiolową grupą funkcyjną lub tlenkami nieorganicznymi np. TiO<sub>2</sub> lub SiO<sub>2</sub>. Funkcjonalizacja nanocząstek złota TiO<sub>2</sub> jest doskonałym rozwiązaniem nie tylko dla określenia efektów fototermicznych, ale także dla potencjalnych zastosowań w terapii fotodynamicznej jako nowy układ hybrydowy połączony z fotouczulaczem i zdolny do wydajnego generowania tlenu singletowego (Çeşmeli i in. 2019; Lee i in. 2018). Dotychczasowe badania przeprowadzone w naszym laboratorium (Olejarz i in. 2010) pokazały, że dla porfiryny kowalencyjnie połączonej z TiO<sub>2</sub> możliwe jest zarówno generowanie tlenu singletowego w wyniku trypletowego przekazania energii pomiędzy barwnikiem i tlenem molekularnym oraz generowanie anionorodnika ponadtlenkowego spowodowane przekazaniem elektronu ze stanów trypletowych lub trypletowych barwnika do pasma przewodnictwa (Rys. 1).

Wyniki pokazały, że obecność półprzewodnika znacząco modyfikowała właściwości fototoksyczne barwnika. Można zakładać, że w obecności sfunkcjonalizowanych TiO<sub>2</sub> nanocząstek metalicznych procesy prowadzące do obsadzenia stanu trypletowego i generowania reaktywnych form tlenu będą przebiegały w inny sposób.

## 5. Zastosowanie ditlenku tytanu

TiO<sub>2</sub> ze względu na biokompatybilność oraz właściwości fotokatalityczne znajduje zastosowanie w różnych obszarach medycyny i stomatologii. Wykorzystuje się go do odkażania narzędzi chirurgicznych, cewników i powierzchni, ze względu na właściwości antybakteryjne. Występuje również w składzie biokompozytów. Nanocząstki TiO<sub>2</sub> są testowane również w terapiach

antynowotworowych ze względu na fakt, że  $\text{TiO}_2$  pod wpływem promieniowania UV lub ultradźwiękowego niszczy komórki nowotworowe. Trwają badania nad zastosowaniem go do leczenia trądziku młodzieńczego, atopowego zapalenia skóry, może być również wykorzystany do rekonstrukcji tkanek twarzy. Badania kliniczne dowiodły, że stosowanie implantów stomatologicznych pokrytych  $\text{TiO}_2$  powoduje szybszy wzrost tkanki kostnej, zapobiega infekcjom, przyspiesza gojenie ran. Zastosowanie go przy produkcji materiałów stomatologicznych powoduje wzrost współczynnika elastyczności, twardości, siły wiązania, homogenności oraz opalizacji (Kosmala i in. 2016; Liu i in. 2013).



**Rys. 1.** Możliwy mechanizm fotocuczulania heterokompleksu barwnikowo-półprzewodnikowego w obecności tlenu molekularnego.  $S_0$ ,  $S_1$  – podstawowy i pierwszy wzbudzony stan singletowy molekuly barwnika,  $T_1$  – pierwszy wzbudzony stan trypletowy molekuly barwnika, VB, CB – odpowiednio, granica pasma walencyjnego i przewodnictwa półprzewodnika,  $^3\Sigma_g^-$ ,  $^1\Delta_g$  – podstawowy stan trypletowy i pierwszy wzbudzony stan singletowy molekuly tlenu, ET – proces przekazania energii (Jurzyk 2012; Olejarsz i in. 2010)

$\text{TiO}_2$  jest substancją powszechnie stosowaną w produktach żywnościowych, kosmetykach i środkach higieny osobistej. Do takich produktów zalicza się kremy z filtrem, pudry, podkłady, kremy nawilżające, mleczka, cienie do powiek, pasty do zębów, szampony, dezodoranty i kremy przeciwsłoneczne. Pełni on funkcje filtra UV oraz środka zagęszczającego. Jest obojętny chemicznie, charakteryzuje się dużą trwałością, słabą rozpuszczalnością w wodzie, dobrą rozpuszczalnością w olejach, a także może rozjaśniać inne pigmenty.  $\text{TiO}_2$  jest powszechnie stosowany jako dodatek do żywności. Największą zawartość możemy spotkać w słodyczach, gumach do żucia, polewie lukrowej. Można go znaleźć w różnych suplementach diety. Ponadto nie wykazuje on dużej toksyczności w stosunku do organizmów żywych. Wzrost zainteresowania  $\text{TiO}_2$  zmusza środowisko naukowe do zwrócenia szczególnej uwagi na kwestie bezpieczeństwa oraz możliwe działanie niepożądane (Kosmala i in. 2016).

## 6. Podsumowanie

W tym krótkim przeglądzie zostały podsumowane ważniejsze właściwości ditlenku tytanu, sposoby otrzymywania oraz możliwe zastosowanie. Modyfikacje nanocząstek przyczyniły się do odkrycia nowych właściwości, co skutkuje nowymi aplikacjami. Rozwój nowych metod syntezy, a także ich modyfikacji powodują wzrost potencjału badawczego. Biorąc pod uwagę, że nanocząstki o nowych właściwościach mogą być bardziej wydajne należy ocenić ich toksyczność. Korzyści

wynikające z zastosowania ditlenku tytanu w różnych dziedzinach życia są niepodważalne, jednak stwarza to konieczność określenia norm bezpieczeństwa postępowania z ditlenkiem tytanu.

## 7. Literatura

- Agrawal A, Cho SH, Zandi O, Ghosh S, Johns RW, Milliron DJ (2018) Localized Surface Plasmon Resonance in Semiconductor Nanocrystals. *Chemical Reviews* 118(6): 3121–3207.
- Akira F, Tata NR (2000) Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C* 1: 1–21.
- Çeşmeli S, Biray Avci C (2019) Application of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles in cancer therapies. *Journal of Drug Targeting* 27(7): 762–766.
- Croitoru C, Roata IC, Pascu A, Stanciu EM, Hulka I, Stoian G, Lupu N (2020) Photocatalytic surfaces obtained through one-step thermal spraying of titanium. *Applied Surface Science* 504 (September 2019): 144173.
- Fang C, Jia H, Chang S, Ruan Q, Wang P, Chen T, Wang J (2014) (Gold core)/(titania shell) nanostructures for plasmon-enhanced photon harvesting and generation of reactive oxygen species. *Energy & Environmental Science* 7: 3431–3438.
- He L, Mao C, Brasino M, Harguindey A, Park W, Goodwin AP, Cha JN (2018) TiO<sub>2</sub>-Capped Gold Nanorods for Plasmon-Enhanced Production of Reactive Oxygen Species and Photothermal Delivery of Chemotherapeutic Agents. *ACS Applied Materials and Interfaces* 10(33): 27965–27971.
- Herregods SJF, Wyns K, Buekenhoudt A, Meynen V (2019) The Use of Different Templates for the Synthesis of Reproducible Mesoporous Titania Thin Films and Small Pore Ultrafiltration Membranes. *Advanced Engineering Materials* 21(11): 1–12.
- Iancu C (2013) Photothermal Therapy of Human Cancers ( PTT ) Using Gold Nanoparticles. *Biotechnology, Molecular Biology and Nanomedicine* 1(1): 53–60.
- Jurzyk B (2012) Spectroscopic investigations of electronic states of photoactive porphyrin complexes. Poznan University of Technology, PhD Thesis.
- Kosmala K, Szymańska R (2016) Nanocząstki tlenku tytanu (IV). Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie. *KOSMOS Problemy Nauk Biologicznych* 2(311): 235–245.
- Lee J, Lee YH, Jeong CB, Choi JS, Chang KS, Yoon M (2018) Gold nanorods-conjugated TiO<sub>2</sub> nanoclusters for the synergistic combination of phototherapeutic treatments of cancer cells. *Journal of Nanobiotechnology* 16(1): 1–12.
- Li A, Zhang P, Chang X, Cai W, Wang T, Gong J (2015) Gold nanorod@TiO<sub>2</sub> yolk-shell nanostructures for visible-light-driven photocatalytic oxidation of benzyl alcohol. *Small* 1892–1899.
- Liu L, Ouyang S, Ye J (2013) Gold-nanorod-photosensitized titanium dioxide with wide-range visible-light harvesting based on localized surface plasmon resonance. *Angewandte Chemie - International Edition* 52(26): 6689–6693.
- Mauchauffé R, Kang S, Kim J, Kim JH, Moon SY (2019) Spectroscopic study of an atmospheric pressure plasma generated for the deposition of titanium dioxide thin films. *Current Applied Physics* 19(11): 1296–1304.
- Muthee DK, Dejene BF (2020) The effect of tetra isopropyl orthotitanate (TIP) concentration on structural, and luminescence properties of titanium dioxide nanoparticles prepared by sol-gel method. *Materials Science in Semiconductor Processing* 106(July 2019): 104783.
- Olejarz B, Bursa B, Szyperka I, Ion RM, Dudkowiak A (2010) Spectral properties and deactivation processes of anionic porphyrin coupled with TiO<sub>2</sub> nanostructure. *International Journal of Thermophysics* 31(1): 163–171.
- Pardon Nyamukamba OO, Pardon Nyamukamba OO, Henry Mungondori RT and, Henry Mungondori RT and, Zinya S (2016) Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review. *Intech* 1: 1–13.
- Santhi K, Navaneethan M, Harish S, Ponnusamy S, Muthamizhchelvan C (2020) Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanorods by hydrothermal method with different pH conditions and their photocatalytic activity. *Applied Surface Science* 500(August 2019): 144058.

- Wu B, Liu D, Mubeen S, Chuong TT, Moskovits M, Stucky GD (2016) Anisotropic growth of TiO<sub>2</sub> onto gold nanorods for plasmon- enhanced hydrogen production from water reduction. *Journal of the American Chemical Society* 138(4): 1114–1117.
- Yao HL, Yang C, Yang Q, Chen QY (2020) Structure, mechanical and bioactive properties of nanostructured hydroxyapatite/titania composites prepared by microwave sintering. *Materials Chemistry and Physics* 241(August 2019): 122340.
- Zhang W, Gu J, Li K, Zheng X (2019) A hydrogenated black TiO<sub>2</sub> coating with excellent effects for photothermal therapy of bone tumor and bone regeneration. *Materials Science and Engineering C* 102(April): 458–470.
- Zhao J, Xu P, Li Y, Ni W (2016) Direct coating of mesoporous titania on CTAB-capped gold nanorods. *Nanoscale* 8: 5417–5421.

## **8. Podziękowania**

Niniejsza praca była finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Polsce w ramach grantu 06/62/SBAD/6207.



## **2. Procesy samoorganizacji nanomateriałów**

Self-assembly processes of nanomaterials

Błaszkiwicz Paulina

Instytut Fizyki, Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska

Opiekun naukowy: prof. dr hab. Alina Dudkowiak

Błaszkiwicz Paulina: paulina.r.blaszkiewicz@doctorate.put.poznan.pl

Słowa kluczowe: nanotechnologia, nanocząstki, uporządkowane warstwy, osadzanie

### **Streszczenie**

Samoorganizacja odnosi się do autonomicznego procesu, w którym nieuporządkowane bloki cząsteczek stopniowo tworzą większe, dobrze zorganizowane warstwy. Proces ten podlega prawom fizyki i może zachodzić we wszystkich skalach. Ta spontaniczna organizacja może być spowodowana bezpośrednio, specyficzną interakcją, efektami zbiorowymi i/lub wystąpić pośrednio poprzez swoje otoczenie.

Niniejszy artykuł stanowi przegląd po podstawowych wiadomościach dotyczących samoorganizacji materiałów.

### **1. Wstęp**

Samoorganizacja materiałów znajduje zastosowania w wielu dziedzinach nauki, m. in. optoelektronice, elektronice, technice czy biotechnologii (Xu i in. 2019). Niekowalencyjne oddziaływania powodują słabe uporządkowanie nanomateriałów, co pozwala na przemiany fazowe o różnym stopniu uporządkowania. Właściwości samoorganizujących się nanostruktur są szczególnie interesujące ze względu na tworzenie się spiralnych oraz ferroelektrycznych struktur niechiralnych i niepolarnych nanomateriałów. Można również z nich budować struktury biomimetyczne, sztuczne motory, mięśnie, proteiny, a także systemy do identyfikacji DNA (Genix i in. 2018). Większość prowadzonych badań z wykorzystaniem właściwości samoorganizacji wykonywana jest na powierzchniach metalicznych. Było to związane ze znajomością zarówno struktury fizycznej jak i elektronowej. Ostatnio bardzo ciekawym aspektem jest wykorzystywanie powierzchni półprzewodnikowych i nieprzewodzących tlenków metali dla zastosowań elektronicznych. Do tej pory tlenki metali takie jak ditlenek tytanu, tlenek cynku, tlenek srebra, tlenek glinu, i tlenek cyrkonu wykorzystuje się do badania samoorganizacji, ale to właśnie ditlenek tytanu jest najczęściej stosowany jako modelowy wzorzec (Herregods i in. 2019). Charakteryzuje się on możliwością licznych aplikacji: np. kataliza, produkcja sensorów, powłok antykorozyjnych, układów optoelektrycznych i systemów medycznych. Biorąc pod uwagę powyższe informacje, samoorganizacja jest bardzo obiecującym kierunkiem badań powierzchni tlenków metali.

### **2. Podział nanomateriałów samoorganizujących**

Miękkie materiały samoorganizujące dzielą się na syntetyczne i pochodzenia biologicznego. Do materiałów syntetycznych zaliczają się polimery, surfaktanty, lipidy, koloidy, ciekłe kryształy (Martín-García i in. 2014). Polimery zazwyczaj składają się z długich łańcuchów węglowodorowych z określoną ilością merów. W wyniku polimeryzacji można otrzymać szeroka gamę syntetycznych polimerów. Polimery są zdolne do spontanicznej samoorganizacji w nanostrukturę. Jako przykład można podać mikrofazowe wyodrębnienie bloku kopolimerowego. Kolejną grupą są surfaktanty, czyli substancje czynne powierzchniowo. Określa się je jako substancje amfifilowe, czyli posiadające zarówno grupy hydrofilowe, jak i hydrofobowe (Song i in. 2013). Syntetyczne surfaktanty mogą posiadać jonowe cząsteczki po jednej stronie lub mogą być niejonowe. Zazwyczaj po jednej stronie cząsteczki ułożone są łańcuchy alkilowe. Lipidy określa się jako biologiczne amfifile. Fosfolipidy zawierają grupę fosforanową oraz mają więcej niż jedną grupę hydrofobową. Amfifile są zdolne do agregacji w wodzie pod postacią nanostruktur, co w efekcie minimalizuje kontakt grup

hydrofobowych z cząsteczkami wody. Nanonstrukturą, która powstaje w takim procesie może być micela o kształcie sferycznym lub cylindrycznym. Jej rdzeń jest hydrofobowy, a korona hydrofilowa, co zmniejsza kontakt hydrofobowego obszaru z wodą. Możliwe jest również wytworzenie się pęcherzyków, czyli pustych sferycznych struktur, gdzie powłoka tworzona jest przez warstwy cząsteczek surfaktantu. Z kolei do grupy koloidów można zaliczać aerozole, piany i emulsje. Tworzą się przez dyspersję cząsteczek ciała stałego w cieczy. Ciekłe kryształy charakteryzujące się określonymi parametrami uporządkowania mogą tworzyć fazy termotropowe i liotropowe (Lagerwall i in. 2014). Pierwsze z nich tworzą się przez cząsteczki organiczne przy braku obecności rozpuszczalnika w procesie podgrzewania w fazie krystalicznej. Faza liotropowa tworzy się przez amfifile znajdujące się w roztworze. Cząsteczki, które tworzą fazy ciekłego kryształu określane są mezogenami. Wśród nich wyróżnia się strukturę kalamityczną i dyskotyczną. Termotropowe fazy ciekłego kryształu o porządku dalekiego zasięgu dotyczą kierunku cząsteczek. W przypadku fazy smektycznej lub kolumnowej mówimy o uporządkowaniu translacyjnym dalekiego zasięgu. Uporządkowanie w fazie nematycznej jest krótkiego zasięgu, ale istnieje dalekozasięgowe uporządkowanie zorientowania cząsteczek, które jest oznaczane przez wektor skierowany wzdłuż kierunku średniej orientacji.

Oprócz materiałów syntetycznych wyróżniamy materiały biologiczne, czyli proteiny strukturalne określane jako włókniste białka (keratyna, kolagen, elastyna). Właściwości naturalnego jedwabiu charakteryzują się wyższą wytrzymałością w porównaniu z włóknami syntetycznymi. Struktura jedwabiu zbudowana jest z antyrównoległych  $\beta$ -krotek włókien białka fibroinowego. Utworzona jest dzięki międzycząsteczkowym wiązaniom wodorowym pomiędzy łańcuchami peptydowymi. Orientacja łańcuchów zwiększa wytrzymałość jedwabiu na rozciąganie, a słabe siły pomiędzy  $\beta$ -karkami odpowiadają za elastyczność. Kolagen jest cząsteczką zbudowaną z potrójnej helisy. Denaturyzacja kolagenu związana jest z destabilizacją drugorzędowej struktury w procesie podgrzewania lub stosowania substancji chemicznych. Innym naturalnym materiałem biologicznym są globuliny białka znajdujące się w enzymach i receptorach. Posiadają strukturę  $\alpha$ -helisy oraz  $\beta$ -karkki. Interesującym zjawiskiem jest tworzenie liotropowych faz w roztworze przez fragmenty DNA. Zachowują się one wtedy jak pręty, przez co możliwe jest tworzenie faz ciekłych kryształów. Przy wyższych stężeniach tworzą się cholesteryczne i heksagonalne fazy kolumnowe. W nanobiotechnologii często stosuje się mikrotubule, czyli struktury tabularne wytworzone z białka tubuliny. Stosuje się je jako nanokanały do transportu cieczy lub podtrzymywania nanostruktur. Wirusy składające się z RNA lub DNA mogą przybierać kształty sferyczne lub prętopodobne. Większość z nich ma strukturę ikosaedru lub strukturę spiralną (Aldaye i in. 2006; Kellsall i in. 2008).

### 3. Sposoby samoorganizacji

Termin samoorganizacja został wprowadzony w naukach biologicznych w latach 60 XX wieku. Bardzo szybki rozwój technologiczny pozwalający badać obiekty nie tylko w skali mikrometrowej, ale również nanometrowej doprowadził do intensywnego wzrostu zainteresowania uporządkowanymi nanostrukturami tworzonymi przez atomy i molekuly. Szczególnie interesujące są struktury wytworzone samoistnie przez układanie się atomów lub ich molekuly w periodyczne sieci. Proces samoorganizacji to spontaniczne uporządkowanie molekuly w stabilny układ bez oddziaływań kowalencyjnych (Grzelczak i in. 2012, Grzelczak i in. 2019). Oznacza to, że w procesie tym uczestniczą elementy budujące strukturę z możliwością tworzenia i zrywania wiązań między sobą. Możliwe jest również dyfundowanie po powierzchni podłoża do momentu zbudowania struktury w warunkach równowagi termodynamicznej. Układy, które formują się w metastabilnych stanach określane są jako struktury kinetycznego uporządkowania. Różnice między samoorganizacją, a uporządkowaniem kinetycznym polegają na odmiennym strumieniu naparowanych cząsteczek oraz różną zdolnością do dyfuzji na powierzchni podłoża. Transport adsorbatów po powierzchni jest podstawowym mechanizmem wzrostu nanostruktur.

Ważnym aspektem w tworzeniu nanostruktur są oddziaływania międzymolekularne, które muszą być słabe, aby umożliwić molekule eksplorację powierzchni oraz znaleźć globalne minimum. Jeżeli oddziaływania będą silne, adsorbujące molekuly zostaną uwieszone, przez co utworzenie uporządkowanej struktury w stanie równowagi jest niemożliwe. Jednak oddziaływanie to



musi być na tyle silne, aby struktury supramolekularne miały stabilny charakter. Warunek ten zostaje spełniony w momencie, gdy energia oddziaływania międzymolekularnego jest nieznacznie większa niż energia kinetyczna adsorbatów. Wiązania wodorowe zapewniają selektywność i kierunkowość. Z kolei oddziaływania elektrostatyczne, dipolowe i kwadrupolowe mają istotny wkład w tworzenie uporządkowanych nanostruktur. Również oddziaływania molekuł ligandów z atomami metali tworząc związki kompleksowe wpływają na selektywny i kierunkowy charakter uporządkowania. Mimo że wiązania van der Waalsa należą do słabych oddziaływań odgrywają znaczącą rolę w przypadku molekuł posiadających długie łańcuchy alkanowe. Rozważając procesy zachodzące podczas samoorganizacji należy uwzględnić ilość adsorbatów, które mają wpływ na rodzaj tworzonych nanostruktur (Kelsall i in. 2008).

#### **4. Metody otrzymywania nanocząstek z wykorzystaniem procesu samoorganizacji**

Nanocząstki metali szlachetnych można osadzać na powierzchni w taki sposób, aby tworzyły określone wzory przy wykorzystaniu samoorganizacji kopolimerów blokowych (Genix i in. 2018; Martín-García i in. 2014). Można zastosować dwie metody: tworzenie nanocząstek wewnątrz miceli w roztworach, które mogą być osadzane na powierzchni ciała stałego lub bezpośrednio tworzenie na powierzchni przez selektywne zwilżanie. Nanocząstki tzw. *hollow structure* przygotowuje się w wyniku sieciowania powłok pęcherzyków kopolimerów blokowych (Caruso 2000; Gormley i in. 2015). Inną metodą jest stosowanie wielowarstwowych polielektrolitów uporządkowanych wokół koloidalnego rdzenia. Funkcjonalizacja nanocząstek jest metodą stosowaną przy dostarczaniu DNA, nanocząstki są nanoszone metodą nanolitografii. Nanocząstki złota sfunekjonalizowane DNA mogą służyć jako układ do detekcji sekwencji genu. Początkowo identyfikuje się zasady w DNA, a następnie przygotowuje dwa zestawy nanocząstek złota. Pierwszy układ ma przyłączone DNA, a drugi ma molekuły DNA, które wiążą się z drugim końcem badanego DNA. Po dodaniu do układu badanego związku, obserwujemy jednoczesne połączenie z dwoma rodzajami nanocząstek w formie agregatu. Powoduje to przesunięcie widma, co jest związane ze zmianą koloru. Związanie badanego DNA powoduje, że zwiększa się czułość urządzenia przez osadzenie metalu na nanocząstkach (Shen i in. 2020). Zastosowanie kompozytów, czyli domieszkowanych polimerów poprawia ich właściwości mechaniczne i termiczne. Wypełniacze tego typu to materiały o małej przepuszczalności wody, które stosuje się przy produkcji opakowań żywnościowych i jako obudowy w elektronice, a także elementy motoryzacyjne odporne na ciepło. Nanokompozyty typu polimer-gлина są znacznie lżejsze od zwykłych polimerów zachowując przy tym właściwości mechaniczne. Wykazują także właściwości związane z barierą dyfuzyjną, przez co możliwy jest ich recykling (Tan i in. 2019). Gliny można określić jako koloidalne zawiesiny wytworzone z warstw krzemianów z atomami aluminium lub magnezu. Przy produkcji nanokompozytów stosuje się metody zapobiegające eksfoliacji i rozdzieleniu faz. Interkalowana struktura prowadzi do wzmocnienia stabilności nanokompozytu. Inną metodą samoorganizacji jest łączenie w szeregi miceli kopolimeru blokowego zawierające ciekły kryształ. W takich układach można poprawić uporządkowanie dalekiego zasięgu stosując odpowiednio przygotowane podłoże lub przez procesy spiekania. Ciekłe kryształy mogą mieć zastosowanie w przełączalnych urządzeniach przesuwających fazę w materiałach dwójłomnych. Dużym wyzwaniem dla naukowców jest znalezienie sposobu na uporządkowanie ciekłych kryształów w skali nanometrowej. Do tej pory nie znaleziono skutecznej metody, jednak nadawanie wzoru ciekłym kryształom wewnątrz miceli lub mikroemulsji jest obiecującym sposobem osiągnięcia zamierzonych efektów. Sposób wzrostu kryształów można kontrolować przy użyciu surfaktantów, przez co otrzymuje się wielościanny w komórce elementarnej kryształu. Taki efekt można uzyskać również przy zmianie siły jonowej lub zmianie stopnia nasycenia. Naturalnie można wykorzystać materiały miękkie jako szablony do syntezy twardych nanostruktur. Samoorganizacja z wykorzystaniem szablonu stosowana jest również do formowania nanocząstek lub struktur pęcherzykowych tworzonych przez kopolimery blokowe w roztworze.

#### **5. Zastosowanie samoorganizacji w technikach odwzorowania nanomateriałów**

Gdy długość fali świetlnej mieści się w zakresie światła widzialnego, materiał wykazuje określony kolor. Kolor może zmieniać się wraz z orientacją widzenia z powodu przemienności

zakłóceń konstruktywnych i destrukcyjnych. W odróżnieniu od koloru pigmentowego, kolor ten jest generowany z okresowych mikro lub nanostruktur. Różne błyskotliwe kolory w przyrodzie, takie jak pióra ptaków, skorupy chrząszczy, skóra kameleonów i płatki kwiatów, pochodzą z powierzchni odcisniętych okresowych mikro lub nanowzorów, które oferują niekończące się źródła i przykłady dla naukowców do opracowania materiałów fotonicznych o doskonałych właściwościach optycznych naśladujących naturę, a nawet wykraczających poza nią.

Nanostruktury, które mogą być tworzone z użyciem szablonu dla nieorganicznych minerałów podlegają procesowi samoorganizowania się surfaktantów. Przy użyciu substancji amfifilowych przygotowuje się materiał nieorganiczny o porach od kilku do kilkudziesięciu nanometrów (struktury mezoporowate). Znalazły one zastosowanie jako katalizatory i sita molekularne. Dawniej proces odwzorowywania przy użyciu szablonu oparty był na tworzeniu nieorganicznego odlewu liotropowej fazy ciekłego kryształu. Obecnie końcowa struktura tworzy się przez współdziałanie materiału organicznego i nieorganicznego. Proces tworzenia krzemionki z użyciem szablonu polega na mieszaniu tetraalkoksylanu i surfaktantu. Stosuje się jonowe i niejonowe surfaktanty oraz amfifilowe kopolimery blokowe. W tym procesie krzemionka tworzy powłokę wokół amfifilowych agregatów w wyniku czego dochodzi do samoorganizacji (Pang i in. 2019; Tan i in. 2019). Podczas odparowywania rozpuszczalnika powstaje wiele defektów liniowych. Wady linii wykazują dobrze zorganizowany układ na wzorce krzemionkowym i osiągają długość do ok. 2 mm. Ten rodzaj kryształu fotonicznego, oferujący dużą ilość wad o jednolitym i okresowym układzie, może zapewnić potencjalne zastosowania w nanofotonice, detekcji środowiska i materiałach przeciwporostowych.

Proces naturalnego osadzania fragmentów nieorganicznych w układach biologicznych określany jest jako biomineralizacja (Sellinger i in. 1998). Do grupy biominerałów zalicza się węglan wapnia i fosforan wapnia. Węglan wapnia jest podstawowym składnikiem skorupy składającej się z kryształów kalcytu. Fosforan wapnia jest elementem budulcowym wchodzącym w skład kości i zębów, występuję w postaci hydroksyapatytu. Fosforan glinu może być odwzorowany w taki sposób, aby tworzył imitacje innych struktur. Proces charakteryzacji mikroskieletów odbywa się na drodze samoorganizacji minerałów z wykorzystaniem szablonów biologicznych. Pewnie struktury, które są wytwarzane z pęcherzyków i są upakowane przy ścianie komórki, są ułożone w takiej postaci, aby tworzyły warstwę o strukturze pianki, a proces biomineralizacji zachodzi w ciągłej osnowie.

## 6. Wytwarzanie cienkich warstw organicznych

Struktury nanometryczne można otrzymywać bardzo prostym sposobem, jakim jest tworzenie cienkich warstw polimerowych. Najprostszą metodą jest nakładanie warstw metodą *spin coating* (Toolan i in. 2014). Z kolei tworzenie cienkich warstw metodą wytwarzania warstwowych filmów charakteryzuje się nieco bardziej skomplikowanym procesem (Herregods i in. 2019; Li i in. 2016). Wytwarzanie warstwy stałej rozpoczyna się od warstwy ciekłej, dlatego że ciecze charakteryzują się napięciem powierzchniowym, które utrzymuje równą i gładką powierzchnię. Przykładowo warstwę polimerową o określonej grubości w skali nanometrycznej można uzyskać przy zastosowaniu cieczy (roztworu polimeru). Grubsze warstwy otrzymuje się przez pokrycie powierzchni płynem i usunięcie jego nadmiaru w kontrolowanej odległości od powierzchni. Dzięki takiemu zabiegowi otrzymuje się gładkie i równomierne warstwy przy użyciu metody *spin coating*. W tym przypadku próbka jest zalewana roztworem polimeru, a następnie szybko odwirowana. Nad podłożem tworzy się jednorodna warstwa roztworu, a jej grubość zależy od lepkości i prędkości wirowania. Po odparowaniu rozpuszczalnika uzyskuje się warstwę o mniejszych grubościach. Proces ten ma na celu uzyskanie warstwy o jednorodnej grubości. Jednak związane jest to z doбором odpowiedniego rozpuszczalnika w stosunku do stężenia polimeru (Gormley i in. 2015). Roztwór musi dobrze nawilżać substrat, aby nie uległ on odrywaniu i pękaniu w trakcie wirowania. Przy użyciu tej metody można tworzyć warstwy wykorzystując związki w formie koloidalnej lub rozpuszczalnych prekursorów, mogą nimi być np. mikrozele. Materiały te są szczególnie ważne z punktu widzenia pokryć z warstw przewodzących. Z kolei cienkie warstwy nieorganiczne można otrzymywać metodą *spin coating* wykorzystując metody zol-żel. Otrzymane w ten sposób warstwy składają się z warstw żelu, który następnie jest wypalany, przez co otrzymuje się gęste i spieczone szkła nieorganiczne.

Wytwarzanie wielowarstw organicznych, które bazują na procesie samoorganizacji opiera się na wykorzystaniu względnie prostej aparatury. Metodę *spin coating* można stosować kilka razy przez kolejne nakładanie warstw na tym samym podłożu. Należy jednak zwrócić uwagę na to, aby zastosowany rozpuszczalnik dla kolejnej warstwy nie rozpuszczał pierwszej warstwy. Istnieją również skuteczniejsze metody otrzymywania wielowarstw bazujące na zjawisku adsorpcji. W tym przypadku jeśli granica faz zostanie usunięta to zaadsorbowana warstwa pozostanie na podłożu i tworzy warstwę o określonej grubości w zależności od oddziaływań typu polimer-podłoże. Technika osadzania warstwa po warstwie polega na zanurzeniu produktu do różnych roztworów polimeru. Jeśli warstwa jest wytwarzana na granicy faz powietrza-woda, kolejno jedna warstwa po drugiej, określamy to jako technika Langmuira-Blodgett (Martín-García i in. 2014). Wykorzystując technikę osadzania warstwa po warstwie należy zadbać o to, aby każda warstwa składała się z naprzemiennie naładowanego polielektrolitu. Utworzoną warstwę na podłożu, która jest naładowana ujemnie, zanurza się w roztworze naładowanym dodatnio. Przeciwnie ładunki powodują bardzo silne zaadsorbowanie kolejnej warstwy. Zaletą tej metody jest możliwość wykorzystania różnych układów do tworzenia warstw np. koloidalne złoto, srebro, warstwy glinu, białka, DNA, dendrymery, nanorurki węglowe i inne nanocząstki (Grzelak i in. 2018; Martínez-Espinoza i in. 2018). Aby otrzymać wielowarstwy o dobrze zdefiniowanej powierzchni można zastosować technikę Langmuira-Blodgetta (Smits i in. 2019; Tahghighi i in. 2018). Wielowarstwy w tym przypadku mają granice faz o grubości poniżej nanometra. Wykorzystując tą metodę można uzyskać wielowarstwy złożone tylko z małych cząsteczek. Pierwszą warstwę otrzymuje się przez nakropienie roztworu na ciepłą powierzchnię. Po odparowaniu rozpuszczalnika na powierzchni wody pozostaje monowarstwa rozpuszczonej substancji. W tym przypadku powierzchnia nie jest całkowicie pokryta, dlatego stosuje się bariery, aby skupić cząsteczki i zmniejszyć powierzchnię cieczy aż będzie równa warstwie pokrywającej. Ciśnienie powierzchniowe monowarstwy można kontrolować do momentu aż przy wysokich ciśnieniach siła oddziaływania będzie na tyle duża, aby cząsteczki utworzyły uporządkowaną fazę powierzchniową. Technika Langmuira-Blodgett pozwala na tworzenie struktur wielowarstwowych, gdzie końce cząsteczek reagują w inny sposób na rozpuszczalnik. Podczas zanurzenia lub wyciągania zostaje nałożona pojedyncza warstwa. Podczas zanurzenia adsorpcji ulega hydrofobowa strona warstwy, a wyciągając umożliwiamy osadzanie części hydrofilowej. Wykorzystując tę technikę można otrzymać różne typy wielowarstw, grupy ustawiają się w sekwencji głowa-ogon lub głowa-głowa. Technika ta umożliwia precyzyjną kontrolę grubości warstwy, a także kontroluje takie właściwości jak współczynnik refrakcji i polaryzowalność.

## **7. Podsumowanie**

Samoorganizację można wykorzystać w tworzeniu nanostruktur w materiałach koloidalnych, amfifilowych, polimerowych oraz bimolekularnych. Procesy samoorganizacji można wykorzystać zarówno w układach biologicznych jak i syntetycznych. Przedstawiono kilka mechanizmów samoorganizacji powodujących wytworzenie nanostruktur. Samoorganizację w materiałach miękkich wykorzystuje się do odwzorowania nanostruktur materiałów nieorganicznych w objętości i na powierzchni. Obecnie naukowcy prowadzą wiele badań nad efektem samoorganizacji materiałów miękkich, które można zastosować w nanotechnologii. Jednym z produktów są nanocząstki syntezowane w micelarnych nanoreaktorach do katalizy i separacji. Z kolei proces biomineralizacji znajduje zastosowanie w produkcji protez, sztucznych kości i zębów. Przyszłościowe jest również zastosowanie sfunkcjonalizowanych samoorganizujących się nanocząstek jako systemów dostarczających leki.

## **8. Literatura**

- Aldaye FA, Sleiman HF (2006) Sequential self-assembly of a DNA hexagon as a template for the organization of gold nanoparticles. *Angewandte Chemie - International Edition* 45(14): 2204–2209.
- Caruso F (2000) Hollow Capsule Processing through Colloidal Templating and Self-Assembly. *Chem. Eur. J* 6(3): 413–419.

- Genix AC, Oberdisse J (2018) Nanoparticle self-assembly: From interactions in suspension to polymer nanocomposites. *Soft Matter* 14(25): 5161–5179.
- Gormley AJ, Chandrawati R, Christofferson AJ, Stevens MM (2015) Layer-by-Layer Self-Assembly of Polymer Films and Capsules through Coiled-Coil Peptides. *Chemistry of Materials* 27(16): 5820–5824.
- Grzelak J, Żuk M, Tupikowska M, Lewandowski W (2018) Modifying thermal switchability of liquid crystalline nanoparticles by alkyl ligands variation. *Nanomaterials* 8(3):147.
- Grzelczak M, Altantzis T, Goris B, Chmelka BF (2012) Hydrophobic Interactions Modulate Self-assembly of Gold Nanoparticles. *ACS Nano* 6(12): 11059–11065.
- Grzelczak M, Liz-Marzán LM, Klajn R (2019) Stimuli-responsive self-assembly of nanoparticles. *Chemical Society Reviews* 48(5): 1342–1361.
- Herregods SJF, Wyns K, Buekenhoudt A, Meynen V (2019) The Use of Different Templates for the Synthesis of Reproducible Mesoporous Titania Thin Films and Small Pore Ultrafiltration Membranes. *Advanced Engineering Materials* 21(11): 1–12.
- Kelsall RW, Hamley IW, Geoghegan M (2008) *Nanotechnologie*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Lagerwall JPF, Schütz C, Salajkova M, Noh J, Park JH, Scalia G, Bergström L (2014) Cellulose nanocrystal-based materials: From liquid crystal self-assembly and glass formation to multifunctional thin films. *NPG Asia Materials* 6(1): 1–12.
- Li X, Gilchrist JF (2016) Large-Area Nanoparticle Films by Continuous Automated Langmuir-Blodgett Assembly and Deposition. *Langmuir* 32(5): 1220–1226.
- Martín-García B, Velázquez MM (2014) Nanoparticle self-assembly assisted by polymers: The role of shear stress in the nanoparticle arrangement of langmuir and Langmuir-Blodgett films. *Langmuir* 30(2): 509–516.
- Martinez-Espinoza MI, Maccagno M, Thea S, Alloisio M (2018) Self-assembly and photopolymerization of a novel quaternary-ammonium functionalized diacetylene on noble metal nanoparticles: A comparative study. *Applied Surface Science* 427: 724–732.
- Pang J, Gao Z, Tan H, Mao X, Xu J, Kong J, Hu X (2019) Fabrication, Investigation, and Application of Light-Responsive Self-Assembled Nanoparticles. *Frontiers in Chemistry* 7(September): 1–10.
- Sellinger A, Weiss PM, Nguyen A, Lu Y, Assink RA, Gong W, Brinker CJ (1998) Continuous self-assembly of organic-inorganic nanocomposite coatings that mimic nacre. *Nature* 394(6690): 256–260.
- Shen Z, He L, Wang W, Tan L, Gan N (2020) Highly sensitive and simultaneous detection of microRNAs in serum using stir-bar assisted magnetic DNA nanospheres-encoded probes. *Biosensors and Bioelectronics* 148(August 2019): 111831.
- Smits J, Vieira F, Bissworn B, Rezwan K, Maas M (2019) Reversible Adsorption of Nanoparticles at Surfactant-Laden Liquid-Liquid Interfaces. *Langmuir* 35(34): 11089–11098.
- Song J, Pu L, Zhou J, Duan B, Duan H (2013) Biodegradable theranostic plasmonic vesicles of amphiphilic gold nanorods. *ACS Nano* 7(11): 9947–9960.
- Tahghighi M, Mannelli I, Janner D, Ignés-Mullol J (2018) Tailoring plasmonic response by Langmuir-Blodgett gold nanoparticle templating for the fabrication of SERS substrates. *Applied Surface Science* 447: 416–422.
- Tan WK, Araki Y, Yokoi A, Kawamura G, Matsuda A, Muto H (2019) Micro- and Nano-assembly of Composite Particles by Electrostatic Adsorption. *Nanoscale Research Letters* 14(1): 1–9.
- Toolan DTW, Fujii S, Ebbens SJ, Nakamura Y, Howse JR (2014) On the mechanisms of colloidal self-assembly during spin-coating. *Soft Matter* 10(44): 8804–8812.
- Xu K, Xie S (2019) Self-assembled molecular devices: a minireview. *Instrumentation Science and Technology* 48(1): 86–111.

#### **Podziękowania**

Niniejsza praca była finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Polsce w ramach grantu 06/62/SBAD/6207.

### **3. Numerical analysis of motorcycle's subframe**

Szymon Duda<sup>(1)</sup>, Paweł Stabla<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Katedra Inżynierii Pojazdów, Politechnika Wrocławska

<sup>(2)</sup>Katedra Mechaniki i Inżynierii Materiałowej, Politechnika Wrocławska

Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Lech Sitnik

Szymon Duda: szymon0duda@gmail.com

Key words: Composite materials, FEM analysis, lightweight structure

#### **Abstract**

The paper deals with the results of static analysis of an electric motorcycle's subframe for two different materials, using FEM analysis to decrease the weight of the object. The analysis was conducted for aluminum alloy AN 6063, and carbon lamina. In this case, our example is examined by stiffness. Finally, our goal is to obtain stiffness which will be circa to an aluminum alloy stiffness. The variations are modifications of carbon fiber laminates. Obtained results are relatively close to the stiffness received from aluminum alloy, in that the received mass is five times dropped in reduced of the aluminum alloy frame. The results confirm the possibility of using the applied substituted material.

#### **1. Introduction**

Nowadays, the automotive industry is limited by numerous directives and regulations restricting the emission standard, requiring ever greater environmental performance of vehicles. World-wide concerns strive to reduce exhaust emissions, mass and fuel consumption. In cities such as Hamburg, Brussels, Copenhagen, Athens, Paris, and Madrid there are already restrictions on entry for combustion cars, and over the next seven years, a total ban on diesel vehicles entering the city centers will be introduced. For this reason, the automotive industry is strongly focused on electric vehicles, which are more ecological and cheaper to operate

Electromobility or the deeply understood subject of the electric vehicles is a very popular and dynamically developing field. Increasingly, we can observe electric vehicles on the streets such as skateboards, scooters, bicycles, motorbikes, and even cars. In addition to such advantages as environmental friendless or low operating costs, electric vehicles have a huge torque available from the start. This fact is a result of the construction and operation of the electric motor. By combining these benefits we get the desired, though still an underdeveloped alternative to motorsport, where vehicle performance plays a key role. The paper is based on a prototype of a Light Electric Motorcycle, built by the Scientific Association of Mobile Robots and Vehicles. The organization's newest electric motorcycle is LEM Thunder, a motorcycle adapted to off-road rallies. The specificity of these competitions requires that the motorcycle should have high torque and be light as much as possible. The low weight of the structure is a big advantage, very desirable by motorcycle riders. According to this factor, the work is based on the substitution of material used to make the subframe on the LEM Thunder motorcycle. An off-road motorcycle subframe is a part of the motorcycle's frame supporting the back of the seat. In many motorcycles, it is a separate part of the structure in which there is an air filter in the case of a combustion motorcycle. The best way to minimize weight is to use an alternative, lightweight materials. Composites are an ideal way in this field, thanks to their high strength and low density they allow to minimize weight. An additional positive is a possibility of freely shaping the geometry of the designed elements. All these factors contributed to the fact that more and more currently made parts from metals and their alloys are being replaced by these materials (Królikowski 2012; Gay i in. 2002).

The goal of this research is to minimize the weight of the motorcycle's supporting structure. The labor contains strength calculations of the subframe structure made of a carbon fiber reinforced polymer with the Finite Element Method.

### 1.1 Similar constructions

Due to the strongly growing trend of mass minimization, on the global market, we can see solutions taking into account plastics or hybrid materials in the constructed structures. Composite materials are also a highly developing topic, which is associated with high production costs. For this reason, only large global concerns have allowed this technology.

The flagship example is the Ktm brand, which in its FREE-RIDE E and FREERIDE XC ranges used a modular frame made of three separate parts, each module is made of a different material. The main frame is made of chromium-molybdenum steel. The middle part of the geometry is made of aluminum alloy and high-strength plastic was used to produce the subframe. Thanks to the use of modern lightweight materials, the KTM motorcycle weighs 111 kg, which, in combination with combustion motorcycles, classifies it in the same weight category (<https://www.ktm.com/e-ride/freeride-e-xc/chassis>).

An interesting example of the use of composite material reinforced with carbon fiber is the BMW motorcycle available in the limited version HP4 RACE. The German brand decided to go one step further and used reinforced plastic to manufacture the entire bearing geometry of the motorcycle, excluding the swingarm. In addition to the supporting structure, the rims were also made of carbon fiber, which saved about 30% of the weight relative to the rims made of aluminum. This fact translates into better handling and turning of the motorcycle by minimizing the gyro force values. Adding these values, a BMW motorcycle made of super-light materials, weighing 146 kg, is about 30 kg lighter than the equivalent of the BMW S1000RR, which gives a sensational ratio of motorcycle weight to the power of 1.47:1, which means that about 1 kg of motorcycle weight is about 1.47 HP of power (<https://www.bmwmotorcycles.com/en/models/sport/hp4race.html#/section-pure-perfor-mance-750-times-over>).

Delving into the subject of off-road motorcycles produced by such brands as Yamaha, Ktm, Kawasaki, Suzuki, Beta, Sherco or Ajp, it can be seen that with each new year of production, i.e. the introduction of a new range of motorcycles, such values as power or weight of the motorcycle, is subject to a noticeable change to more favorable values. This is dictated by the specificity of off-line sports and the conditions prevailing in enduro competitions. In addition to flagship concerns, numerous companies appear on the market that produces replacement parts and covers made of more durable and lighter materials.

A good example is the Italian company CRM Compositi, which since 1992 specializes in making elements from composite material. The company's activity is mainly focused on the off-road motorcycle sector. Its offer includes substitute parts for most off-road motorcycle models available on the market. The products that save the most weight are fuel tanks, the subframe and all kinds of motorcycle covers (<http://crmcompositi.com/product-category/ktm/sxf250-350/subframe-sxf250/>).

## 2. Materials and methods

Currently used materials in Automotive are determined by the low costs of manufacture and relatively low density. For this reason, the use of steel for individual vehicle components is being abandoned by replacing it with the light metal alloys or plastics.

The metal materials used in the Automotive industry nowadays are mainly aluminum, magnesium and titanium alloys. These are called light materials because of the density not exceeding  $4.0 \text{ g/cm}^3$ . The most popular of the mentioned alloys used in the automotive industry are aluminum alloys, thanks to their advantages, the main of which are: low specific gravity and high energy consumption, these materials are desirable in crumple zones. Magnesium alloys are another group of materials that are increasingly used. Their characteristic feature is a very low density of  $1.78 \text{ g/cm}^3$ . Despite their disadvantages such as reduced strength properties and sensitivity to corrosion, they did not prevent the manufacturer from becoming interested in the material (Cantor i in. 2001; Królikowski 2012).

Magnesium alloys have gained recognition due to the possibility of using them for thin-walled castings.

Titanium alloys are materials with high strength properties, which is why they are used to manufacture responsible elements, i.e. parts whose damage carries a chain of further mechanical damage

The automotive industry uses a number of different polymer materials, ranging from classic ones like PP, PE to hybrid composite. Delving into the subject of artificial materials, you can also find SMART type materials. These are intelligent materials that, under the influence of external factors, can show variable properties.

The frame of the LEM Thunder is made of aluminum alloys with increased mechanical properties. The main part of the structure was made of EN AW 6063 T6 series aluminum alloy, while the places with increased stress concentration were reinforced with aviation aluminum alloy plates EN AW 7020 T6. Both materials used were purchased in the T6 heat treatment state, i.e. after artificial aging (Blicharski 2001).

**Tab. 1** Materials' properties.

	Density	Young modulus	Melting temp.	Tensile strength	Yield strength
EN AW 6063 T6	2,70 $\frac{g}{cm^3}$	69,5 GPa	655°C	min. 215 MPa	min. 170 MPa
EN AW 7020 T6	2,90 $\frac{g}{cm^3}$	73 GPa	610°C	330 – 350 MPa	260 – 280 MPa

The substitute for the 6063 series aluminum alloy used to build the current subframe structure is a quasi-isotropic sandwich composite. The material consists of epoxy resin and carbon fibers in a volume of 60%. Unidirectional layers 0.15 mm thick are chemically hardened in the matrix.

The term quasi-isotropic is used for fiber-reinforced composites whose orientation sequence of individual layers is such that the resulting material behaves like isotropic material. Quasi-isotropic layered composites behave like isotropic materials only at the level, although their individual layers are orthotropic or anisotropic with respect to reference coordinates. In the case of quasi-isotropic composites, only the elastic properties in the plane are isotropic, while the strength properties will depend on the direction. An important issue is the arrangement of carbon fiber layers that must be balanced to exhibit these characteristics.

Design principles of the quasi-isotropic composite:

- for each positive fiber orientation angle above the median plane, a negative angle below the median plane of the laminate must be used,
- each of the layers must have the same fiber - resin volume fractions, the same thickness and the same type of fiber.

In order to perform the analysis, material constants are necessary, which have been taken from a quasi-isotropic composite with the trade name AS4 / 3501 - 6. The values of the parameters are presented below (Tab. 2).

**Tab 2** Lamina properties

	$E_1$	$E_2$	$\nu_{12}$	$G_{12}$	$G_{13}$	$G_{23}$
AS4/3501 – 6	131 GPa	11,2 GPa	0,28	6,6 GPa	6,6 GPa	6,6 GPa

Advantages of quasi-isotropic materials:

- material's isotropy facilitates numerical analysis,
- good transfers of axials, laterals and shears forces,
- unidirectional fabrics make the structure stiffer.

#### 2.1 Simulation assumptions:

- comparable stiffness of the composite material with initial material – aluminum alloy's
- static linear analysis,

- materials for the main frame, AW 6063, and AW 7020,
- material for the subframe, unidirectional carbon fabric,
- acting load equal 2000N.

## 2.2 Geometry

The 3D model of the frame (Fig.1) was prepared in SolidWorks environment. It is a proprietary project of a frame designed by the Scientific Association of Mobile Robots and Vehicles.



**Fig. 1** Shell model of the frame.

## 2.3 Boundary conditions

- force  $F = 2000\text{ N}$ , acting on the top surface of the tube,
- support A,  $x = y = z = \alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = 0$
- support B,  $x = y = z = 0$
- support C,  $x = y = z = 0$

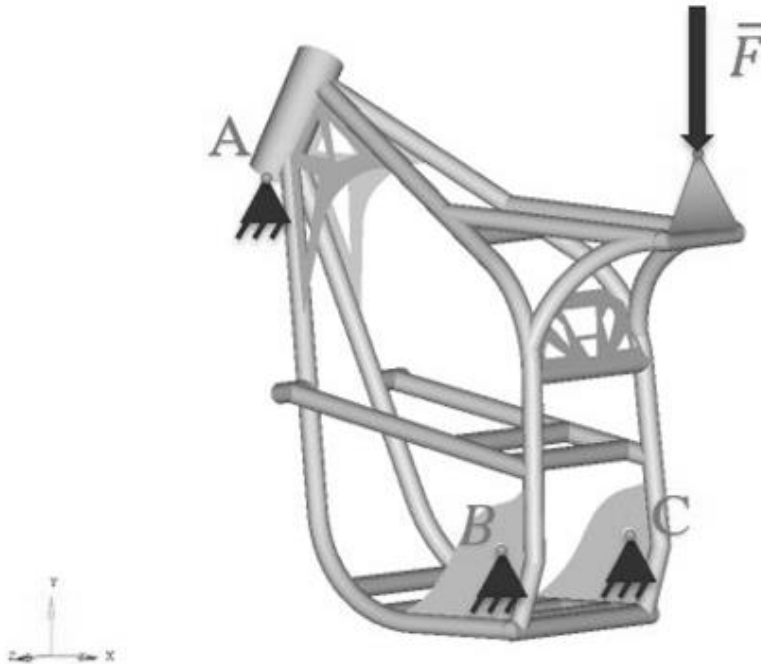
Fig. 2 shows the locations of the supports resulting from the places of connection of the frame with separate elements. Support A – the connection between the frame's head with the front fork. Supports B and C are places, where the frame – swingarm connection occurs. The place of application of the load is due to the fact that it is the farthest point from the place of subframe attachment, which generates the greatest moment. For safety reasons, extreme conditions are assumed, i.e. when the rider sits down in the extreme position of the seat. The force applied to the surface of the transverse tube, thanks to that the force is distributed over a larger area, simulating real load conditions (Rusiński i in. 2000; Chomka i Chudy 2014).

## 2.4 Mesh

One of the most important steps from the whole numerical analysis is an appropriate discretization of the geometrical model. The important clues are: type of elements, mesh concentration, and maintaining the regularity of the shape of the elements.



In our case discretization was conducted in HyperWorks environment with shell elements Quad4. The mesh consists of almost 240 000 elements and about 233 000 nodes. The discrete model included 6 different regions. On each region are placed separate mesh with different property, and thickness. The meshes are connected with the nodes. Additional required was a high quality of the mesh because of the late substitution of initial material with orthotropy material. In case of occurring any Triang elements would not be a possibility to place the layers of the lamina (Rakowski 2016).



**Fig. 2** Shell model of the frame.

### 2.5 Calculation

Firstly the calculations were conducted for the aluminum alloy frame towards finding the initial values of a mass, and stiffness. According to these values, we will be looking for substitutive material. We consider just carbon fiber reinforced polymer for the substitutive material.

## 3. Results, and interpretation

### 3.1 Results for initial material – aluminum alloy

Results for the aluminum AW 6063, and AW 7020 shows figure 3. According to figure 3, we can observe displacement disperse in the whole construction. Correlate parameters the mass and the stiffness in the first case are equal to 0.35 mm and 4500 g. The results post the basis for the comparison with the substitutive material. The displacement, understand as the stiffness is the target values and the mass is the maximal values which should be reduced.

### 3.2 Results for the CFRP

The composite material consists of a couple of carbon layers in the different orientations of fibers. In our software possible was oriented fibers according to local coordinate systems which are more accurate, because obviously is that it isn't possible to obtain one orientation for the whole construction, and usually software placed layers according to the global coordinate system which means one orientation for the whole part.

The second FEM analysis was conducted for 10 layers laminate. The material consists of 10 carbon fabric layers oriented in 90, -45, 45, 0, 90. The displacement totals about 1,74 mm, which disqualifies this composition.

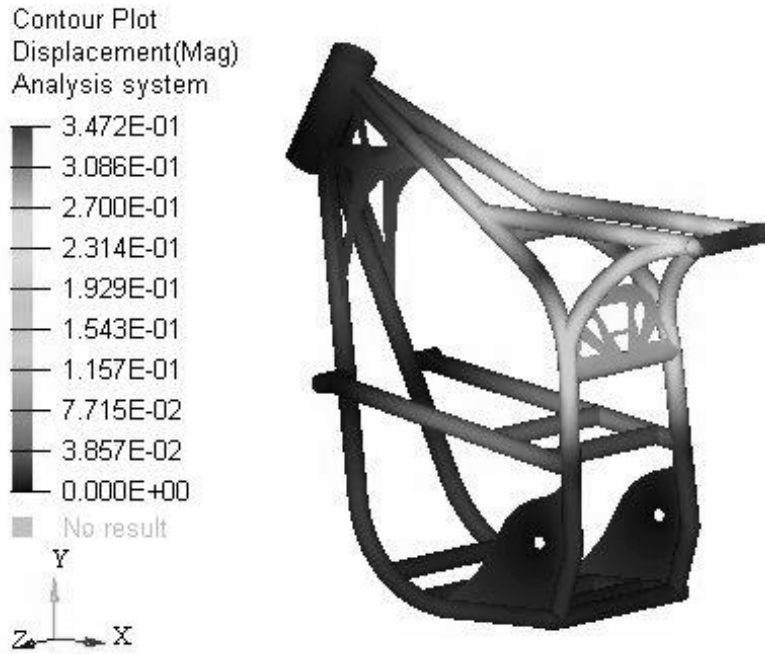


Fig. 2 Results for aluminum alloy.

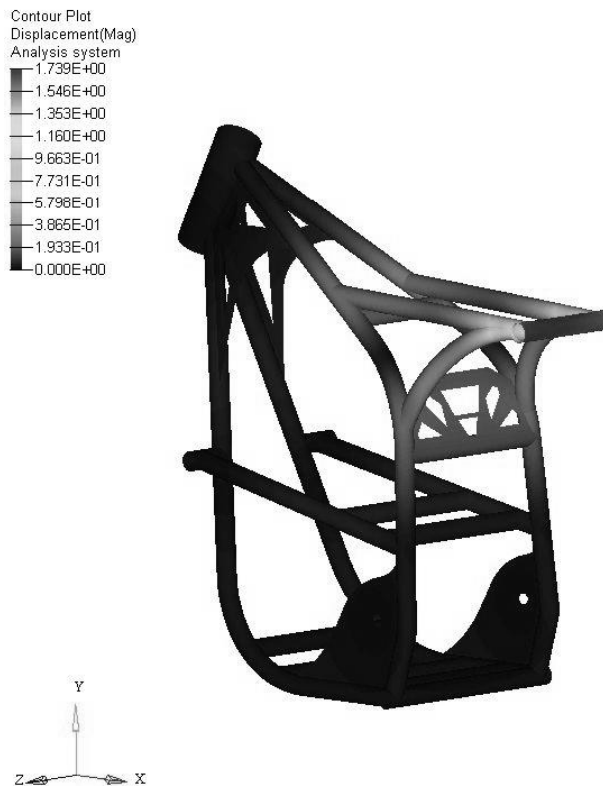


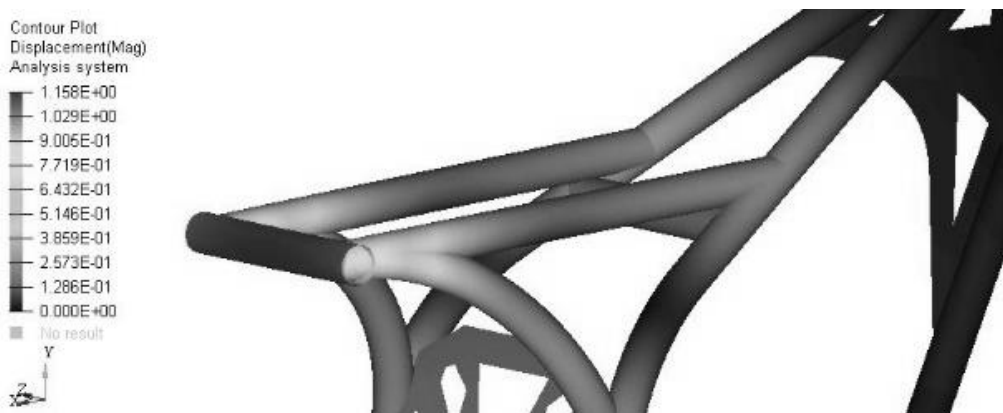
Fig. 3 Results for the 10 layers laminate.

The serious variance of the results in the ratio of assumed stiffness requires us to increase the number of layers. The next analysis material consists of 16 layers. Thanks to increasing the layers obtained displacement totals 1.15 mm (fig. 5). It means in that 6 additional layers we could minimize displacement for almost 0.6 mm. The mass of the construction is also a great parameter, which in this case is equal to 515 g. It is almost 9 times smaller than the boundary value. According to the analysis, the most crucial place is bonding the composite tube with the aluminum frame.

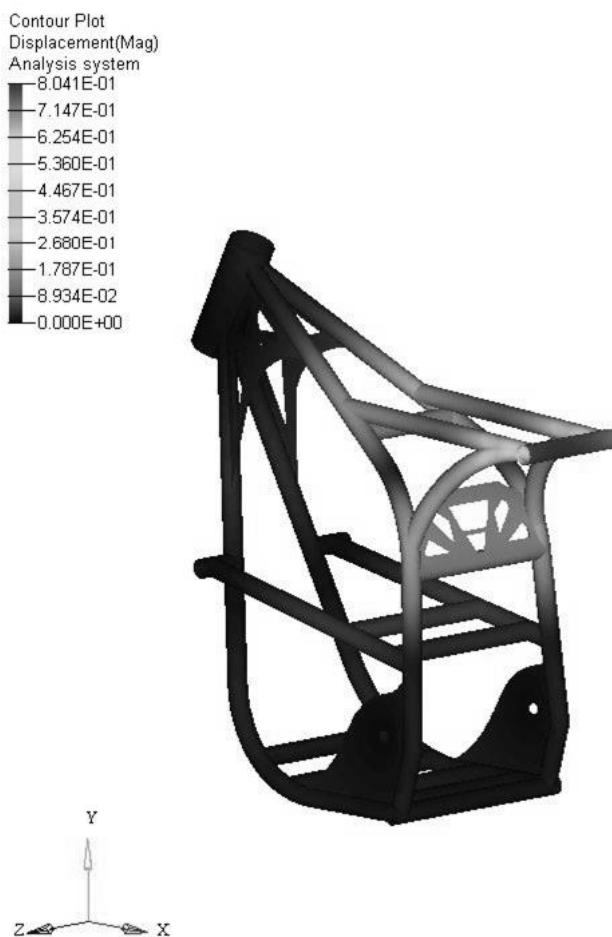
Still, the strength of the laminate is not enough for our conditions. Whereby in the next step we have to add more layers to obtain greater strength. By adding symmetrically to the middle plane of 6 layers, a wall thickness of 4.2 mm was obtained, thanks to which the displacement values were brought closer to the assumed goal. The displacements obtained deviate by 0.4 mm from those assumed. It is a value that we are able to offset during optimization. As can be seen in Figures 4 and 5, such displacements do not occur everywhere, which allows the local wall thickness of the laminate to be adjusted. The strength analysis of the composite was completed at 28 layers because with each subsequent addition of successive layers of fiber, the mechanical properties no longer increase significantly. The weight of the structure due to 12 layers increased about 400g, which in total gives a mass closing to 1000g.

The analysis results show that the most similar stiffness in relation to the original structure has a composite frame consisting of 28 layers of carbon fibers oriented in the configuration  $[90_4/\pm 45/0_2/90_3/\pm 45/0]_S$ . Independently, they differ slightly in search results, the energy absorption when assembled from a composite is much higher than in the case of aluminum alloy, so that the geometry is not propagated in such a wide stress range at the component level. Analyzes show us that initially the range of layers increases, there was a significant decrease in shifts. Increasing the range of layers covered by 6 unidirectional layers a 0.6 mm decrease in displacement was noted. Increasing the wall thickness by adding 12 layers depending on the displacement by only 0.3 mm. From all configurations of the layered composite, the concept consisting of 28 layers was chosen as the most suitable for our application. The value of local displacements supported the validity of this configuration. In order to take into account the geometry, it is necessary to optimize the structure in the context of given stiffness.

Another aspect of the analysis is the mass of the structure, which in recent variants is 902 g, which is five times less than the set made of aluminum alloy, the value suggests the sense of using this material. There are much smaller loads, the stiffness of the subframe is similar to a comparable, much heavier structure made of aluminum alloy.



**Fig. 4** Results for 16 layers.



**Fig. 5** Last case - 28 layers.

#### 4. Conclusions

The project of the subframe design is only the introduction to a further dynamic analysis of the structure. The work enabled the selection of the best solution, which can then be used in more advanced numerical analysis. Thanks to this, we save time looking for the most accurate solution. The final concept consists of 20 layers of carbon fiber that are not symmetrical about the central plane.

The assumed goal of minimizing the mass of the structure while maintaining adequate rigidity of the subframe has been fully achieved. Thanks to the light and durable material that is carbon fiber in the epoxy resin matrix, the weight of the structure has been minimized more than six times. In addition, the structural rigidity has been maintained at a similar level to that of the aluminum alloy structure. The differences in the maximum displacement values are 0.3 mm. The subframe made of carbon composite is an ideal solution for this type of application, which is confirmed not only by market analysis but also by the presented research results.

#### 5. References

- Królikowski W (2012) Polimerowe kompozyty konstrukcyjne.
- Królikowski W (2014) Nowoczesne Konstrukcyjne Polimerowe Materiały
- Gay D, V Hoa S, Tsai S (2002) Composite materials Design and Applications.
- Rusiński E, Czmochoński J, Smolnicki T (2000) Zaawansowana metoda elementów skończonych w konstrukcjach nośnych.

Cantor B, Assender H, Grant P (2001) Aerospace materials.

Chomka G, Chudy J (2014) Modelowanie konstrukcji ramy motocykla o napędzie elektrycznym.

Rakowski G (2016) Metoda elementów skończonych w mechanice konstrukcji.

<https://www.ktm.com/e-ride/freeride-e-xc/chassis>

<https://www.bmwmotorcycles.com/en/models/sport/hp4race.html#/section-pure-performance-750-times-over>

<http://crmcompositi.com/product-category/ktm/sxf250-350/subframe-sxf250/>

Blicharski M (2001) Wstęp do inżynierii materiałowej.



## **4. Comparison of the CFRP's elasticity coefficients for sample made by vacuum forming and vacuum infusion.**

Szymon Duda<sup>(1)</sup>, Paweł Zielonka<sup>(1)</sup>, Paweł Stabla<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Katedra Inżynierii Pojazdów, Politechnika Wroclawska

<sup>(2)</sup>Katedra Mechaniki i Inżynierii Materiałowej, Politechnika Wroclawska

Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Lech Sitnik

Szymon Duda: szymon0duda@gmail.com

Key words: Composite materials, carbon fibers, tensile testing.

### **Abstract**

The article summarizes the values of the elasticity coefficients obtained as a result of the uniaxial tensile test of composite samples. Composite samples were made of five layers of unidirectional carbon fabric chemically cured with epoxy resin, made by vacuum forming and vacuum infusion. Test carried out for samples whose fiber orientation is 0 °, 45 °, and 90 °. The experiment made it possible to compare the elasticity parameters of a composite material made using methods such as vacuum forming and vacuum infusion.

### **1. Introduction**

Layered composite materials are now more and more often used materials for all kinds of constructions requiring high strength and stiffness at the same time low weight. The composite material consists of two dissimilar materials with different mechanical parameters, which in combination form a material with good strength properties. In order to determine these parameters, it is necessary to carry out strength tests. To determine the spring parameters, a uniaxial tensile test is performed. As a result, we obtain the parameters necessary for the strength analysis of the composite material.

Contemporary the Automotive industry looking for new construction materials with much higher durability and better properties utilities from those used so far. For leading group materials that may significantly affect the future composites are considered to develop the automotive industry, a combination of components with different and complementary properties. One of the directions research materials is composite materials based on warp aluminum alloys, reinforced with particles or fibers ceramic. Composite materials are widely used in various technology departments, and the prospects for their further development are amazingly beneficial. This is due to the fact that the properties they obtain often outweigh the properties of classic materials and it is widely believed that composites are promising material reserve for the developing, demanding technique materials with increasingly higher mechanical properties, physical or chemical. Demand for lightweight construction materials with high strength, hardness and wear resistance is becoming more common. It has been initiated by developing lightweight structures such as airplanes, spacecraft, rockets, motor vehicles and then appeared in many other areas of human activity so distant from each other, such as construction and competitive production sports equipment. High requirements in terms of mechanical properties could not be met by materials previously considered classic. Increasingly, so attention began to be paid to materials complex, consisting of two or more components. These materials allow better use of features components and obtaining new properties that do not have components used separately. In many contemporary applications of engineering plastics, high strength and stiffness are also required and a low weight; therefore as a comparative criterion of properties mechanical materials are increasingly accepted lightness indicators, such as relative tensile strength, bending and compression, relative to density or relative modulus of elasticity. The group of these features provides a favorable set of modern construction materials called composites. Most often, this group includes plastics meeting the following conditions: were made artificially, consist of at least two chemically different one's components with a clear boundary between them, arrangement of components (on a

macro scale) is even across the entire volume of the material, their properties differ from those of the components. To sum up, composites include materials that are macroscopically homogeneous, consisting of combined each other components, they have new properties in relation to components. Each composite material contains at least two components: matrix and reinforced phase, most often called just reinforced. A qualitative leap has become possible thanks to the composites in the increase of engine power, reduction of machine dimensions and construction, increasing the load capacity of vehicles and trailers as well air and space units, armor reinforcement tanks and combat vehicles, development of various types of vests bulletproof, military and sports helmets, shields and covers, special blankets and tarpaulins, tire component, reinforcement cables and others. One of the decisive suitability criteria materials working under these conditions is their strength specific (relative)  $R_m / \gamma$ , where:  $R_m$  - resistance to stretching,  $E$  - modulus of elasticity  $E / \gamma$  - specific weight material. In this respect, appropriate composites outperform all known structural metal alloys (Woźniak i Kukielka 2014; Królikowski 2012; Cantor i in. 2001).

## 2. Materials and method

According to the available technology and tools, samples will be manufactured by vacuum forming and vacuum infusion according to ASTM D3039. The test samples consist of 5 layers of unidirectional carbon fabrics in an epoxy resin matrix and chemically hardened. The material was made using two different methods.

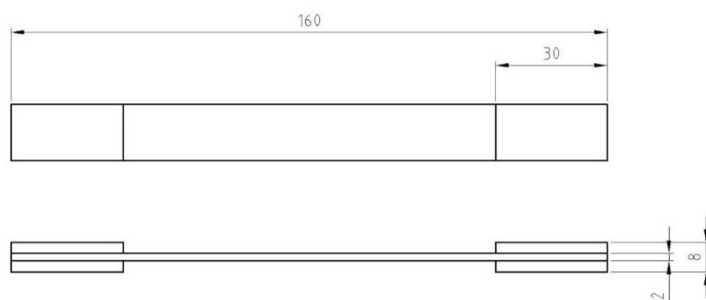
*Vacuum forming* is a method in which the reinforcement is laid in a mold and infiltrated manually with a mixture of hardener and resin. The geometry prepared in this way is sealed tightly in a rubber bag or flexible foil, which is connected by means of connectors and pipes to a vacuum pump. The vacuum pump sucks air from the inside of the formed composite, thanks to which the material is cured at room temperature. The method used to make short runs. Vacuum forming allows for a better and higher density of reinforcement, better quality products with very smooth surfaces are obtained (Woźniak i Kukielka 2014).

*Vacuum infusion*, technology for making composite structures in which the vacuum created by the pump does not allow the resin to flow. Dry-laid reinforcement with previously applied Gelcoat, delamination fabric and mesh to allow the resin to spread, sealed in a vacuum bag, and then created a vacuum for resin suction that allows even reinforcement filtration. The method is classified as very advanced technology for the production of composite materials, in which layered composites of very high quality are obtained (Królikowski 2014).

In order to analyze the orthotropic material what the composite material is, it is necessary to determine the elasticity constants in three directions that generate six unknowns for us. Thanks to the uniaxial stretching of samples with fiber orientation angle of  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  and  $90^\circ$  we obtain parameters such as  $E$  - Young's modulus,  $\nu$  - Poisson's number and Kirchhoff modulus dependent on previous parameters.

### 2.1 Manufacturing of samples

The samples made of 5 unidirectional carbon fiber layers with a weight of  $300\text{g/m}^2$  in the matrix of epoxy resin no. LP470. The dimensions of the samples shown fig 1.



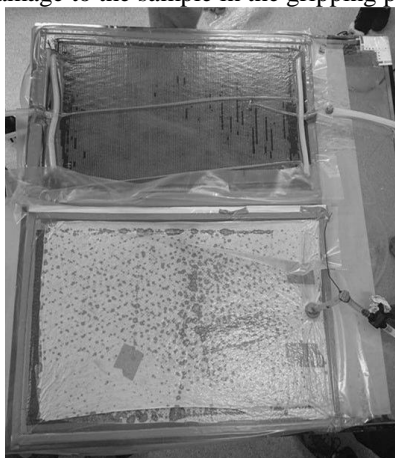
**Fig. 6** The dimensions of samples.



For each technology manufactured 3 sets of samples:

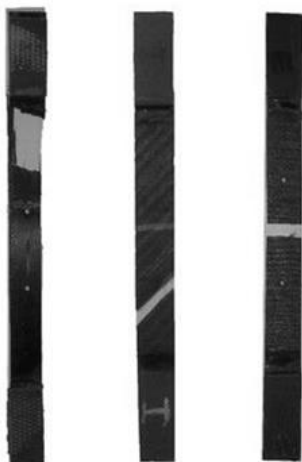
- fibers layered along tension axis -  $0^\circ$
- fibers layered perpendicular to the axis -  $90^\circ$
- fibers layered in  $45^\circ$  direction to the tension axis

According to these methods produced two separate composite panels with dimensions of 500 x 600 mm (fig.2). The material's surface made it possible to cut 30 rectangular samples of 30 x 170 mm and the fiber arrangement of  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  and  $90^\circ$  for each panel. An additional aspect of the carbon fiber sample preparation is the preparation and gluing of the overlay sample in the gripping part, which has been cut from textolite, i.e. material consisting of cotton fibers and phenolic resin. The use of textolite overlays prevents damage to the sample in the gripping part, which is undesirable.

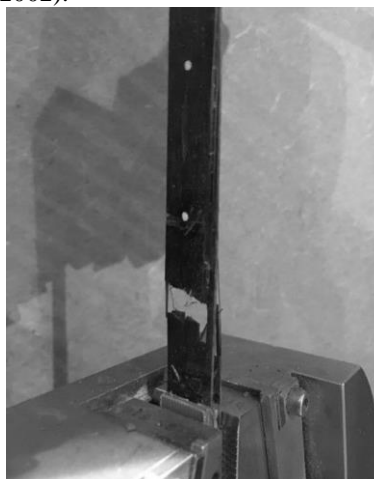


**Fig. 7** Preparation of the samples.

Before the test, the samples were numbered and pointed with two white points along their axis. The points are for the determination of the sample's elongation along the tension axis using a video extensometer. The dimensions of the samples are using as the inputs data to the software and putting to the device in the right position [fig. 3]. It is important to remember reset the force before starting the test otherwise it implements small stress to the material. Then it is important to set the video extensometer up to the white markers on the laminate surface, and it can be started. The velocity of the tension was set on 1mm/min. The test should be carried on with an extractor fan because of the harmfulness of dust produced during that test (Gay i in. 2002).



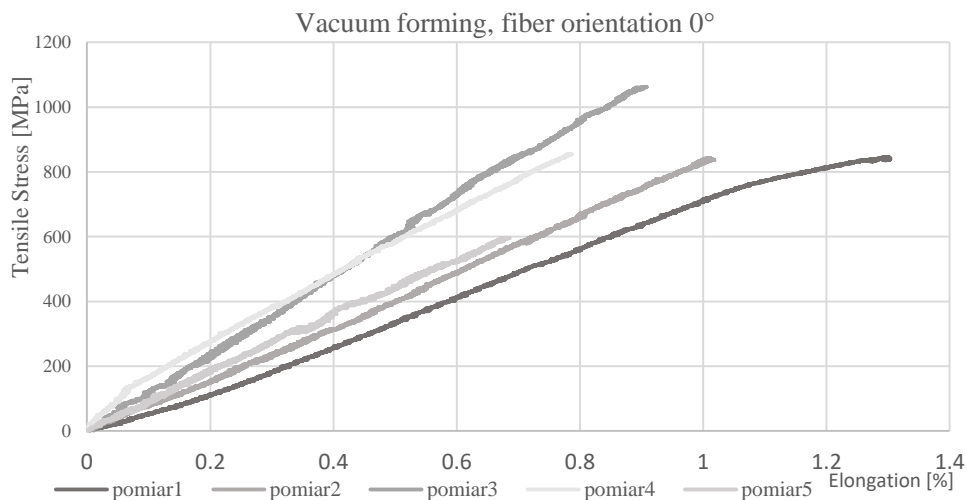
**Fig. 8** The samples placed at the device.



**Fig. 9** The samples were destroyed during the static tensile test.

### 3. The results

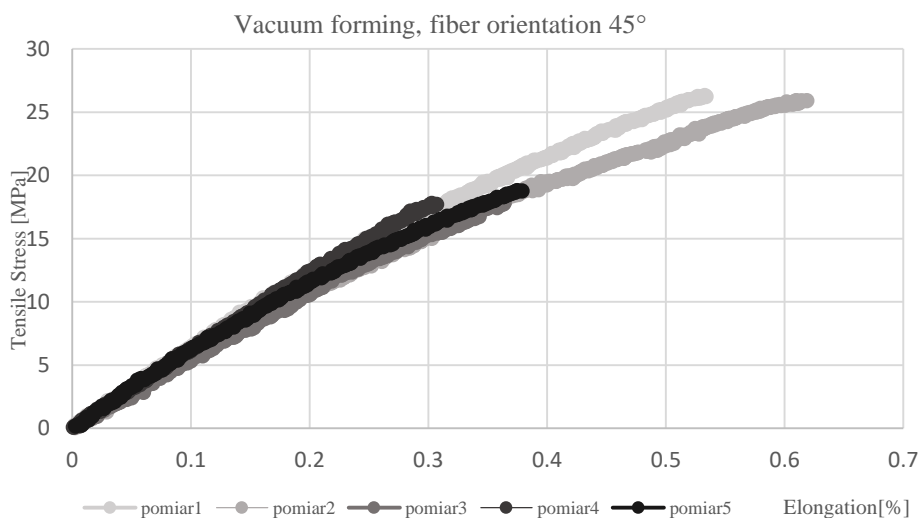
#### 3.1 Vacuum forming



**Fig. 10** The results for vacuum forming.

**Tab. 3** Material's coefficients obtained from vacuum forming samples.

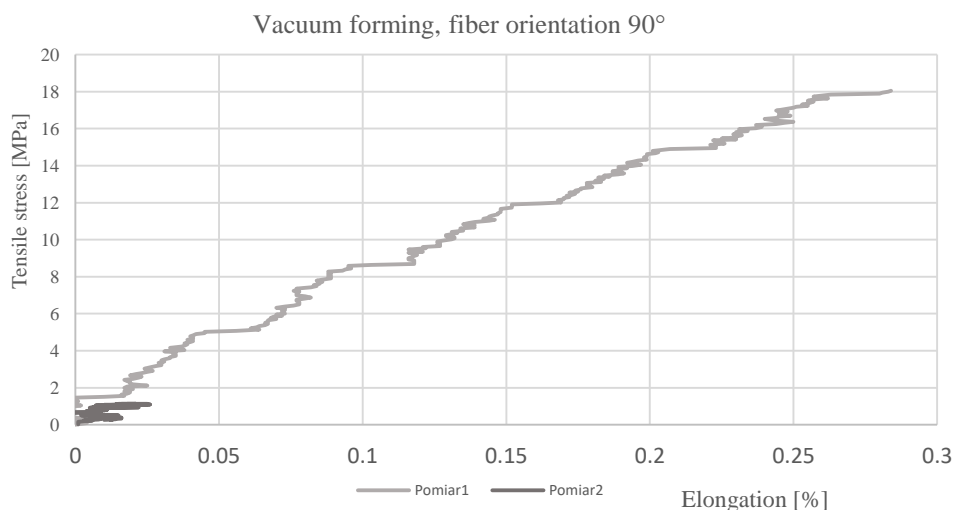
Lp.	Young Modulus (MPa)	Breaking stress (MPa)	Elongation (%)
1	76475	835,4	1,294
2	78461	819,9	0,994
3	120498	1062,6	0,906
4	104945	854,4	0,786
5	89544	595,0	0,683
Avarage	93985	833,5	0,933
Standard deviation	18644	165,8	0,234



**Fig. 11** The results for vacuum forming.

**Tab. 4** Material's coefficients obtained from vacuum forming samples.

Lp.	Young Modulus (MPa)	Breaking stress (MPa)	Elongation (%)
1	6322	26,30	0,533
2	5774	25,90	0,619
3	5396	17,80	0,364
4	6207	17,78	0,303
5	6115	18,80	0,375
Avarage	5963	21,32	0,439
Standard deviation	377	4,39	0,132



**Fig. 12** The results for vacuum forming.

**Tab. 5** Material's coefficients obtained from vacuum forming samples.

Lp.	Young Modulus (MPa)	Breaking stress (MPa)	Elongation (%)
1	7299	18,04	0,28
2	6057	0,27	0,01
Avarage	6678	9,16	0,15
Standard deviation	878	12,57	0,19

### 3.2 Vacuum infusion

**Tab. 6** Material's coefficients obtained from vacuum infusion samples.

Lp.	Young Modulus (MPa)	Breaking stress (MPa)	Elongation (%)
1	95264	944	1,104
2	86858	700	0,776
3	95126	740	0,818
4	84587	719	0,768
Avarage	90459	776	0,867
Standard deviation	5547	113	0,16

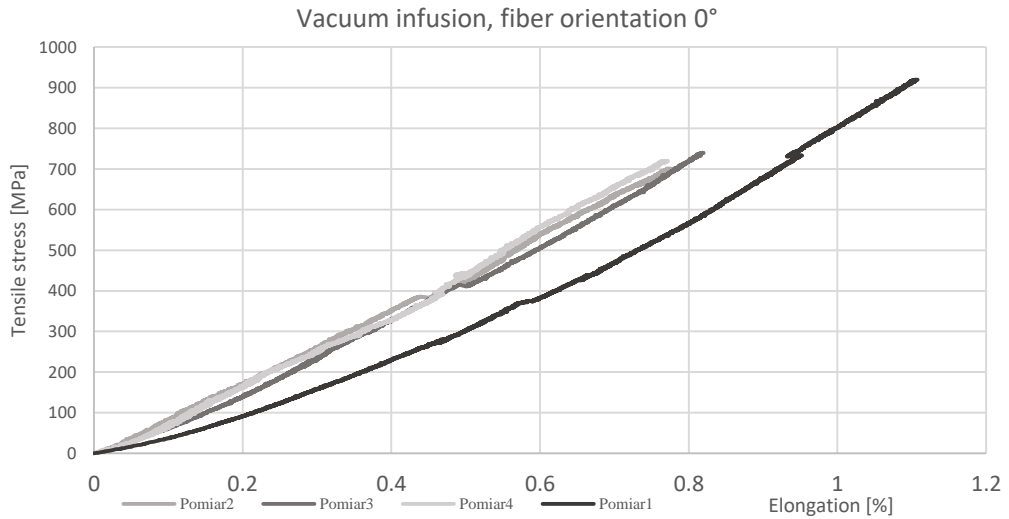


Fig. 13 The results for vacuum infusion.

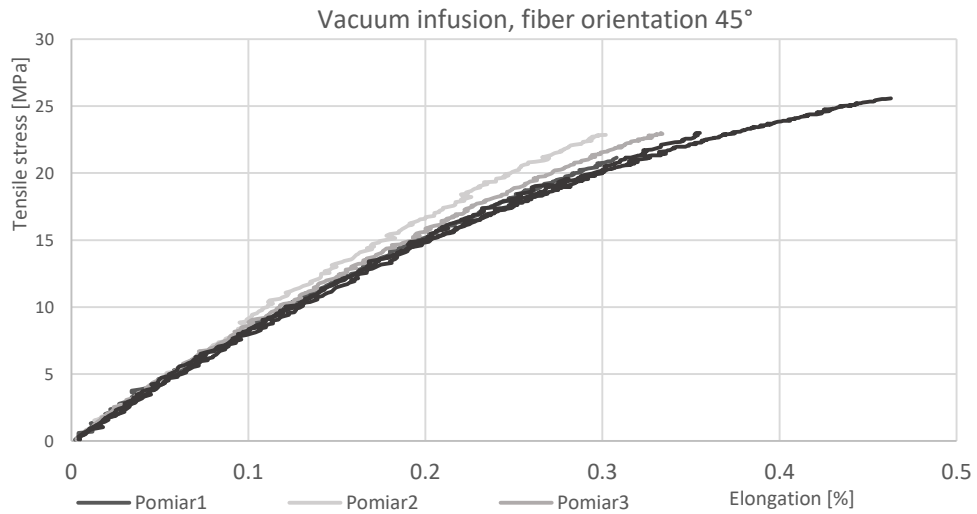


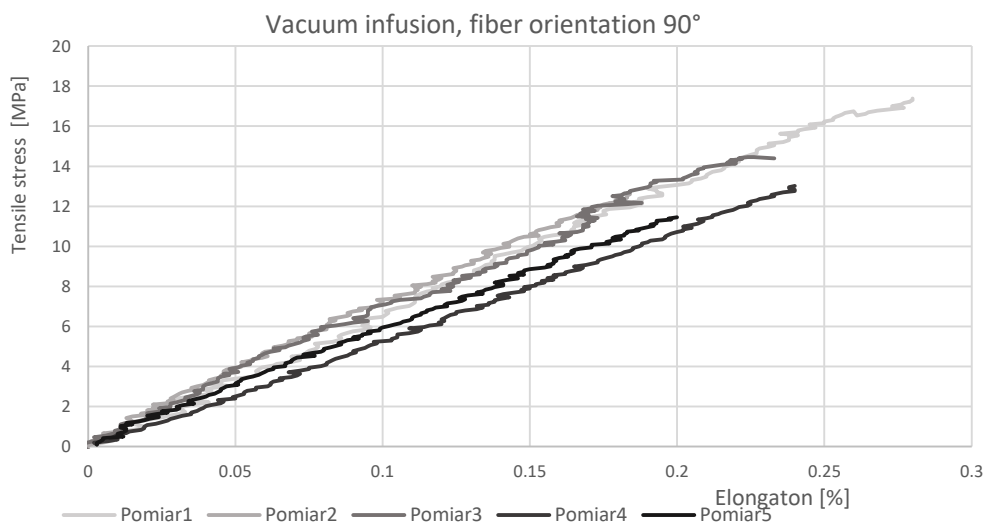
Fig. 14 The results for vacuum infusion.

Tab. 7 Material's coefficients obtained from vacuum infusion samples.

Lp.	Young Modulus (MPa)	Breaking stress (MPa)	Elongation (%)
1	8309	21,15	0,308
2	8386	22,86	0,302
3	8224	23,01	0,333
4	7811	23,01	0,355
5	8048	19,57	0,281
6	7750	25,58	0,463
Avareage	8088	22,53	0,340
Standard deviation	264	2,03	0,065

**Tab. 8** Material's coefficients obtained from vacuum infusion samples.

Lp.	Young Modulus (MPa)	Breaking stress (MPa)	Elongation (%)
1	6704	17,39	0,280
2	6586	12,61	0,184
3	6380	14,40	0,233
4	5416	13,02	0,240
5	5684	11,45	0,200
Avareage	6154	13,7718	0,2274
Standard deviation	571	2,28066	0,037387



**Fig. 15** The results for vacuum infusion.

#### 4. Conclusions and comparison

The results of the experiment are shown in the tab. 7. The material constants obtained are relatively similar for both methods for parameters such as Young Modulus, breaking stress and elongation. For the samples made with vacuum infusion, the standard deviation is a little bit smaller than samples made with vacuum forming. It allows decreasing the safety factor, because of the better repeatability of manufacturing, and smaller variance of the results. The vacuum infusion eases the manufacturing of part in terms of technology as well. The whole reinforcement, accessory materials are fixing in a form before the infiltrating process, in that the stiffen time of resin is not a limit of the labor.

**Tab. 9** The comparison of the results.

	Orientation 0		Orientation 45		Orientation 90	
	Vacuum forming	Vacuum infusion	Vacuum forming	Vacuum infusion	Vacuum forming	Vacuum infusion
Young Modulus [MPa]	93985	90459	5963	8088	6678	6154
Standard deviation	18644	5547	377	264	878	571
Stress [MPa]	833,5	776	21,32	22,53	9,16	13,77
Standard deviation	165,8	113	4,39	2,03	12,57	2,28
Strain [%]	0,933	0,867	0,439	0,340	0,15	0,227
Standard deviation	0,234	0,16	0,132	0,065	0,19	0,037

## **5. References**

- Woźniak D, Kukielka L (2014) Kompozyty w technice w aspektach materiałów nowej generacji.  
Królikowski W (2014) Nowoczesne Konstrukcyjne Polimerowe Materiały.  
Gay D, V Hoa S, Tsai S (2002) Composite materials Design and Applications.  
Cantor B, Assender H, Grant P (2001) Aerospace materials.

## 5. Stabilizacja odpadów z przemysłu mięsnego odczynnikiem Fentona

Stabilization of meat industry waste with Fenton's reagent

Anna Janda

Zakład Technologii Odpadów i Remediacji Gruntów, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wrocławska

Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Tadeusz Marcinkowski

Anna Janda: anna.janda@pwr.edu.pl

Słowa kluczowe: chemiczna stabilizacja, reakcja Fentona, odpady przemysłowe

### Streszczenie

Ze względu na wysoką zawartość frakcji organicznej odpady z przemysłu mięsnego stanowią zagrożenie sanitarne i muszą zostać poddane procesom stabilizacji. W niniejszym rozdziale przedstawiono badania dotyczące stabilizacji ww odpadów odczynnikiem Fentona. Jako reagenty zastosowano utleniacz jako 30% r-r  $H_2O_2$  w pięciu dawkach dla zakresu 100-1000  $cm^3 \cdot kg_{sm}^{-1}$  oraz katalizator w formie jonów  $Fe^{2+}$ . Stosunek molowy katalizator : utleniacz wynosił 1:10 (seria A) oraz 2:10 (seria B). Początkowe stężenie tłuszczów wynosiło 581,8  $g \cdot kg_{sm}^{-1}$ , stężenie białek 220,7  $g \cdot kg_{sm}^{-1}$  a masa organiczna stanowiła 93,5%<sub>sm</sub>. Lepszą efektywność usuwania związków organicznych uzyskano dla serii badawczej z dwukrotnie wyższym stężeniem katalizatora RF. Najwyższy stopień redukcji białek (45,4%), tłuszczów (38,9%) oraz masy organicznej (obniżenie o 17,5%) uzyskano w serii badawczej B dla dawki utleniacza 1000  $cm^3 \cdot kg^{-1}$ . Wyniki badań wstępnych potwierdzają potencjał reakcji Fentona jako metody stabilizacji odpadów o wysokich stężeniach związków organicznych.

### 1. Wprowadzenie

Przemysł rolno-spożywczy jest sektorem gospodarki generującym olbrzymie ilości odpadów charakteryzujących się podwyższoną zawartością frakcji organicznej. Do tej grupy zaliczane są min. odpady z podgrupy 02 02, czyli odpady z przygotowania i przetwórstwa produktów spożywczych pochodzenia zwierzęcego. Odpady te generowane są zarówno na etapie uboju zwierząt, jak również podczas przetwarzania pozyskanych surowców mięsnych. Szacuje się, że odpady generowane w przemyśle mięsnym stanowią niemal 30% wejściowej masy zwierząt. Literatura podaje (Sadecka, Suchowska-Kisielewicz 2016) że rokrocznie w Polsce powstaje ok. 661 tys. ton odpadów z przetwórstwa mięsnego. Według Krajowego Planu Gospodarki odpadami 2022 łączna ilość odpadów z przygotowania i przetwórstwa produktów spożywczych pochodzenia zwierzęcego wygenerowanych w latach 2011-2013 kształtowała się na poziomie 800-540 tys. ton-rok<sup>1</sup>.

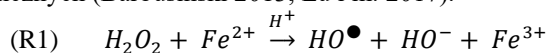
Wykorzystanie ubocznych produktów pochodzenia zwierzęcego regulowane jest Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego nr 1774/2002, które dzieli odpady z przemysłu mięsnego na 3 kategorie: odpady szczególnego ryzyka (kategoria I), odpady wysokiego ryzyka (kategoria II) oraz odpady niskiego ryzyka (kategoria III). Produkty takie jak odpadowa tkanka zwierzęca, kości i rogi zaliczane do kategorii II i III stanowią podstawowy surowiec do wytwarzania mączek mięsnych i mięsno-kostnych, wykorzystywanych głównie do celów energetycznych (Cascarosa i in., 2012). Pierwotne, paszowe wykorzystanie mączek zostało rygorystycznie ograniczone ze względu na możliwość rozprzestrzeniania się gąbczastej encefalopatii bydła (Andriamanohiarisoamanana i in., 2018).

Termiczne metody zagospodarowania odpadów z przemysłu mięsnego są procesami zaawansowanymi technologicznie przez co wiążą się z wysokimi nakładami finansowymi. Innymi, powszechnie stosowanymi metodami stabilizacji ww odpadów są procesy biologiczne tj. kompostowanie i fermentacja. Procesy te również posiadają pewne ograniczenia takie jak ich czas trwania oraz konieczność zapewnienia odpowiedniej jakości materiału wejściowego. Dla kompostowania najważniejszymi parametrami decydującymi o efektywności przebiegu procesu jest

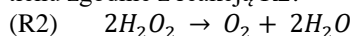
stosunek C:N:P oraz wilgotność wsadu. Proces wymaga dostarczania tlenu jako substratu niezbędnego do biologicznego rozkładu frakcji organicznej oraz czynnika pełniącego funkcję ochładzania masy kompostowej. Dodatkowo znaczącym ograniczeniem kompostowania może okazać się zapewnienie odpowiedniej powierzchni przyzłazowej na okres stabilizacji do kilku tygodni (Costa i in., 2017). W przypadku fermentacji metanowej odpadów z przemysłu mięsnego podstawowe ograniczenie stanowi wysokie stężenie tłuszczów. Koncentracja długołańcuchowych kwasów tłuszczowych, będących pośrednim produktem rozkładu tłuszczów, inhibituje przebieg fazy metanogennej procesu (Sun i in., 2014). Z tego względu ww odpady mogą stanowić maksymalnie do kilkudziesięciu procent materiału wsadowego komory fermentacyjnej.

Z względu na powyższe wymienione czynniki utrudniające prowadzenie biologicznej stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego obecnie intensywnie poszukuje się nowych metod stabilizacji odpadów o podwyższonej zawartości frakcji organicznej. Alternatywne rozwiązanie stanowią metody chemicznej stabilizacji pozwalające na natychmiastową likwidację zagrożeń związanych z niekontrolowanym rozkładem frakcji organicznej odpadów.

Jedną z metod chemicznej stabilizacji odpadów jest reakcja Fentona (RF) (reakcja R1) zaliczana do metod pogłębionego utleniania (AOPs- Advanced Oxidation Processes). RF jest to rozkład nadtlenu wodoru ( $H_2O_2$ ) katalizowany jonami żelaza  $Fe^{2+}$ , prowadzący do powstawania rodników hydroksylowych ( $HO^\bullet$ ). RF jest pierwszym etapem utleniania związków organicznych, który zapoczątkowuje kaskadowe procesy utleniania i generowania kolejnych rodników tj. rodników organicznych ( $R^\bullet$ ) organicznych rodników nadtlenujących ( $ROO^\bullet$ ) oraz rodników wodoronadtlenkowych ( $HO_2^\bullet$ ). W efekcie końcowym łańcuchowe mechanizmy utleniania pozwalają na rozkład trudno biodegradowalnych związków organicznych do prostych związków organicznych oraz związków nieorganicznych (Barbusiński 2013, Lu i in. 2017).



Jony wodorowe stanowią jeden z głównych substratów RF a odczyn środowiska reakcji jest podstawowym parametrem decydującym o przebiegu i efektywności procesów utleniania. Siła potencjału oksydacyjnego rodników  $HO^\bullet$  zmniejsza się wraz ze wzrostem odczynu i stanowi od 2,80 V w kwasowym pH do 1,50 V w odczynie alkalicznym. Kwasowe pH pozwala na utrzymywanie powstających w wyniku reakcji (R1) jonów  $Fe^{3+}$  w formie rozpuszczonej. Przy pH >5 jony  $Fe^{3+}$  przechodzą w formę koloidalną, co pogarsza termodynamiczne warunki do dalszego przebiegu dysocjacji  $H_2O_2$  do rodników  $HO^\bullet$ . Obojętny i alkaliczny odczyn środowiska reakcji promuje dysocjację  $H_2O_2$  bezpośrednio do tlenu zgodnie z reakcją R2.



Wszystkie ww czynniki powodują obniżenie potencjału oksydacyjnego układu, co przekłada się na obniżenie efektywności utleniania zanieczyszczeń organicznych. Z tego względu klasyczna RF prowadzona jest przy pH w zakresie od 3 do 5. Podwyższenie odczynu środowiska reakcji jest możliwe, wiąże się jednak z koniecznością zastosowania związków chelatujących żelazo takich jak kwasy EDTA i EDDS lub cyklodekstryny. Związki te wiążą powstające jony  $Fe^{3+}$  w kompleksach organicznych o budowie pierścieniowej, umożliwiając dysocjację źródła tlenu zgodnie z reakcją R1 (Janda, Marcinkowski 2019 B). Taka modyfikacja RF w porównaniu z klasycznym procesem skutkuje obniżeniem efektywności utleniania związków organicznych, jest jednak stosowana np. w przypadku remediacji gruntów technologiami *in-situ*, gdzie silne zakwaszenie gleby jest niekorzystne dla jej ekosystemu.

Dotychczas RF najczęściej stosowana była w procesach remediacji gleb skażonych trudno biodegradowalnymi związkami organicznymi. Do usuwanych związków zaliczyć można polichlorowane bifenyle (PCB) (Ahmad i in. 2011), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) (Janda, Marcinkowski 2019 A; Lemaire i in. 2019), pestycydy i herbicydy (Cheng i in. 2016). Klasyczna oraz modyfikowana RF znalazła również zastosowanie w oczyszczaniu ścieków przemysłowych oraz stabilizacji osadów ściekowych o wysokim ładunku związków organicznych. Badania potwierdzają możliwość wykorzystania RF jako metody oczyszczania ścieków z przemysłu tłuszczowego uzyskując obniżenie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) na poziomie 68% (Barbusiński i in. 2013). Proces Fentona wspomagany promieniowaniem UV wykazał 95,5%-wą



skuteczność obniżenia ChZT w ściekach z przemysłu kosmetycznego (Ebrahiem i in. 2017). Zastosowanie łączonego procesu koagulacji i sedymentacji z RF do oczyszczania serwatki wykazało niemal 100%ową efektywność usunięcia związków organicznych (Prazeres i in. 2013). Połączone procesy koagulacji oraz RF zostały również z powodzeniem wykorzystane w oczyszczaniu odcieków ze składowisk odpadów (Smaoui i in. 2019).

Celem niniejszych badań było określenie efektywności RF jako metody stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego charakteryzujących się wysokim stężeniem tłuszczów oraz wysokim udziałem ogólnej masy organicznej. Metoda ta, jako szybki proces stabilizacji frakcji organicznej, może stanowić alternatywę dla powszechnie stosowanych biologicznych oraz termicznych metod stabilizacji tych odpadów.

## 2. Materiały i metody

Materiał badawczy stanowiły preparowane odpady mięsne składające się z odpadowej tkanki zwierzęcej, skór oraz innych poubojowych odpadów miękkich. W celu ujednorodnienia składu materiał badawczy poddano mechanicznej homogenizacji z użyciem homogenizatora nożowego. Początkowe stężenie białek i tłuszczów wynosiło kolejno 220,7 i 581,8 g·kg<sub>sm</sub><sup>-1</sup> a udział masy organicznej stanowił 93,5%<sub>sm</sub>.

Czas stabilizacji odpadów wynosił 1d. Próby do stabilizacji zakwaszono 96% kwasem siarkowym do pH 3. Jako utleniacz wykorzystano 30% roztwór H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w dawkach 100, 250, 500, 800 i 1000 cm<sup>3</sup>·kg<sub>sm</sub><sup>-1</sup>. Jako katalizator RF zastosowano jony żelaza Fe<sup>2+</sup> dawkowane w postaci FeSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O. Stosunek jonów żelaza do dawki utleniacza kształtował się na poziomie 1:10 (seria A) oraz 2:10 (seria B). Eksperyment przeprowadzony został w szklanych zlewkach ostłoniętych folią w celu uniknięcia fotokatalitycznego rozkładu związków organicznych oraz rodników HO•.

W odpadach surowych oraz stabilizowanych badano stężenie białek, tłuszczów oraz udział ogólnej masy organicznej. Oznaczenia tych wskaźników wykonane zostały z wykorzystaniem standardowych procedur analitycznych.

Zawartość białek obliczono na podstawie ilości azotu organicznego oznaczonego metodą Kjeldahla. Próby mineralizowano zgodnie z zaleceniami procedury AOAC 981.10 z wykorzystaniem 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz 10% roztworu CuSO<sub>4</sub> jako czynników mineralizujących. Następnie próby destylowano do 4% roztworu H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> i miareczkowano 0,2n HCl. Zawartość azotu organicznego przeliczono na ilość białka w g·kg<sub>sm</sub><sup>-1</sup> z wykorzystaniem zalecanego dla produktów mięsnych przelicznika 6,25.

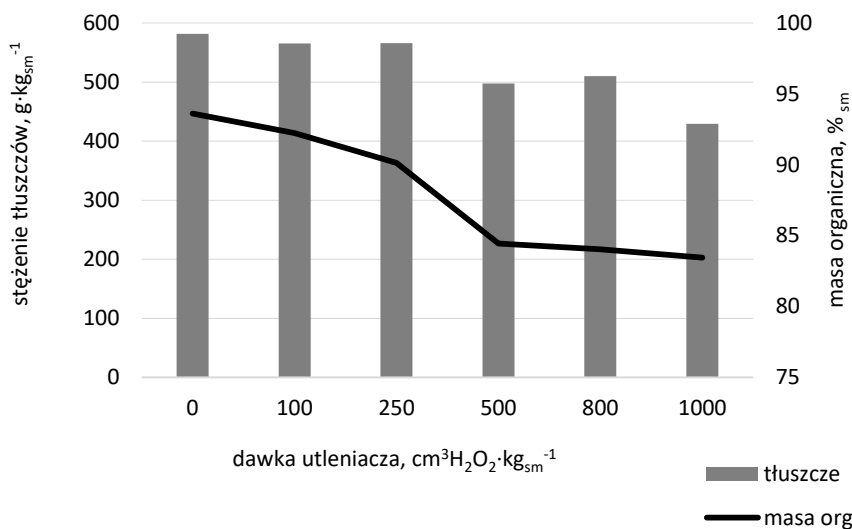
Zawartość tłuszczów oznaczono poprzez ekstrakcję eterem naftowym metodą Soxhleta. Próby do ekstrakcji zakwaszono kwasem HCl 1:1 do silnie kwaśnego pH i odparowano na łaźni wodnej. Następnie wysuszoną naważkę przenoszono ilościowo do gilzy ekstrakcyjnej. Ilość tłuszczów oznaczono wagowo na podstawie różnicy masy pomiędzy kolbą ekstrakcyjną przed procesem ekstrakcji oraz po procesie. Wyniki przeliczono na zawartość tłuszczów w g·kg<sub>sm</sub><sup>-1</sup>.

Udział masy organicznej w odpadach surowych oraz stabilizowanych oznaczono na podstawie straty prażenia w 550°C zgodnie z normą PN-EN 15169:2011 i wyrażono w %<sub>sm</sub>.

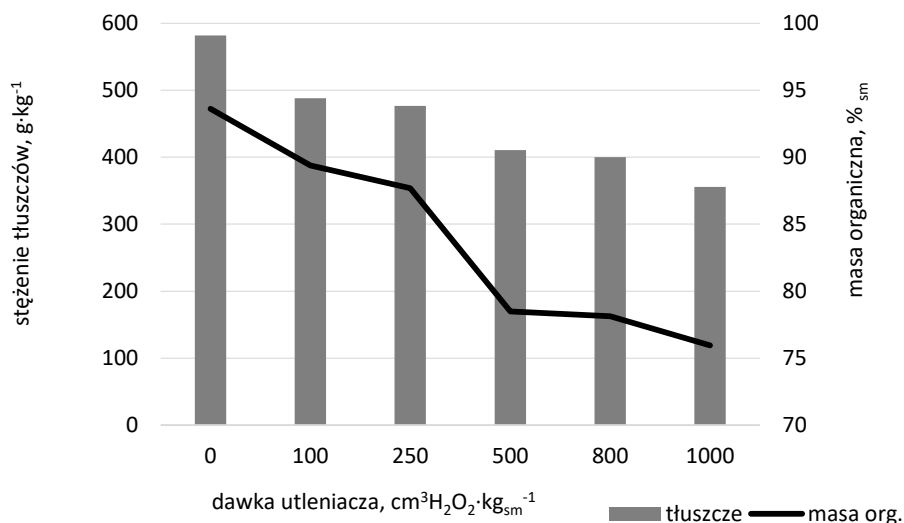
## 3. Wyniki

W celu zbadania efektywności procesu Fentona jako metody stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego przeprowadzone zostały testy w skali laboratoryjnej. Proces stabilizacji składał się z kilku następujących po sobie etapów. W pierwszym kroku zhomogenizowane odpady z przemysłu mięsnego zakwaszono do kwaśnego odczynu (pH 3). Następnie dodano katalizator RF w postaci FeSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O i próby dokładnie wymieszano. Po czasie 1h do prób dodano utleniacz. Bezpośrednio po dodaniu źródła tlenu zaobserwowano znaczny wzrost temperatury stabilizowanych odpadów. Dla najwyższej dawki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> temperatura osiągnęła wartość bliską 100°C.

Po upływie 1d stabilizacji pobrano próby do analiz stężenia białek, tłuszczów oraz udziału ogólnej masy organicznej. Analizy wykonano w oparciu o metody opisane w punkcie 2. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono stężenie tłuszczów oraz udział ogólnej masy organicznej a na rysunku 3 stężenie białek w odpadach po procesie stabilizacji dla serii badawczych A i B.



**Rys. 1.** Stężenie tłuszczów oraz udział ogólnej masy organicznej w odpadach surowych oraz po stabilizacji dla serii A.



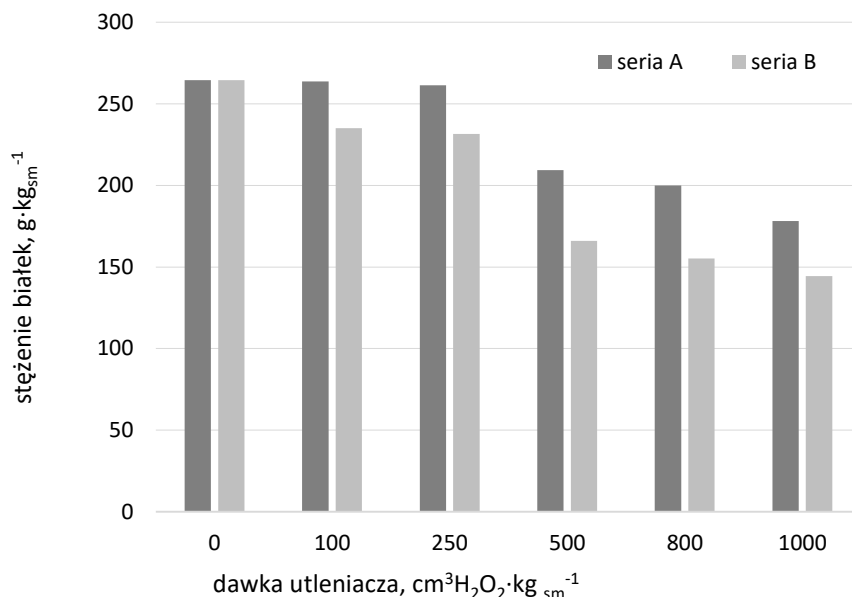
**Rys. 2.** Stężenie tłuszczów oraz udział ogólnej masy organicznej w odpadach surowych oraz po stabilizacji dla serii B.

Początkowe stężenie tłuszczów w odpadach surowych wynosiło  $581,8 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{sm}}^{-1}$ . Dla serii badawczej A zauważalne obniżenie stężenia tłuszczów o 14,5; 12,3 i 26,2% odnotowano dla dawki utleniacza 500, 800 i 1000  $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Dla niższych dawek reagentów efektywność usuwania tłuszczów była znikoma i wynosiła kolejno 2,7 i 2,8%. Maksymalną redukcję masy organicznej do wartości 83,4%<sub>sm</sub> uzyskano dla najwyższej dawki utleniacza. Efektywność ta była zbliżona do wyników uzyskanych dla dawki 3 i 4.

W serii badawczej B zastosowano dwukrotnie wyższe stężenie jonów żelaza jako katalizatora RF. Dzięki temu zauważalne obniżenie stężenia tłuszczów odnotowano już dla najniższej dawki utleniacza. Wraz ze wzrostem objętości  $\text{H}_2\text{O}_2$  zwiększała się efektywność usuwania tłuszczów oraz obniżał się udział ogólnej masy organicznej w stabilizowanych odpadach. Stopień redukcji stężenia tłuszczów wynosił kolejno 16,1, 18,1, 29,4, 31,2 oraz 38,9%. Maksymalne obniżenie udziału

masy organicznej do wartości 76,0%<sub>sm</sub> uzyskano, podobnie jak w serii A, dla najwyższej dawki utleniacza.

Początkowe stężenie białek w odpadach surowych wynosiło 220,7 g·kg<sub>sm</sub><sup>-1</sup>. Poziom redukcji stężenia białek w odpadach po stabilizacji jest analogiczny do ubytku tłuszczów. Dla serii badawczej A zastosowanie dawki utleniacza 100 i 250 cm<sup>3</sup>·kg<sub>sm</sub><sup>-1</sup> nie wykazało zauważalnej efektywności usuwania białek. Stopień redukcji stężenia białek w zakresie od 20,1 do 32,6% uzyskano dla objętości utleniacza 500, 800 i 1000 cm<sup>3</sup>·kg<sub>sm</sub><sup>-1</sup>. W przypadku dwukrotnego zwiększenia stężenia katalizatora RF uzyskano znacznie wyższą efektywność usuwania białek. Dla serii badawczej B uzyskany stopień redukcji białek wynosił kolejno 11,1; 12,5; 37,3; 41,3; i 45,4%. Końcowe stężenie białek po stabilizacji przy zastosowaniu najwyższej dawki utleniacza wynosiło w serii badawczej A 178,2 g·kg<sub>sm</sub><sup>-1</sup> natomiast w serii B 144,5 g·kg<sub>sm</sub><sup>-1</sup>.



Rys. 3. Stężenia białek po procesie stabilizacji dla serii A i B.

#### 4. Dyskusja i wnioski

Podstawowym czynnikiem decydującym o efektywności ubytku związków organicznych w procesie chemicznej stabilizacji odpadów jest zastosowana dawka reagentów chemicznych. W opisanych tu badaniach jako reagenty RF wykorzystano 30% r-r H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w ilości od 100 do 1000 cm<sup>3</sup>·kg<sub>sm</sub><sup>-1</sup> oraz jony Fe<sup>2+</sup> w stosunku molowym względem utleniacza w wysokości 1:10 i 2:10. Przedstawione wyniki jednoznacznie wykazują, że wraz ze wzrostem dawki utleniacza oraz stosunku molowego Fe<sup>2+</sup> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zwiększa się efektywność usuwania białek i tłuszczów oraz obniża się udział ogólnej masy organicznej stabilizowanych odpadów. Dla serii badawczej B dwukrotnie zwiększono stężenie katalizatora RF w odniesieniu do serii A, dzięki czemu uzyskano znacznie wyższy ubytek ocenianych wskaźników. Dla serii badawczej A usuwanie związków organicznych było zauważalne dopiero dla dawek utleniacza w zakresie od 500 do 1000 cm<sup>3</sup>·kg<sub>sm</sub><sup>-1</sup>. Zależności te wykazują, że podstawowym czynnikiem inhibitującym utlenianie związków organicznych na drodze RF jest stężenie katalizatora reakcji. Jony Fe<sup>2+</sup> powodują rozerwanie podwójnego wiązania w grupie nadtlenowej H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prowadząc tym samym do wytworzenia rodników hydroksylovych. W dalszym etapie procesu rodniki utleniają związki organiczne do materii nieorganicznej. Niewystarczające stężenie jonów Fe<sup>2+</sup> prowadzi do utraty części potencjału utleniającego układu co przekłada się na obniżenie efektywności procesu stabilizacji odpadów.

W przedstawionych badaniach stosunek molowym żelazo : utleniacz wynosił 1:10 oraz 2:10. Dane literaturowe podają, że dla odpadów o bardzo wysokim ładunku związków organicznych

stosunek ten może sięgać nawet wartości 10:10 (Barbusiński, 2013). Z tego względu konieczna jest kontynuacja badań z zastosowaniem wyższych stężeń jonów  $Fe^{2+}$ , co pozwoli na optymalizację procesu chemicznej stabilizacji odpadów.

Uzyskana efektywność usuwania analizowanych związków organicznych nie jest wystarczająca do zakwalifikowania RF jako samodzielnej metody stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego. Proces ten może jednak zostać wykorzystany jako metoda wstępnej obróbki odpadów poprzedzający stabilizację biologiczną. Jak podaje literatura (Sun i in., 2014) odpady o podwyższonej zawartości tłuszczów inhibują przebieg fazy metanogennej w procesie fermentacji metanowej. Jest to spowodowane generowaniem długocząsteczkowych kwasów tłuszczowych jako produktów hydrolizy tłuszczów. Kwasy tłuszczowe akumulują się w układzie i prowadzą do obniżenia pH środowiska reakcji co inhibuje aktywność bakterii metanogennej. Obniżenie początkowego stężenia tłuszczów w odpadach poprzez ich wstępną chemiczną stabilizację na drodze RF pozwoliłoby na uniknięcie powyższych problemów technologicznych oraz zwiększenie produkcji biogazu. Możliwość połączenia procesów chemicznej oraz biologicznej stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego wymaga przeprowadzenia dalszych szczegółowych badań.

## 5. Literatura

- Andriamanohiarisoamanana FJ, Saikawa A, Kan T i in. (2018) Semi-Continuous Anaerobic Co-Digestion of Dairy Manure, Meat and Bone Meal and Crude Glycerol: Process Performance and Digestate Valorization, *Renewable Energy* 128: 1–8.
- Barbusiński, K (2005) Toxicity of Industrial Wastewater Treated by Fenton's Reagent, *Polish Journal of Environmental Studies*, 14 (1): 11–16.
- Barbusiński K (2013) Zaawansowane Utlenianie w Procesach Oczyszczania Wybranych Ścieków Przemysłowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- Barbusiński K, Fajkis S (2011) Optimization of the Fenton oxidation of wastewater generated by rape oil soapstock splitting, *Environmental Progress and Sustainable Energy* 30 (4): 620-631.
- Cascarosa E, Gea G, Arauzo J (2012) Thermochemical processing of meat and bone meal: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (1): 942-957.
- Cheng M, Zeng G, Huang D i in. (2016) Hydroxyl Radicals Based Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Remediation of Soils Contaminated with Organic Compounds: A Review, *Chemical Engineering Journal* 284: 582-598.
- Costa M, Bernardi F, Costa L I in. (2017) Composting as a Cleaner Strategy to Broiler Agro-Industrial Wastes: Selecting Carbon Source to Optimize the Process and Improve the Quality of the Final Compost, *Journal of Cleaner Production* 142: 2084–92.
- Ebrahiem E, Al-Maghrabi, Mobarki A (2017) Removal of Organic Pollutants from Industrial Wastewater by Applying Photo-Fenton Oxidation Technology, *Arabian Journal of Chemistry* 10; 1674–79.
- Janda A, Marcinkowski T (2019 A) Ocena możliwości zastosowania reakcji Fentona do usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z wybranych odpadów przemysłowych i gleb, *Przemysł chemiczny* 1 (3): 413-418.
- Janda A, Marcinkowski T (2019 B) Możliwości modyfikacji procesu Fentona w aspekcie skuteczności utleniania trudno biodegradowalnych zanieczyszczeń organicznych, *Ochrona Środowiska* 41 (1): 47-53.
- Lemaire J, Mora V, Faure P I in. (2019), Chemical Oxidation Efficiency for Aged, PAH-Contaminated Sites: An Investigation of Limiting Factors, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (3).
- Lu S, Zhang X, Xue Y (2017) Application of Calcium Peroxide in Water and Soil Treatment: A Review, *Journal of Hazardous Materials* 337: 163–77.
- Moore J, DeVries J, Lipp M i in. (2010) Total Protein Methods and Their Potential Utility to Reduce the Risk of Food Protein Adulteration, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 9 (4): 330–57.
- Mushtaque A, Simon MA, Sherrin A i in. (2011) Treatment of Polychlorinated Biphenyls in Two Surface Soils Using Catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Propagations, *Chemosphere* 84 (7): 855–62.

- Northup A, Cassidy D (2008) Calcium peroxide (CaO<sub>2</sub>) for use in modified Fenton chemistry, *Journal of Hazardous Materials* 152 (3), 1164-1170.
- Prazeres AR, Carvalho F, Rivas J i in. (2013) Fenton-like Application to Pretreated Cheese Whey Wastewater, *Journal of Environmental Management* 129: 199–205.
- Sadecka Z, Suchowska-Kisielewicz M (2016) Możliwość Wykorzystania Substratów Organicznych w Procesie Fermentacji, *Rocznik Ochrona Środowiska* 18: 400-413.
- Salwiczek S, Barbusiński K, Dymaczewski Z i in. (2016) Preliminary studies on modified Fenton and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for purification of wastewater from 2-ethylhexyl nitrate production, *Przemysł Chemiczny* 95 (1): 118-120.
- Smaoui Y, Mseddi S, Ayaid N i in. (2019) Evaluation of Influence of Coagulation/Flocculation and Fenton Oxidation with Iron on Landfill Leachate Treatment, *Environment Protection Engineering* 45 (1): 139–53.
- Sun Y, Wang D, Yan J (2014) Effects of Lipid Concentration on Anaerobic Co-Digestion of Municipal Biomass Wastes, *Waste Management* 34 (6): 1025–34.



## **6. Przegląd materiałów roślinnych stosowanych w biogazowniach rolniczych** Review of plant materials used in agricultural biogas plants

Kupryaniuk Karol <sup>(1)</sup>, Oniszczyk Tomasz <sup>(1)</sup>, Combrzyński Maciej<sup>(1)</sup>, Lisiecka Katarzyna <sup>(1)</sup>,  
Rodzeń Anna<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Katedra Techniki Ciepłej i Inżynierii Procesowej, Wydział Inżynierii Produkcji, Uniwersytet  
Przyrodniczy w Lublinie,

<sup>(2)</sup>Katedra Energetyki i Środków Transportu, Wydział Inżynierii Produkcji, Uniwersytet  
Przyrodniczy.

Opiekun naukowy: dr hab. Tomasz Oniszczyk

Karol Kupryaniuk: karol.kupryaniuk@o2.pl

Słowa kluczowe: biomasa lignocelulozowa, celuloza, fermentacja metanowa

### **Streszczenie**

Jednym z najczęściej stosowanych substratów do produkcji biogazu jest kiszonka kukurydziana i buraczana. Istnieje możliwość wykorzystania odpadów owocowych i warzywnych, jako produktów ubocznych, które stają się pożądanym źródłem w biogazowniach i mogą być wykorzystywane w bardziej skuteczny sposób, nie obciążając środowiska. Obecnie trwają badania nad wykorzystaniem różnych rodzajów surowców lignocelulozowych, które wcześniej nie były substratem w biogazowniach rolniczych. Jest to możliwe dzięki odpowiedniej obróbce wstępnej surowców.

### **1. Wstęp**

Polskie rolnictwo jest w stanie wygenerować w ciągu roku około 30 mln ton odpadów pochodzenia roślinnego, do których możemy zaliczyć między innymi zdrewniałe siano traw, liście, odpady owocowo-warzywne lub odpady z produkcji hodowlanej. Substrat do produkcji biogazu jest praktycznie wszędzie. Wiele surowców jest marnowanych lub niewłaściwie przetwarzanych. Wiele łąk jest koszonych tylko raz lub dwa razy w roku. Trzeci pokos nie jest wykorzystywany paszowo, a mógłby być wykorzystywany jako substrat w biogazowniach. Kolejnym przykładem może być biomasa powstająca przy pielęgnacji terenów zieleni ogólnodostępnej i osiedlowej, która jest najczęściej palona, co przyczynia się do emisji gazów oraz pyłów. Istnieje możliwość zagospodarowania tych odpadów w biogazowniach rolniczych, które dzięki przeprowadzeniu procesu fermentacji metanowej są w stanie przetworzyć dany surowiec i pozyskać z niego metan, który spalany jest w silnikach kogeneracyjnych produkujących energię cieplną oraz energię elektryczną (Kowalczyk-Juśko 2011). Biogazownie rolnicze wykorzystują głównie kiszonki kukurydziane i buraczane. Ulokowanie biogazowni oraz to z jaką mocą mogą pracować zależy od dostępności substratów. Odpowiednim miejscem na ulokowanie biogazowni jest towarzystwo dużych ferm hodowlanych, z których może być pozyskiwana gnojowica lub obornik. Innym przykładem może być otoczenie takich przedsiębiorstw jak: gorzelnie, browary lub zakłady przetwórstwa owocowo-warzywnego, z których odpady mogą być w pełni wykorzystane, co niweluje koszty utylizacji oraz wpływa na uzysk energii. Kolejnym plusem jest to, że po przeprowadzeniu fermentacji metanowej rolnik, od którego pozyskiwany jest substrat do biogazowni, może pozyskać naturalny nawóz bogaty w azot, fosfor i potas.

Rynek biogazowy wciąż się rozwija. Powstają coraz nowocześniejsze biogazownie tzw. biogazownie trzeciej generacji. Według danych literaturowych liderem branży biogazowej są Niemcy, w których pod koniec 2008 roku odnotowano 4000 funkcjonujących biogazowni (Weiland 2010). W Polsce pierwsza biogazownia rolnicza, która funkcjonuje do tej pory, powstała w 2005 roku. W 2015 roku w rejestrze Agencji Rynku Rolnego odnotowano ponad 50 biogazowni rolniczych (Tytko 2013). Fermentacja metanowa surowców lignocelulozowych możliwa jest dzięki

zastosowaniu odpowiedniej obróbki wstępnej (mikronizacja, steamexplosion, ekstruzja), która wpływa na rozerwanie wiązań celulozowych na cukry proste, co umożliwia przyspieszenie procesu fermentacji metanowej oraz wzrost uzysku biogazu przy niewielkich nakładach energetycznych i kosztowych. Wysokie ciśnienie oraz temperatura wpływają na hydrolizę lipidów, węglowodanów, białek, celulozy oraz hemiceluloz. Fermentacja metanowa jest złożonym procesem biochemicznym, którą można podzielić na 4 etapy: hydrolizę, kwasogenezę, octanogenezę i metanogenezę. Wielkocząsteczkowe substraty tworzące biomasę (węglowodany, tłuszcze, białka) są rozkładane w warunkach beztlenowych przy wykorzystaniu odpowiednich gatunków i szczepów bakterii do alkoholi lub do niższych kwasów organicznych, a następnie do związków prostych, metanu i dwutlenku węgla ( $\text{CH}_4$  50-75% i  $\text{CO}_2$  25-50%). W warunkach naturalnych proces ten zachodzi w żołądkach przeżuwaczy, na dnach zbiorników wodnych oraz torfowiskach (Frigon i Guoit 2010; Podkówka 2012). Bakterie metanowe są bardzo wrażliwe na zmiany warunków środowiskowych, m.in. pH, temperatury, stężenie inhibitorów oraz tempo ich namnażania, dlatego metanogeneza uważana jest za etap ograniczający szybkość procesu fermentacji metanowej (Witaszek i in. 2013).

## 2. Przegląd surowców

Biogazownie rolnicze wykorzystują głównie odpady z produkcji zwierząt hodowlanych. Do takich substratów zaliczamy między innymi gnojowicę lub obornik. Istnieje możliwość przeznaczenia około 700 tys. ha na uprawę roślin wykorzystywanych w biogazowniach rolniczych. Jednym z takich surowców jest kukurydza, która zdominowała rynek biogazu. W biogazowniach rolniczych wykorzystywana jest w postaci kiszonek. Sama kukurydza, w odróżnieniu od innych roślin zbożowych, charakteryzuje się wysoką wydajnością biogazu, wyższym plonem suchej masy z hektara oraz niższymi kosztami uprawy. Na wybór kukurydzy istotny wpływ ma wydajność biogazowa z powierzchni uprawy oraz indywidualne warunki glebowo-klimatyczne gospodarstwa. Rolnicy w pełni opanowali technologie uprawy, zbioru oraz zakiszania, dzięki czemu istnieje możliwość długotrwałego magazynowania tego surowca. Obecnie istnieją specjalne odmiany kukurydzy, które w porównaniu do odmian paszowych, charakteryzują się wysokim plonem suchej masy oraz wyższą wydajnością produkcji biogazu. Kiszonki kukurydziane stosowane w biogazowniach powinny charakteryzować się wysoką zawartością polisacharydów strukturalnych oraz powinny się charakteryzować liczbą FAO (plon suchej masy oraz termin zbioru) w przedziale od 250 do 370. Najlepszym surowcem do produkcji biogazu są odmiany, w których zawartość suchej masy przyjmuje wartość około 30%, surowce te charakteryzują się stabilnością tlenową kiszonek, a rośliny zbierane w pełnej dojrzałości ziarna (40% zawartości suchej masy) posiadają niższą przydatność do produkcji biogazu. Proces zakiszania przyczynia się do powstawania produktów fazy kwasowej fermentacji metanowej (kwas octowy, alkohole oraz inne kwasy tłuszczowe).

Prócz typowych kiszonek kukurydzianych, istnieje możliwość wykorzystywania słomy z kukurydzy, której wydajność energetyczna z 1 tony jest około trzykrotnie wyższa niż wydajność takiej samej ilości kiszonki kukurydzianej. Przy wykorzystaniu niezakiszzonej słomy kukurydzianej należy zastosować odpowiednią obróbkę wstępną, oprócz rozdrobnienia może być wykorzystany proces ekstruzji, dzięki któremu następuje rozerwanie wiązań lignocelulozowych na cukry proste, których fermentacja jest szybsza niż nieprzetworzonych surowców. Dodatkowym atutem jest to, że ekstrudowana słoma kukurydziana tonie, nie tworząc kożucha, dzięki czemu nie dochodzi do zatkania komory fermentacyjnej (Oniszczuk i in. 2017). Do celów biogazowych stosowana jest słoma zarówno ze zbóż ozimych (pszenica, żyto, pszenżyto), jak i jarych (jęczmień, owies). Zbiory przeprowadzane są w lipcu, gdy ziarna osiągną fazę dojrzałości mleczej. Zielonki w tym czasie zawierają około 25% suchej masy, dzięki czemu nie trzeba ich podsuszać, a sam proces zakiszania przebiega dobrze. Wśród zbóż najczęściej stosowanymi surowcami są żyto i owies. Zbiór żyta odbywa się sezonowo i wynosi w przybliżeniu od 5 do 6 t ha<sup>-1</sup>, przy czym stosunek ziarna do słomy wynosi 1:1,6. Żyto jest przykładem rośliny, używanej do produkcji kiszonek z całych roślin zbożowych (GPS-Ganzpflanzensilage), co ma uzasadnienie w możliwości utrzymania podłoża o takich samych właściwościach przez cały rok. Długość siewki stosowanej do zakiszania na cele biogazowe wynosi: 1-3mm, 8-11mm, 10-15mm oraz 20-24mm (Dörfler 1990). Owies jest rośliną, która jest wrażliwa na niedobór wody, dlatego należy stosować odpowiednie przyrodnicze płodozmiany (np. po



ziemniakach). Przy uprawie tej rośliny ważną jest też odpowiednia pora siewu. Owies należy do roślin wcześniejszego siewu, a każde opóźnienie powoduje obniżenie jego plonu. Słomy roślin zbożowych często są wykorzystywane jako ściółka przy chowie zwierząt gospodarskich, która trafia do biogazowni rolniczych pod postacią obornika. Słoma należy do uciążliwych paliw, której spalanie wymaga specjalnie skonstruowanych kotłów. Słomy, które przeznaczone są na cele energetyczne, muszą mieć odpowiednią wilgotność oraz skład chemiczny. Parametry te są zależne od rodzaju słomy oraz od stopnia jej zwiędnięcia, który dzieli słomę na „szarą” i „żółtą”. Różnicą jest to, że słomę żółtą zbiera się bezpośrednio po żniwach, a słoma szara pozostawiona jest na polu, gdzie wpływają na nią zmienne warunki atmosferyczne, następnie taka słoma zostaje wysuszona. Słoma szara, której spalanie zmniejsza wytwarzanie popiołu, jest słomą bardziej przydatną do celów energetycznych.

Burak (cukrowy lub pastewny) jest rośliną często wykorzystywaną w biogazowniach rolniczych. Roślina ta posiada wysoki przyrost masy, wielkość zbioru w przypadku buraka cukrowego wynosi od 500 do 600 dt ha<sup>-1</sup>, a w przypadku buraka pastewnego o największej masie może liczyć około 900 dt ha<sup>-1</sup>, w pozostałych od 600 do 700 dt ha<sup>-1</sup>. Na wielkość zbioru buraka wpływa rodzaj zastosowanej odmiany, warunki klimatyczne i glebowe. Taką samą zależność można zauważyć podczas zbioru naci. Zależność masy buraka względem masy naci w przypadku buraka cukrowego wynosi 1:0,8, a w przypadku buraka pastewnego 1:0,5. Burak o podwyższonej masie wykazuje zależność buraka względem naci równą 1:0,3-0,4. Po zastosowaniu dokładnego rozdrobnienia buraki uzyskują dość wysoką zdolność rozkładu. Problemem występującym podczas suchego czyszczenia surowców jest przywieranie resztek ziem, które gromadzą się na surowcu oraz ich gromadzenie na dnie fermentora, skutkiem tego jest zajęcie cennej przestrzeni do fermentowania. Ze względu na sezonowość zbiorów buraków i ich naci konieczne jest ich składowanie, co umożliwi całoroczny dostęp do podłoża. Zebrany surowiec zazwyczaj składowany jest w formie zakiszonych rozdrobnionych roślin. Konsystencja papki rozdrobnionego surowca uniemożliwia jego składowanie w silosach przejazdowych, dlatego do jego przechowywania wykorzystuje się szczelne zbiorniki (Dörfler 1990).

### **3. Uprawy dedykowane**

Wszystkie rośliny można nazwać energetycznymi, ponieważ podczas spalania istnieje możliwość odzyskania z nich energii. Roślinami typowo energetycznymi są rośliny, z których z 1 ha można wytworzyć ponadprzeciętną ilość biomasy wykorzystywanej do produkcji energii użytkowej (Dubas 2004). Polska ze względu na posiadanie olbrzymich powierzchni gruntów odłogowych i nieużytkowych (0,41 ha na osobę) postrzegana jest jako liczący się producent biomasy na cele energetyczne. Produkcja biomasy na cele energetyczne wymaga racjonalnego zaplanowania tej inwestycji. Należy wziąć pod uwagę fakt, że produkcja biomasy nie może oddziaływać negatywnie na produkcję żywności. Największe nakłady finansowe pod względem finansowym i energetycznym ponoszone są w pierwszym roku założenia plantacji. Związane jest to z wysoką ceną sadzonek oraz kosztem przygotowania pola pod uprawę, które często wiąże się z wykonaniem zabiegów chemicznych oraz przeprowadzeniem orki przed wiosennym sadzeniem, co ma na celu zniszczenie chwastów. Określając potencjalną powierzchnię upraw wieloletnich roślin energetycznych, należy wziąć pod uwagę: gleby gorsze, maksymalny dopuszczalny udział tych gruntów, który nie zaburzy produkcji żywności i pasz, a także bioróżnorodności. Powierzchnia nie może obejmować terenów, na których roczna suma opadów nie przekracza 550 mm, obszarów chronionych oraz obszarów górskich, których wysokość przekracza 350 m n.p.m. Jedną z takich roślin jest słonecznik bulwiasty (*Helianthus tuberosus*), powszechnie zwany topinamburem, który należy do roślin astrowatych, a jego wysokość waha się od 2 do 4m. Roślina ta charakteryzuje się wzniesioną łodygą o średnicy do 3 cm (Góral 1999). Liście i łodygi topinamburu stanowią karmę dla zwierząt gospodarskich oraz mogą znaleźć zastosowanie w formie kiszonki. Topinambur ma niewielkie wymagania klimatyczne. Dzięki silnie rozwiniętemu systemowi korzeniowemu jest w stanie zaopatrzyć się w wodę i składniki mineralne. W zależności od panujących warunków pogodowych topinambur różnie się rozwija. Ciepły i słoneczny okres wegetacyjny pozytywnie wpływa na intensywne zawiązywanie bulw, a podczas chłodnego okresu znacznie rozwija się masa zielona. Bulwy słonecznika dobrze znoszą niskie temperatury sięgające nawet do -30°C, dzięki czemu mogą być uprawiane na tym samym

stanowisku przez 5 lat. Uprawa topinamburu, podobnie jak innych roślin okopowych, najlepiej udaje się na glebach średnio zwięzłych i przewiewnych, posiadających duże zasobności składników pokarmowych i dostatecznej wilgotności (Gostowski, 2003). Z węzłów podziemnej części łodygi wyrastają korzenie oraz pędy podziemne (rozłogi), zwane też stolonami, to na ich końcach tworzą się bulwy. Pod względem anatomicznym stanowią one silnie skrócone, zgrubiałe, mięsiste łodygi podziemne, które biorą udział w wegetatywnym rozmnażaniu. Bulwy topinamburu są dość liczne, niewielkie, a ich kształt jest nieregularny i guzowaty. Jedna roślina jest w stanie wytworzyć do 50 bulw, których średnia masa waha się w granicach 20-25 g (Gutmański i Pikulik 1994). Barwa skórki bulw może być biała, żółta lub o różnych odcieniach czerwieni do barwy fioletowej. Duży potencjał energetyczny tej rośliny wynika z tego, że na te cele mogą być przydatne zarówno bulwy, jak i łodygi.

Kolejnym surowcem mogą być różne rodzaje wierzby, wśród których największy areal (około 3000 ha) zajmuje wierzba krzewiasta. Znaczna część plantacji służy do komercyjnej produkcji sadzonek, mniejsza część, nieprzekraczająca 1000 ha, przeznaczana jest bezpośrednio na cele energetyczne. Plantacje w większości mają charakter kilkuhektarowych upraw, z przeznaczeniem na potrzeby własne lub na potrzeby lokalnych niewielkich odbiorców np. komunalnych kotłowni na biomasę. Najczęściej występującymi gatunkami dziko rosnącej wierzby w Polsce są formy drzewiaste (biała, krucha i siwa) i krzewiaste (wiciowa, migdałowa, szara i purpurowa). Wierzba wiciowa (*Salix spp.*) należy do rodziny wierzbowatych obejmujących około 300 gatunków, z czego w Polsce występuje ich około 28. Istnieją też różnego rodzaju mieszańce, które trudno zakwalifikować do którejś z grup. Rozmnażanie wegetatywne przeprowadzane jest za pomocą sadzonek wyciętych z jednorocznych sztoprów o długości 20-25 cm i średnicy 0,7-1,5 cm. Zadowalającą produktywność wierzby można uzyskać na polach posiadających II, III i IV klasę bonitacyjną, które powinny charakteryzować się znaczną zawartością próchnicy oraz być dostatecznie głębokie, co sprzyja rozrostowi korzeni. Plonowanie wierzby może być ograniczone przez niedostatek wody w czasie jej plonowania, dlatego gleby suche i piaszczyste należące do V i VI klasy bonitacyjnej nie nadają się do zakładania plantacji. Optymalny poziom wód gruntowych pod uprawę wierzby energetycznej wynosi 100-300 cm dla gleb piaszczystych i 160-190 cm dla gleb gliniastych (Dubas i Tomczyk 2005).

Trawy z rodzaju *Miscanthus* (miskant olbrzymi i cukrowy) należą do najbardziej wydajnych traw mogących stanowić źródło energii odnawialnej. Gatunki te występują naturalnie m.in. w Rosji, Chinach, Japonii czy Tajlandii, mają silny system korzeniowy, ich pędy generatywne dorastają do 5 m, a średnica ich łodygi osiąga do 5 cm. Do Europy gatunek ten trafił z Azji w 1935 roku. W tych warunkach klimatycznych tworzy pędy o wysokości od 2 do 3,5 m. Plon z jednego hektara wynosi od 10 do 30 t suchej masy w przypadku miskanta olbrzymiego oraz od 5 do 20 t suchej masy w przypadku miskanta cukrowego. W polskich warunkach klimatycznych zaleca się prowadzić zbiory jesienią, gdy liście są już wystarczająco kruche, a dłuższe pozostawienie ich na polu powodowałoby znaczne straty. Aktualnie rośliny te nie są jeszcze uprawiane w Polsce na dużą skalę, niemniej jednak ze względu na dużą produkcję biomasy, uprawy te mogą się powiększać. Biomasa z tych roślin może być wykorzystywana zarówno podczas spalania w kotłowniach do pozyskania energii cieplnej, ale i istnieje możliwość wykorzystania jej w procesie fermentacji metanowej (Gutowska 2005).

#### 4. Podsumowanie

W ostatnich latach coraz prężniej rozwijają się technologie pozwalające zagospodarować odpady, które obciążają ekosystem. Jednym z takich rozwiązań jest zagospodarowanie tych odpadów i wykorzystanie ich w biogazowniach rolniczych, które poprzez spalanie uzyskanego w wyniku fermentacji metanu w silnikach kogeneracyjnych są w stanie wygenerować energię elektryczną i ciepłą. Oprócz odpadów powstających w sektorach przemysłowych (wytłoki jabłek, wywar gorzelniany, wytłoki buraczane) istnieje możliwość zagospodarowania odpadów powstających przy chowie zwierząt gospodarskich (obornik, gnojowica, słomy, nieużytki zielone). Druga grupa tych substratów może być pozyskiwana bezpośrednio od rolnika, który po zakończeniu procesu fermentacji metanowej w biogazowni może pozyskać naturalny nawóz, który bogaty jest w azot, fosfor i potas. Większość pozyskiwanych substratów należy poddać wcześniejszej obróbce wstępnej, dzięki której proces fermentacji metanowej może zachodzić w sposób szybszy i efektywniejszy.

Istnieją także specjalne uprawy roślin z przeznaczeniem na cele biogazowe, można do nich zaliczyć słonecznik bulwiasty (topinambur) czy też wierzbę energetyczną. Stosowanie takich upraw pozwala zagospodarować nieużytki rolne pozyskując jednocześnie surowce do produkcji energii. Należy jednak wziąć pod uwagę fakt, że produkcja biomasy nie może oddziaływać negatywnie na produkcję żywności.

## 5. Literatura

- Dörfler H (1990) *Der praktische Landwirt*; 4.wyd.; BLV Verlagsgesellschaft München.
- Dubas JW (2004) Co to są rośliny energetyczne? *Więś Jutra*, 8-9(73-74), 10-11.
- Dubas J, Tomczyk A (2005) *Zakładanie, pielęgnacja i ochrona plantacji wierzby energetycznych*, Wydawnictwo SGGW, Warszawa.
- Frigon JC, Guiot SR (2010) Biomethane production from starch and lignocellulosic crops: a comparative review, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4, 447-458.
- Gutowska A E (2005) Rośliny energetyczne – trawy. *Informator Mazowiecki*. (<https://www.drewno.pl/artykuly/1811,rosliny-energetyczne-8211-trawy.html>)
- Gutmański I, Pikulik R (1994) Porównanie wartości użytkowej kilku biotypów topinamburu (*Helianthus tuberosus* L.), *Biuletyn IHAR*, 189, 91-100.
- Gostowski M (2003) *Kotłownie na biomase. Słoma - drewno - rośliny energetyczne. Materiały Konferencyjne. Energia odnawialna - wybór na nowe stulecie. Regionalne Centrum Doradztwa, Rozwoju Rolnictwa i Obszarów Wiejskich. Poświętne, Płońsk.*
- Góral S (1999) *Topinambur - słonecznik bulwiasty - Helianthus tuberosus*. W: *Nowe rośliny uprawne na cele spożywcze, przemysłowe i jako odnawialne źródło energii*, (red.) Nalborczyk E., Wyd. SGGW, Warszawa.
- Kowalczyk-Juśko A (2011) Potencjał surowców do produkcji biogazu na terenie gminy Łaszczów, *Ekonomia i Środowisko*, 2, 139-157.
- Oniszczuk T, Kupryaniuk K, Smurzyńska A, et al. (2017). Effect of extrusion-cooking parameters on energetic efficiency of corn straw during methane fermentation. W: *3rd International Conference on Energy and Environment: bringing together Economics and Engineering*, 29-30 June 2017: *Proceedings of the 3rd International Conference on Energy and Environment*, 307-312, Porto, School of Economics and Management of the University of Porto.
- Podkówa W (2012) *Biogaz rolniczy – odnawialne źródło energii. Teoria i praktyczne zastosowanie*, Powszechnie Wydawnictwo Rolnicze i Leśne.
- Tytko R (2013) *Urządzenia i systemy energetyki odnawialnej*, Wydawnictwo i Drukarnia Towarzystwa Słowaków w Polsce, Kraków.
- Weiland P (2010) Biogas production: current state and perspectives, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85, 849 – 860.
- Witaszek K, Pilarzski K, Czekala W i in. (2013) Zasady doboru substratów do biogazowni rolniczej, *Instal*, 5, 14-16.



## **7. Ekstruzja biomasy i bioodpadów: dobry sposób na przygotowanie i sanitację substratów do produkcji biogazu**

Biomass and waste extrusion: a good way to prepare and sanitize substrates for biogas production

Karol Kupryaniuk, Tomasz Oniszczyk, Katarzyna Lisiecka, Maciej Combrzyński

Katedra Techniki Ciepłej i Inżynierii Procesowej, Wydział Inżynierii Produkcji, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

Opiekun naukowy: dr hab. Tomasz Oniszczyk

Karol Kupryaniuk: karol.kupryaniuk@o2.pl

Słowa kluczowe: biomasa lignocelulozowa, celuloza, obróbka wstępna

### **Streszczenie**

Surowce roślinne stosowane w biogazowniach rolniczych powinny być poddane wstępnej obróbce. Jedną z takich metod jest proces ekstruzji. Podczas tego procesu zachodzi szereg zmian fizycznych i chemicznych. Kluczową zmianą jest zerwanie wiązań lignocelulozowych, dzięki czemu surowiec skutecznie ulega fermentacji metanowej. Ekstruzja należy do procesów HTST, ponieważ surowiec znajdujący się w wylączarce pozostaje w nim od kilku sekund do kilku minut.

### **1. Wstęp**

Coraz częściej zwraca się uwagę na zanieczyszczenie środowiska naturalnego. Spowodowane jest to zwiększeniem produkcji rolniczej i hodowli zwierząt, a także ze stopniem przetwarzania produktów rolno-spożywczych. Surowce, które mogą być wykorzystane w biogazowniach mogą pochodzić z: produkcji rolniczej (pozostałości po zbiorach), hodowli zwierząt (gnojowica, ściółka, pozostałości paszowe), przemysłu rolno-spożywczego (wywary, pulpy i osady), ubojni (krew, treści żołądkowe). Większość z tych odpadów zawiera składniki niezbędne do rozwoju mikroorganizmów, wśród których wyróżniamy: białka, mikroelementy, witaminy, węglowodany (celuloza, skrobia, cukry), tłuszcze i pierwiastki biogenne. Pozostawienie ich w stanie surowym może przyczynić się do powstania zagrożenia sanitarnego, w tym mikroflory patogennej, a także problemów środowiskowych wynikających z naturalnej biodegradacji przez mikroorganizmy. Rozkład odpadów powoduje emisję gazów ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ) do atmosfery oraz wód powierzchniowych i gruntowych powodując eutrofizację ekosystemu. Najbardziej przydatnymi i ekonomicznymi metodami degradacji są metody biotechnologiczne, podczas których następuje przekształcenie odpadów organicznych w energię oraz nawozy lub pasze. Proces fermentacji prowadzi do utlenienia związków dzięki czemu powstaje m. in. etanol, propionin, izopropanol, bursztynian, aceton i kapronian. Związki te dzięki swoistej fermentacji lub oddychania beztlenowego mogą wytwarzać metan. Fermentacja przyczynia się do przekształcenia energii zawartej w płodach rolnych w paliwo, obniża niekorzystne oddziaływanie na środowisko oraz prowadzi do pozyskania płynnego nawozu. Polska zgodnie z polityką energetyczną Unii Europejskiej zobowiązała się do 2020 do zwiększenia produkcji energii ze źródeł odnawialnych do 15%, a do 2030 do 20%. Dlatego w Polsce powinno się zwiększyć produkcję biomasy innej niż leśna. Przykładem może być rozwój upraw roślin energetycznych (Kołodziej 2012; Rubczyński i in. 2013). Według raportu Europejskiej Agencji Środowiska, Polska w 2020 roku całkowity potencjał energetyczny będzie wynosił 33 MtOE (megaton ekwiwalentu olejowego) w tym 73% stanowić będą uprawy rolnicze, a do końca 2030 roku wzrośnie do 39 MtOE, a w tym 77% udział pochodzący z upraw rolniczych. Wykorzystanie odnawialnych źródeł energii (OZE), w tym biomasy lignocelulozowej jest priorytetem gospodarczym państw członkowskich Unii Europejskiej oraz Stanów Zjednoczonych (Gizińska-Górna i in. 2016; Kowalczyk-Juśko i in. 2017). Obróbka wstępna surowców lignocelulozowych ma istotny wpływ na proces fermentacji metanowej. Kluczową zmianą jest zerwanie wiązań lignocelulozowych, dzięki czemu surowiec bardziej skutecznie ulega fermentacji metanowej (Kozłowski i in. 2018). Obróbkę

wstępną uznaje się za efektywną, gdy: poprawia się biodegradacja biomasy poprzez polepszenie dostępu substratów dla bakterii anaerobowych, cechuje się niskim zużyciem wody, energii oraz środków chemicznych, nie powoduje powstawania nowych odpadów, ogranicza straty cennych składników oraz zapewnia opłacalność procesu fermentacji metanowej.

## 2. Fermentacja metanowa

Każda biogazownia zbudowana jest z kosza zasypowego na substrat zaopatrzonego w automatyczny podajnik, zamkniętej komory fermentacyjnej (lub kilku komór), sterowni, agregatu kogeneracyjnego oraz zbiornika na poferment, który jest surowcem odpadowym przy produkcji metanu, znajdującym swoje zastosowanie jako nawóz. Fermentacja metanowa jest skomplikowanym procesem, który musi uwzględniać, to że degradacji może ulegać tylko frakcja organiczna, proces musi być przeprowadzany w zamkniętym zbiorniku (reaktorze) oraz musi uwzględniać ograniczenia dotyczące temperatury procesu, pH, obecność substancji toksycznych oraz skład substratu. Fermentacja metanowa stosowana jest w różnych sektorach przerobu odpadów:

- ścieków z przemysłu spożywczego, fermentacyjnego, z biomasy,
- odpadów rolnych (gnojowica),
- odpady powstające podczas oczyszczania ścieków miejskich,
- przerobu organicznej frakcji stałych odpadów komunalnych.

Ponad 10 000 instalacji dotyczy przerobu osadów ściekowych w oczyszczalniach ścieków, w których produkowana jest elektryczność. Wartość opałowa biogazu (6-7,1 kWh m<sup>3</sup>) jest niespełna dwukrotnie niższa niż gazu naturalnego (12 kWh m<sup>3</sup>). Tradycyjnych biogazowni rolniczych przerabiających gnojowicę jest 6-8 mln, a wysokosprawnych instalacji około 800 (Wheeler 2001/2002). W przebiegu procesu fermentacji można wyróżnić 4 fazy: obróbkę wstępną, właściwy proces fermentacji, przerób biogazu oraz obróbkę końcową przefermentowanej zawiesiny. W czasie obróbki wstępnej dochodzi do separacji nie ulegającego degradacji materiału oraz rozdrabnianiu frakcji biodegradowalnej. Materia organiczna zostaje rozcieńczona przez wodę, osady ściekowe lub recykulowaną ciecz. Po zakończeniu fermentacji, całość jest odwadniana, ciecz recykulowana, a pozostałości trafiają na kompost. Instalacja w Groningen (Holandia), której roczna przepustowość wynosi 85 tys. ton, należy do jednych z największych instalacji przerabiających stałe odpady z gospodarstw domowych (Przywarska 2001). Wyróżniamy kilka systemów przerabiających stałe odpady pochodzące z gospodarstw domowych. Zawartość suchej masy organicznej w tego typu systemach wynosi co najmniej 30%. Należą do nich (Angelidaki i in. 2003):

- Proces Dranco – opracowany w Belgii system termofitowy o wydajności 100-200 m<sup>3</sup> biogazu z tony odpadów. W systemie tym wykorzystano pionowy reaktor z przepływem tłokowym i częściową recykulacją.
- System Kompogas – opracowany w Szwajcarii, wykorzystujący poziomy reaktor z przepływem tłokowym i częściową recykulacją.
- Proces Valorga – opracowany we Francji. Instalacja ta znajduje się m.in. w Amiens. Przepustowość tej instalacji wynosi 85 tys. Mg na rok, a uzysk biogazu z tony odpadu wynosi 80-160 m<sup>3</sup>.
- Proces Biocel – znajdująca się w Lelystad (Holandia) posiada przepustowość 50 tys. Mg na rok.

Coraz bardziej popularną metodą staje się tzw. kofermentacja polegająca na produkcji biogazu z gnojowicy pozyskiwanej z kilku farm, która mieszana jest z innymi odpadami organicznymi pozyskiwanymi np. z przemysłu spożywczego (Sosnowski i in. 2003). Przez to, że gnojowica posiada duże ilości azotu oraz niewielkie ilości suchej masy organicznej, a odpady roślinne lub tłuszczowe niewielkie ilości azotu oraz duże ilości suchej masy organicznej, są idealnymi komponentami do stworzenia zbilansowanego chemicznie materiału, który uzyska wyższą efektywność procesu i zwiększy produkcję biogazu (Sosnowski i Ledakowicz 2003). Zastosowanie kofermentacji przyczynia się do uzyskania wyższego stopnia degradacji składników, lepszej jakości osadu przefermentowanego oraz zwiększenia uzysku biogazu z reaktora 2-3 krotnie.

### 3. Ekstruzja

Ekstruzja należy do procesów typu HTST (High Temperature Short Time) ze względu na to, że znajdujący się w ekstruderze materiał przebywaw nim od kilkunastu sekund do kilku minut. Podczas tego czasu znajdujący się wewnątrz materiał jest mieszany, zagęszczany, ściskany, ścinany, upłynniany i uplastyczniany w końcowej strefie (Oniszczyk i in. 2012). Ekstruzja posiada szerokie zdolności operacyjne oraz znaczny obszar zastosowań. Stosuje się ją m. in. przy produkcji galanterii śniadaniowej, pelletów zbożowych, skrobi modyfikowanych, karm dla zwierząt, materiałów biodegradowalnych, a także przy obróbce wstępnej materiałów lignocelulozowych i bioodpadów stosowanych w biogazowniach. Określone warunki obróbki przyczyniają się do dezintegracji ligninyulatuwając bakteriom dostęp do celulozy i hemicelulozy (Oniszczyk i Pilawka 2013). Wysokie ciśnienie i temperatura panujące podczas ekstruzji przyczyniają się do hydrolizy lipidów, białek, węglowodanów, hemicelulozy, celulozy oraz rozerwania ściany komórkowej, dzięki czemu materiał się uplastycznia. Podczas ekstruzji skrobi następuje jej kleikowanie wraz z towarzyszącym jej rozerwaniem wiązań wodorowych, dzięki czemu wzrasta chłonność wody, lepkości ciasta, elastyczność i skłonność do napowietrzania ciasta. Podstawową zauważaną zmianą podczas obróbki termoplastycznej jest zmiana barwy skrobi od mleczno-białej (120-135°C) do ciemnobrazowej (150-180°C). Substancje białkowe znajdujące się w surowcach roślinnych ulegają denaturacji i teksturyzacji białka przez co ulega obniżeniu jego hydrofilny charakter (Oniszczyk i in. 2014). Zastosowanie procesów termicznych powoduje sterylizację przez co w uzyskanych ekstrudatach istnieje niewielka możliwość skażenia mikrobiologicznego. Tłuszcze biorą udział w syntezie niektórych hormonów tkankowych, są nośnikiem wielu substancji biologicznie czynnych, wchodzą w reakcje z innymi składnikami żywności, ulegają przemianom w warunkach naturalnych i pod wpływem procesów technologicznych. Podczas przemiany tłuszczów mogą powstawać związki pożądane kształtujące smak, kolor, zapach oraz niepożądane takie jak dimery i polimery. W przypadku błonnika, proces ekstruzji powoduje niemal dwukrotne zwiększenie zawartości włókna rozpuszczonego w wodzie w przetwarzanej pszenicy bez istotnych statystycznie zmian ilościowych błonnika w stosunku do wyjściowego materiału przed ekstruzją. Substraty utylizacyjne nie są standardowo wykorzystywane w biogazowniach ale ich zastosowanie może przynieść znaczący efekt; wymagają często dodatkowej obróbki, znacznej wiedzy technologicznej i przestrzegania rygorów stosowania i postępowania z pozostałością pofermentacyjną. Jak wykazały badania amerykańskie, ekstruzję można zastosować do utylizacji odpadów i produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego i przetwarzania ich na paszę przez zastosowanie ekstruzji produktów odpadowych. Na cele biogazowe prócz kiszonek i odpadów z różnych gałęzi przemysłu można wykorzystać specjalnie hodowlane rośliny energetyczne (słonecznik bulwiasty, wierzba energetyczna, pszenica, żyto, miskantus), które mogą być hodowane na glebach słabszych lub na nieużytkach rolnych. Należy jednak pamiętać aby hodowla tych roślin nie kolidowała z gospodarką żywnościową. Gdy mokry towar wchodzi do wyłaczarki, dochodzi do segregacji czyli wytrącania wody przez filtr sitowy i przekładnię ślimakową, na przykład do zbiornika odbiorczego, a odcisnięty produkt trafia do ekstrudera gdzie następuje rozerwanie wiązań lignocelulozowych na cukry proste, których fermentacja jest szybsza niż nieprzetworzonych surowców. Wykorzystanie ekstrudatu wpływa na wzrost produkcji biometanu, zwiększenie degradacji 10-40%, a zapotrzebowanie na energię dla takiego ekstrudera wynosi maksymalnie do 10% nadwyżki energii. Obróbkę wstępną przez ekstruzję można stosować również dla frakcji organicznej odpadów komunalnych w celu zwiększenia wydajności biogazowej. Zwiększenie ciśnienia w ekstruderze poprzez zmniejszenie rozmiaru dyszy otworu wylotowego pozwala na zwiększenie wydajności biogazu. Ponadto, dobrym rozwiązaniem jest dostarczanie zewnętrznego ciepła, które może przyczynić się również do zwiększenia wydajności metanu z ekstrudowanych materiałów. Jednakże przedsiębiorstwo wykorzystujące produkty uboczne pochodzenia zwierzęcego do produkcji biogazu, musi być wyposażone w urządzenie do pasteryzacji/sterylizacji, oraz odpowiednie urządzenie do czyszczenia i dezynfekcji pojazdów i kontenerów, w których transportowane są uboczne produkty zwierzęce nie poddane obróbce. Oprócz tego ekstruzję można wykorzystać do zagospodarowania pofermentu, po częściowym odwodnieniu może być mieszany z wapnem lub innymi stabilizatorami do wytworzenia granulatu

nawozowego. Drugą opcję stanowi zastosowanie pofermentu uzyskanego w warunkach określonych przepisami w mieszankach z nośnikiem roślinnym i zastosowanie jako dodatku paszowego w żywieniu zwierząt. W obydwu przypadkach nie może wykazywać obecności pasożytów jelitowych i chorobotwórczych bakterii, których obecność jest niedopuszczalna w masie pofermentacyjnej. Dzięki wysokotemperaturowej obróbce z zastosowaniem ekstruzji można to niebezpieczeństwo wyeliminować. Wykonanie bilansu energetycznego wyznaczające różnicę energii uzyskanej z biomasy oraz energii pobranej przez maszyny jest warunkiem opłacalności ekonomicznej, jeżeli ilość energii wytworzonej z biogazu jest większa wtedy bilans energetyczny jest dodatni. Na podstawie dostępnych materiałów źródłowych odczytano bilans energetyczny dla mieszanek zawierających 10 i 30% kiszonki ze słomy ryżowej przetwarzanej z zastosowaniem ekstrudera o mocy 74 kW. Przy założeniu, że cena 1 kWh na rynku energii w Polsce wynosi 0,55 zł, zysk wynikający z zastosowania ekstruzji jako obróbki wstępnej wyniesie dla SR 10 – 16,5 zł, a dla SR 30 – 0,55 zł. Na proces ekstruzji wpływa kilka czynników: stopień rozdrobnienia surowców, obroty ślimaka ekstrudera, zastosowany układ plastyfikujący, zastosowanie odpowiedniego ekstrudera (jednoślímakowy, dwuślímakowy), odpowiednia zawartość suchej masy surowca oraz temperatura procesu. Istotnym parametrem wpływającym na proces ekstruzji jest stopień rozdrobnienia substratów, który wpływa na ich efektywniejsze wymieszanie i uzyskanie jednorodnej mieszaniny. Przykładowo dla siewki słomy żytniej przyjmuje się długości: 1-3 mm, 8-11 mm, 10-15 mm i 20-40 mm. Zbyt wysoka wilgotność surowców może spowodować, że surowiec „popłynie” przez co proces ekstruzji będzie przebiegał nieprawidłowo, natomiast zbyt niska wilgotność spowoduje znaczny wzrost energochłonności procesu ekstruzji oraz może doprowadzić do zablokowania ekstrudera. Surowiec może gromadzić się na ściankach cylindra oraz ślimaka ekstrudera, co może spowodować przegrzanie się surowca. Konsekwencją czego jest konieczność przerwania procesu, rozbrojenie maszyny, jej oczyszczenie oraz przezbrojenie i ponowne uruchomienie. Przetworzenie surowca, niezależnie od jego struktury, możliwe jest tylko dzięki zastosowaniu optymalnego jego dowlżenia. Różnica w wilgotności surowca nawet o 1% może powodować wzrost energochłonności procesu nawet o 100%. W takim przypadku dodatkowa obróbka ciśnieniowo-termiczna masy lignocelulozowej może nie mieć uzasadnienia ekonomicznego. W ostatecznej fazie procesu, surowiec tuż po opuszczeniu matrycy bardzo szybko pęcznieje i przybiera porowatą strukturę (gwałtowna przemiana wody w parę wodną). W tym czasie surowiec zostaje otoczony przez uplastycznione struktury białkowe tworzące strukturę zbliżoną do plastra miodu, powstającego z połączenia skrobi i stopionych włókien białkowych.

#### 4. Podsumowanie

Na cele biogazowe można wykorzystywać zarówno produkty uboczne pozyskiwane z przemysłu rolno-spożywczego z oczyszczania ścieków miejskich, przerobu organicznej frakcji stałych odpadów komunalnych, a także ze specjalnie hodowanych roślin energetycznych (słonecznik bulwiasty, wierzby energetyczne). Wszystkie te substraty powinny być uprzednio odpowiednio przygotowane. Przy zastosowaniu ekstruzji jako obróbki wstępnej, ważne jest by dobrać odpowiednie parametry procesu: stopień rozdrobnienia substratów, obroty ślimaka ekstrudera, układ plastyfikujący ekstrudera, odpowiedni ekstruder (jednoślímakowy, dwuślímakowy), odpowiednia zawartość suchej masy surowca oraz temperatura procesu. Zachowanie odpowiednich wytycznych ma późniejsze przełożenie w wynikach ekstruzji. Udowodniono, że ekstrudowana biomasa lignocelulozowa tonie, dzięki czemu nie zalega w komorze fermentacyjnej, a wsad jest w ciągłym ruchu przez co nie dochodzi do powstawania kożucha. Powstający kożuch mógłby spowodować zatkanie się komory fermentacyjnej konsekwencją czego byłoby zatrzymanie pracy biogazowni. Wiązałoby się to z demontażem komory fermentacyjnej, oczyszczeniem, ponownym montażem i uruchomieniem biogazowni. Całość tych prac jest zarówno pracochłonna, jak i kosztowna. Coraz bardziej popularną metodą staje się tzw. kofermentacja polegająca na produkcji biogazu z gnojowicy pozyskiwanej z kilku farm, która mieszana jest z innymi odpadami organicznymi pozyskiwanymi np. z przemysłu rolno-spożywczego. Przez to, że gnojowica posiada duże ilości azotu oraz niewielkie ilości suchej masy organicznej, a odpady roślinne lub tłuszczowe niewielkie ilości azotu oraz duże ilości suchej masy organicznej, są idealnymi komponentami do stworzenia zbilansowanego chemicznie materiału,



który uzyska wyższą efektywność procesu i zwiększenie produkcji biogazu. Zastosowanie kofermentacji przyczynia się do uzyskania wyższego stopnia degradacji składników, lepszej jakości osadu przefermentowanego oraz zwiększenia uzysku biogazu z reaktora 2-3 krotnie. Na cele biogazowe prócz kiszonek i odpadów z różnych gałęzi przemysłu można wykorzystać specjalnie hodowlane rośliny energetyczne (słonecznik bulwiasty, wierzba energetyczna, pszenica, żyto, miskantus), które mogą być hodowane na glebach słabszych lub na nieużytkach rolnych. Należy jednak pamiętać aby hodowla tych roślin nie kolidowała z gospodarką żywnościową.

## 5. Literatura

- Angelidaki I, Ellegaard L, Ahring B K (2003) *Advances Biochemical Engineering./Biotechnology*, 82, 1-33.
- Gizińska-Górna M, Czekala W, Józwiakowski K i in. (2016) The possibility of using plants from hybrid constructed wetland wastewater treatment plant for energy purposes. *Ecological Engineering* 95: 534–541.
- Kołodziej A (2012) Nowe rośliny energetyczne: perz kępkowy wydłużony, Zachodniopomorski Ośrodek Doradztwa Rolniczego, Barzkowice 2012.
- Kowalczyk-Juško A, Kupryaniuk K, Oniszczyk T i in. (2017) Applicability of Jerusalem artichoke in agricultural biogas plants as maize silage alternative. *Proceedings of 3rd International Conference on Energy and Environment, University of Porto, Porto, Portugal*, [https://www.fep.up.pt/conferences/icee2017/images/ICEE2017\\_0808\\_VF.pdf](https://www.fep.up.pt/conferences/icee2017/images/ICEE2017_0808_VF.pdf)
- Kozłowski K, Dach J, Lewicki A i in. (2018) Laboratory simulation of an agricultural biogas plant start-up. *Chemical Engineering & Technology* 41(4): 711-716.
- Oniszczyk T, Wójtowicz A, Mitrus M i in. (2012) Influence of process conditions and fillers addition on extrusion-cooking efficiency and SME of thermoplastic potato starch. *TEKA Commission of Motorization and Energetics in Agriculture*, 12(1): 181-184.
- Oniszczyk T, Piławka R (2013) Wpływ dodatku włókien celulozowych na wytrzymałość termiczną skrobi termoplastycznej. *Przemysł Chemiczny* 2: 265-269.
- Oniszczyk T, Wójtowicz A, Mościcki L i in. (2014) Characteristics of selected rheological properties of water suspensions of maize TPS biocomposites. *TEKA Commission of Motorization and Energetics in Agriculture* 14(4): 119-124
- Przywarska R (2001) Konferencja Kompostowanie odpadów – dobry interes czy uciążliwa konieczność?, Osieczany k. Krakowa, (19-21.09.) Materiały konferencyjne: <http://www.zb.eco.pl/inne/kompost2/pke.htm>.
- Rubczyński A, Teper A, Małycka P (2013) Plantacje roślin energetycznych – korzyści dla gospodarki i energetyki, *Czysta Energia*, nr 6, Poznań 2013, s. 26–29.
- Sosnowski P, Ledakowicz S (2003) *Przemysł Chemiczny* 82/8-9, 1095-1097.
- Sosnowski P, Wieczorek A, Ledakowicz S (2003) *Advances in Environmental Research* 7, 609-616. 16.
- Wheeler P (2001/2002) Commercial and strategic perspectives for anaerobic digestion, Project finance, *International Directory of Solid Waste Management, The ISWA Yearbook*.



## 8. Sztuczna inteligencja wokół nas

Artificial intelligence around us

Małgorzata Myszona, Dawid Karpiński

Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach  
Opiekun naukowy: dr inż. Przemysław Ślusarczyk

Małgorzata Myszona: myszona8@gmail.com

Dawid Karpiński: contact@dawmagoo.com

Słowa kluczowe: SI, AI, technologia, inteligencja, przyszłość

Key words: SI, AI, technology, intelligence, future

### Streszczenie

W dzisiejszych czasach możemy ją spotkać w motoryzacji, inteligentnych domach, fabrykach – jest dosłownie wszędzie. Jednak czasami trudno dostrzec jej wpływ na nasze codzienne życie. Mowa tu o sztucznej inteligencji. Sieci neuronowe, uczenie maszynowe – to tylko niektóre terminy, które opisują sztuczną inteligencję. Badania AI próbują technicznie symulować mózg i jego funkcje za pomocą informatyki, neurologii, psychologii i językoznawstwa. Badania nad SI ujawniają wyobrażenie o nas jako istotach ludzkich i naszym rozumieniu „inteligencji”. Nie zdajemy sobie sprawy, że reagując na poszczególne informacje na Facebooku, uczymy sztuczną inteligencję naszych zachowań i preferencji. Po zebraniu takich informacji mamy spersonalizowane reklamy, czy też wiadomości. Sztuczna inteligencja może być pomocna dla człowieka, jednak ma też swoje wady. Przed nami jeszcze wiele lat, a nawet i wieków, by maszyna mogła dorównać człowiekowi.

### Summary

Nowadays, we can meet her in the automotive industry, smart homes, factories - it is literally everywhere. However, sometimes it is difficult to see its impact on our daily lives. I'm talking about artificial intelligence. Neural networks, machine learning - these are just some of the terms that describe artificial intelligence. AI research is technically trying to simulate the brain and its functions using computer science, neurology, psychology and linguistics. Research on AI reveals the image of us as human beings and our understanding of "intelligence." We do not realize that by reacting to individual information on Facebook, we teach the artificial intelligence of our behavior and preferences. After collecting such information, we have personalized ads or messages. Artificial intelligence can be helpful for humans, but it also has its drawbacks. We still have many years and even centuries ahead of us so that the machine could match a man.

### 1. Wstęp

Mimo iż sztuczna inteligencja zagościła na dobre w naszym życiu, to zdefiniowanie jej nie jest jeszcze do końca sprecyzowane. Wynika to z faktu, iż nie ma jednej konkretnej definicji co to jest inteligencja. Sperman uważał, że inteligencja to dostrzeganie zależności, relacji. Tiepłow, że inteligencja to ogólna zdolność adaptacji do nowych warunków i wykonywania nowych zadań, to właściwość psychiczna, która przejawia się we względnie stałej, charakterystycznej dla jednostki efektywności wykonywania zadań. Piaget uważał natomiast, iż SI to zdolność rozwiązywania problemów. Dla Fergusona - inteligencja to zdolność uczenia się. Boring - inteligencja to to, co mierzą testy inteligencji. Ogólnie można stwierdzić, że inteligencja to zdolność do aktywnego przetwarzania informacji, przekazywania ich z jednej w inną za pomocą operacji logicznych. Możemy wyróżnić następujące typy inteligencji([https://pl.wikipedia.org/wiki/Inteligencja\\_\(psychologia\)](https://pl.wikipedia.org/wiki/Inteligencja_(psychologia))):

- **inteligencja kognitywna (albo abstrakcyjna)** - to hipotetyczna esencja inteligencji i dotyczy systemów naturalnych i sztucznych, sprowadza się do takich sprawności umysłowych, jak

umiejętności analizowania i syntezy informacji które da się zawrzeć w formie znaków, oraz wykorzystania posiadanej wiedzy do własnych celów które może też modyfikować. Jak dotychczas, w praktyce, obejmuje ona zdolność kojarzenia faktów, przeprowadzania operacji prostych przekształceń językowych, dokonywania operacji logicznych. Inteligencję tę można programować, rozbudowywać i także mierzyć za pomocą specjalnych testów.

- **inteligencja werbalna** - zdolność formułowania wypowiedzi, szybkiego i adekwatnego znajdowania słów, dobrego rozumienia tekstu wypowiedzianego lub pisanego. Bardzo wysoką inteligencją werbalną charakteryzują się na przykład poeci, potrafiący improwizować wiersze.
- **inteligencja emocjonalna** - polega przede wszystkim na umiejętności radzenia sobie ze swoimi emocjami, nazywania ich oraz zauważania i wpływania na emocje innych. Wiąże się z nią takie umiejętności umysłowe jak empatia i asertywność.
- **inteligencja społeczna** - pokrewna inteligencji emocjonalnej zdolność przystosowania się i wpływania na środowisko społeczne człowieka.
- **inteligencja twórcza** - czyli zdolność do generowania nowych pojęć lub ich nieoczekiwanych połączeń. Inteligencji twórczej nie da się mierzyć, nie ulega jednak wątpliwości, że ludzie posiadają różny jej poziom.(Douglas,2011)

Definicji sztucznej inteligencji też nie ma ujednocnionej. Po raz pierwszy definicja ta została zdefiniowana w 1955 roku przez Johna McCarthy'ego i brzmi następująco : „Jest to proces, który sprawi, że maszyna zachowuje się w sposób, który nazwalibyśmy inteligentnym, gdyby w ten sposób zachowywał się człowiek”. Dziś mamy szereg innych definicji, niektóre z nich brzmią następująco:

- Sztuczna Inteligencja (Artificial Intelligence, AI) to dziedzina nauki zajmująca się rozwiązywaniem zagadnień efektywnie niealgorytmizowanych w oparciu o modelowanie wiedzy.
- AI to nauka mająca za zadanie nauczyć maszyny zachowań podobnych do ludzkich.
- AI to nauka o tym, jak nauczyć maszyny robić rzeczy które obecnie ludzie robią lepiej.
- AI to nauka o komputerowych modelach wiedzy umożliwiających rozumienie, wnioskowanie i działanie.
- Artificial intelligence (AI) is the study of how to make computers do
- things which, at the moment, people do better.

Ogólnie ujmując sztuczna inteligencja to dział informatyki, który buduje maszyny oraz wszelkiego rodzaju roboty mające znamiona inteligencji.

W 1950 r. Matematyk Alan Turing opracował test, za pomocą którego AI powinno być nazwane: „Test Turinga”, który wykorzystuje serię pytań w celu ustalenia, czy maszynę można nadal uznać za inteligentną. Jeśli odpowiedzi komputera nie można już odróżnić od odpowiedzi danej osoby, komputer jest „sztucznie inteligentny”. Ale ta definicja obecnej technologii AI niewiele pomaga, ponieważ dziś sztuczna inteligencja jest głównie opracowywana do zadań technicznych. AI nie tyle opanowuje komunikację ludzką, co raczej skutecznie wykonuje wysoce wyspecjalizowane zadania.( Walsh 2019)

Technologia AI nie jest wcale taka nowa, jak może nam to się wydawać. Przeprowadzono co najmniej pół wieku poważnych badań w tej dziedzinie, że w końcu osiągnął etap, w którym jest on powszechnie dostępny i łatwy do zintegrowania w wielu dziedzinach życia . Wiele osób może teraz współpracować z AI, nie tylko specjaliści z zaawansowanymi stopniami naukowymi. To właściwie jeden z głównych obszarów badań w tej dziedzinie - zwiększenie dostępności technologii.(Barrat 2015)

Czołowymi ośrodkami, które biorą udział w badaniach nad sztuczną inteligencją są następujące instytucje:

- Massachusetts Institute of Technology (MIT),
- Carnegie Mellon University (CMU),
- International Business Machines (IBM),
- Advanced Telecommunications Research (ATR),
- Institute for New Generation Computer Technology (ICOT),

- Prywatne ośrodki: Fujitsu, Hitachi, NEC, Mitsubishi, Oki, Toshiba, Sony, Honda,
- Ośrodek Starlab z siedzibą w Brukseli (ośrodek zamknięty) (Kasperski,2015).

AI można podzielić na dwie główne kategorie:

Pierwszy typ klasyfikuje systemy AI jako **słabe lub silne** AI. Słaba AI (słaba lub ograniczony AI) to system sztucznej inteligencji, który został opracowany i przeszkolony do określonego zadania. Wirtualni asystenci, jak Siri, Google Asystent, Alexa, są formą słabej sztucznej inteligencji.

Silna sztuczna inteligencja, znana również jako ogólna sztuczna inteligencja, to system sztucznej inteligencji z uogólnionymi ludzkimi zdolnościami poznawczymi, dzięki czemu w obliczu nieznanego zadania ma wystarczającą wiedzę, aby znaleźć rozwiązanie. Test Turinga, opracowany przez matematyka Alana Turinga w 1950 r., jest metodą pozwalającą ustalić, czy komputer może rzeczywiście myśleć jak człowiek. Metoda ta jest jednak kontrowersyjna (Atkinson 2016).

Drugi przykład pochodzi od Arenda Hintze, adiunkta biologii integralnej i informatyki na Michigan State University. Podzielił AI na cztery typy, od istniejących obecnie systemów AI po wrażliwe systemy, które jeszcze nie istnieją. Jego kategorie to:

**Typ 1: maszyny reaktywne** - jednym z przykładów jest Deep Blue, program szachowy IBM, który Garry Kasparow pokonał w latach 90. Deep Blue potrafi identyfikować postacie na szachownicy i przewidywać, ale nie ma pamięci i nie może wykorzystywać przeszłych doświadczeń do informowania przyszłych. Analizuje możliwe ruchy - własne i przeciwnika - i wybiera najbardziej strategiczny ruch. Deep Blue i AlphaGO od Google zostały opracowane do ograniczonych celów i nie można ich po prostu zastosować w innej sytuacji.

**Typ 2: Ograniczona pamięć** - te systemy sztucznej inteligencji mogą wykorzystywać przeszłe doświadczenia do podejmowania przyszłych decyzji. Niektóre funkcje decyzyjne w pojazdach autonomicznych są zaprojektowane w ten sposób. Obserwacje, które będą miały miejsce w niezbyt odległej przyszłości, na przykład zmiana pasa samochodu. Te obserwacje nie są zapisywane na stałe.

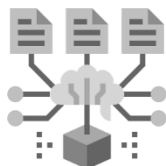
**Typ 3: teoria natywistyczna** - to jest termin psychologiczny. Odnosi się do zrozumienia, że inni mają własne przekonania, pragnienia i intencje, które wpływają na decyzje. Tego rodzaju sztuczna inteligencja jeszcze nie istnieje.

**Typ 4: samoświadomość** - w tej kategorii systemy AI mają pewność siebie lub świadomość. Pewne siebie maszyny rozumieją swój obecny stan i mogą wykorzystać te informacje, aby poznać odczucia innych. Tego rodzaju sztuczna inteligencja jeszcze nie istnieje.

Rys.1 przedstawia rozwój sztucznej inteligencji. Pierwszy etap od lewej opisuje sieci neuronowe. Są to systemy komputerowe z połączonymi węzłami, które działają podobnie jak neurony w ludzkim mózgu. Korzystając z algorytmów, mogą rozpoznawać ukryte wzorce i korelacje w surowych danych, grupować je i klasyfikować, a wraz z upływem czasu stale się uczyć i ulepszać. Kolejnym krokiem było uczenie maszynowe. Jest to metoda analizy danych, która automatyzuje budowanie modeli analitycznych. Jest to gałąź sztucznej inteligencji oparta na idei, że systemy mogą uczyć się na podstawie danych, identyfikować wzorce i podejmować decyzje przy minimalnej interwencji człowieka.



Lata 50 do 70-te  
Sieci neuronowe (ang. Neural Networks)



Lata 80 do 2010 roku  
Nauczanie maszynowe (ang. Machine Learning)



Współcześnie  
Głębokie uczenie (ang. Deep Learning)

**Rys.1** Rozwój sztucznej inteligencji – na postawie sas.com.

Obecnie programiści pracują nad Deep Learning, czyli głębokim uczeniem. Głębokie uczenie jest rodzajem uczenia maszynowego, które kształci komputer w zakresie wykonywania czynności podobnych do ludzkich, takich jak rozpoznawanie mowy, identyfikowanie obrazów lub

przewidywanie. Zamiast organizować dane w celu przejścia przez predefiniowane równania, głębokie uczenie ustala podstawowe parametry dotyczące danych i trenuje komputer do samodzielnej nauki poprzez rozpoznawanie wzorców przy użyciu wielu warstw przetwarzania. (Tegmark 2017)

## 2. Opis zagadnienia

Zastosowanie AI występuje prawie w każdej dziedzinie.

**Robotyka** - dziedzina inżynierii, która koncentruje się na projektowaniu i produkcji robotów. Roboty są często używane do wykonywania zadań trudnych do wykonania przez ludzi lub wykonywania ich w sposób ciągły. Naukowcy wykorzystują również uczenie maszynowe do budowy robotów, które mogą wchodzić w interakcje w ustawieniach społecznościowych.

**Samochody autonomiczne** - wykorzystują one połączenie wizji komputerowej, rozpoznawania obrazów i głębokiego uczenia się, aby zbudować zautomatyzowane umiejętności pilotowania pojazdu, pozostając na danym pasie i unikając nieoczekiwanych przeszkód, takich jak piesi.

**Elektronika** - jednym z obszarów zastosowania sztucznej inteligencji są komputery i smartfony. Nowoczesne urządzenia elektroniczne wykorzystują wiele zaawansowanych technologii analitycznych, aby użytkownik był płynniejszy i bardziej przewidywalny.

**Opieka zdrowotna** - największe zakłady dotyczą poprawy wyników pacjentów i zmniejszenia kosztów. Firmy stosują uczenie maszynowe, aby diagnozować lepiej i szybciej niż ludzie. Jedną z najbardziej znanych technologii medycznych jest IBM Watson. Rozumie język naturalny i może odpowiadać na zadawane pytania. System wydobywa dane pacjenta i inne dostępne źródła danych, aby sformułować hipotezę, którą następnie przedstawia ze schematem oceny ufności. Inne aplikacje AI to chatboty, program komputerowy używany do udzielania odpowiedzi na pytania i udzielania pomocy klientom, pomagania w planowaniu wizyt kontrolnych lub pomocy pacjentom w procesie rozliczeń oraz wirtualnych asystentów medycznych, którzy zapewniają podstawowe informacje medyczne.

**Biznes** - zautomatyzowana automatyzacja procesów jest stosowana do wysoce powtarzalnych zadań wykonywanych zwykle przez ludzi. Algorytmy uczenia maszynowego są integrowane z platformami analitycznymi, aby odkryć informacje o tym, jak lepiej obsługiwać klientów. Chatboty zostały włączone do stron internetowych, aby zapewnić natychmiastową obsługę klientów. Automatyzacja stanowisk pracy stała się również przedmiotem dyskusji wśród naukowców i analityków IT.

**Edukacja** - może oceniać uczniów i dostosowywać się do ich potrzeb, pomagając im pracować we własnym tempie. Nauczyciele AI mogą zapewnić dodatkowe wsparcie dla studentów, zapewniając, że pozostaną na dobrej drodze. Może to zmienić miejsce i sposób uczenia się uczniów, być może nawet zastąpić niektórych nauczycieli.

**Prawo** - przeszukiwanie dokumentów - jest często dla ludzi przytłaczające. Automatyzacja tego procesu to bardziej wydajne wykorzystanie czasu.

**Produkcja** - jest to obszar, który przodował we wdrażaniu robotów do przepływu pracy. Roboty przemysłowe zwykle wykonywać pojedyncze zadania i były oddzielone od ludzkich pracowników, ale wraz z postępem technologii, która się zmieniła.

**Bankowość** - Banki osiągają dobre wyniki w korzystaniu z chatbotów, aby uświadomić swoim klientom dodatkowe usługi i oferty. Wykorzystują również sztuczną inteligencję do usprawnienia procesu decyzyjnego w zakresie udzielania pożyczek, ustalania limitów kredytowych i identyfikowania możliwości inwestycyjnych. (Rouse, 2019)

**Bezpieczeństwo** - sztuczna inteligencja i uczenie maszynowe znajdują się na szczycie listy modnych słów, które producenci zabezpieczeń używają dzisiaj do różnicowania swojej oferty. Kolejnym ważnym jak i znanym elementem sztucznej inteligencji jest tzw. Captcha. Stosowany jest na stronach internetowych. Ma za zadanie dopuszczenie do przesłania danych. Istnieje kilka wariantów Captcha:

- Dźwiękowy – odczytywanie liter z rysunków lub np. podanie koloru bluzy ze zdjęcia
- Obliczeniowy – podanie wyniku działania

- Tekstowy – przepisanie kodu z obrazka
- Graficzny – wskazanie danego obiektu zgodnie z zaleceniem

Ciekawostką jest eksperyment przeprowadzony przez firmę Google. Stworzyła sztuczną sieć neuronową, która miała za zadanie naśladować pracę mózgu. Przedstawiono jej film z YouTube. Po obejrzeniu sztuczna inteligencja na podstawie obserwacji wysnuła wnioski dotyczące czym dla człowieka jest kot.

Kolejnym przykładem zastosowania sztucznej inteligencji może być system TADD, który na podstawie obserwacji i analizy potrafi wyeliminować ziemniaki, które dotknięte są pospolitymi chorobami. Wystarczy pokazać mu zdrowe i chore ziemniaki, by nauczył się je rozróżniać po barwie.

### **3. Przegląd literatury**

Nie każdy z nas jest informatykiem, bądź osobą która zajmuje się sztuczną inteligencją. Jest wiele pozycji na rynku, która opisuje zagadnienie sztucznej inteligencji, jednak jest ona przeznaczona głównie dla inżynierów i programistów. Pozycja, która opisuje AI w sposób przystępny dla każdego to książka Jerry Kaplan pt. „Sztuczna inteligencja – co każdy powinien wiedzieć”. Jak sam autor stwierdza : „...ta książka nie ma prezentować oryginalnych badań, omawia w pogłębiony sposób wybranych kwestii ani służyć jako podręcznik dla początkujących praktyków. Ma za to być dla czytelnika niebędącego fachowcem wygodnym sposobem uzyskania skondensowanego i przystępnego wprowadzenia w tę tematykę oraz w możliwy sposób wpływ tej ważnej technologii...” (Kaplan 2019)

### **4. Wnioski**

Sztuczna inteligencja rozwija się bardzo szybko. Ma znaczący wpływ na gospodarkę oraz społeczeństwo. Połączenie niedrogiej mocy obliczeniowej, dużej ilości danych i zoptymalizowanych algorytmów doprowadziło do wydajnej innowacji w dziedzinie AI. Wachlarz zastosowań AI jest obszerny, począwszy od funkcji rozpoznawczych poprzez inteligentne systemy oraz roboty, które mogą bezpieczne współdziałać z ludźmi aż po autonomiczne pojazdy, które będą jeździć po naszych ulicach. Nie trzeba być naukowcem, który ma stopień, aby skorzystać z tego, co oferuje nowoczesna technologia AI. W tym momencie znajduje się on całkowicie w zasięgu przeciętnej osoby i prawdopodobnie będzie się rozwijał również pod tym względem.

### **5. Literatura**

Atkinson RD (2016) "It's going to kill us!" and Other Myths About the Future of Artificial Intelligence.

Barrat B (2015) Artificial Intelligence and the End of the Human Era, Macmillan.

Kaplan J (2019) Sztuczna inteligencja – co każdy powinien wiedzieć, PWN.

Kasperski MJ (2015) Sztuczna Inteligencja, Helion.

Tegmark M (2017) Being Human in the Age of Artificial Intelligence, wydawnictwo: Penguin.

Walsh T (2019) To żyje! Sztuczna inteligencja, PWN.





## **9. Rodzaje materiałów typu laminat metalowo-włóknisty oraz ich aplikacje**

Types of Fibre Metal Laminates and their applications

Smolnicki Michał

Katedra Mechaniki i Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska  
Opiekun naukowy: dr inż. Grzegorz Lesiuk

Smolnicki Michał: [michal.smolnicki@pwr.edu.pl](mailto:michal.smolnicki@pwr.edu.pl)

Słowa kluczowe: kompozyty, kompozyty warstwowe, lotnictwo

### **Streszczenie:**

Laminaty metalowo-włókniste stanowią grupę materiałów zaprojektowanych na potrzeby przemysłu lotniczego (firma Fokker) w latach 50-tych XX wieku. W niniejszym artykule zaprezentowano ideę laminatów metalowo-włóknistych jako naturalnego rozszerzenia klasycznych materiałów kompozytowych opartych o wzmocnienie osnowy poprzez zbrojenie (włókniste bądź proszkowe). Wskazano na rolę osnowy w klasycznych kompozytach oraz podano ich klasyfikacje ze względu na osnowę oraz rodzaj zbrojenia. Zestawiono wady i zalety klasycznych materiałów kompozytowych i omówiono je w kontekście omawianych materiałów. W dalszej części niniejszej pracy przedstawiono wybór rodzajów laminatów metalowo-włóknistych wraz z ich aplikacjami. Oprócz klasycznych rodzajów takich jak GLARE, CARALL, ARALL podano także informacje dotyczące najnowszych pomysłów badanych na całym świecie – np. dotyczących wykorzystania włókien bazaltowych, kevlarowych czy też osnowy bazującej na stopach magnezu czy tytanu. Laminaty metalowo-włókniste stanowią obecnie istotny materiał stosowany w branży lotniczej. Jednak w obecnych czasach zyskują na potencjalnym znaczeniu w innych branżach przykładowo samochodowej (w konstrukcjach lekkich)

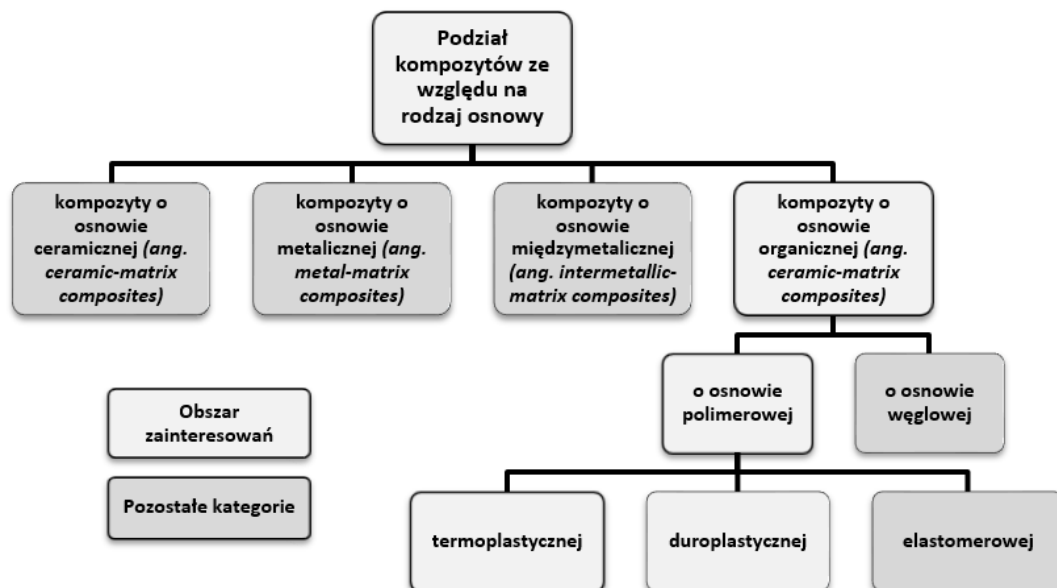
### **1. Wstęp**

Laminaty Metalowo-Włókniste (ang. Fibre Metal Laminates) stanowią stosunkowo nowo typ materiałów – jest to szczególny rodzaj kompozytów warstwowych, gdzie warstwy są nie tylko kompozytami włóknistymi, ale również stopami metali. Po raz pierwszy zostały opracowane na Uniwersytecie Technicznym w Delft w latach 50-tych jako odpowiedź na coraz większe wymagania stawiane materiałom w przemyśle lotniczym. Pierwsze laminaty metalowo-włókniste były kompozytami warstwowymi (laminatami) opartymi o stopy Aluminium i włókno węglowe w osnowie termoplastycznej. W latach 80-tych badania zostały przekute w produkt komercyjny i wprowadzono do sprzedaży pierwszy z laminatów metalowo-włóknistych. Obecnie zauważalny jest dalszy wzrost znaczenia tych materiałów – ewoluują zarówno stosowane komponenty jak i miejsca potencjalnej aplikacji. W niniejszym artykule przedstawiony zostanie przegląd laminatów metalowo-włóknistych z uwzględnieniem tych dwóch kryteriów jak również zostanie przybliżona ich istota.

### **2. Opis zagadnienia**

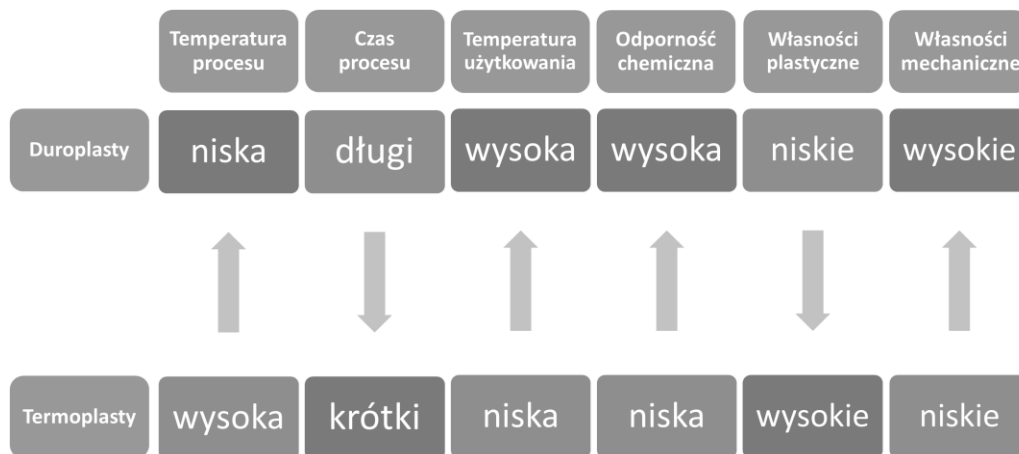
Kompozyty, jako całość stanowią bardzo szeroką i stosunkowo nową grupę materiałów. Ich wspólną cechą jest, to, że składają się z elementów składowych, a własności wypadkowe kompozytu są odmienne niż tylko prosta suma własności jego komponentów. W przypadku kompozytów często wyróżnia się komponent zwany osnową, czyli ciągły składnik strukturalny kompozytu, w którym to rozmieszczony jest kolejny komponent zwany zbrojeniem. Dobór osnowy jest istotny gdyż zapewnia ona utrzymanie początkowego położenia (translacja i rotacja) wzmocnienia. Dzięki osnowie mamy także pewność, że włókna lub cząstki wzmocnienia nie mają styczności z pozostałymi. Kolejną rolą osnowy jest przenoszenie sił i momentów obciążających kompozyt na poszczególne komponenty wzmocnienia. Pozostałe role osnowy to: zachowanie koherentności materiału dla obciążenia w kierunkach prostopadłych do włókien oraz zapewnienie wytrzymałości w przypadku naprężeń ściskających, a także dodatkowa ochrona wzmocnienia przed niekorzystnymi czynnikami

zewnątrznymi np. korozyjnymi. Ostatnia z istotnych funkcji to możliwość nadania kształtu próbkom. Podział kompozytów ze względu na rodzaj osnowy przedstawiono na rys 1. Odmianym kolorem zaznaczono kategorie najbardziej istotne z punktu widzenia zagadnienia.



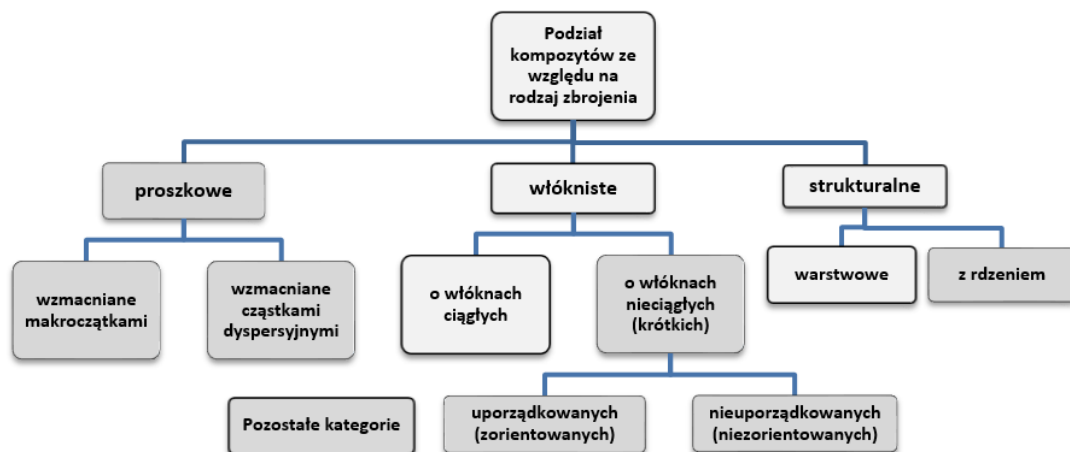
**Rys 1.** Podział kompozytów z uwzględnieniem rodzaju osnowy. Opracowanie własne na podstawie (Dobrzański 2002).

Jak zaznaczono na rys 1. dwie interesujące kategorie osnów to osnowy polimerowe termoplastyczne oraz osnowy polimerowe duroplastyczne. Na rys 2. Zaprezentowano porównanie tych osnów ze względu na różne parametry takie jak wymagana temperatura przeprowadzenia procesu, czas jego trwania, możliwa temperatura użytkowania, odporność na zewnętrzne czynniki chemiczne i wreszcie własności mechaniczne oraz plastyczne. Kompozyty zawierające osnowę termoplastyczną przeważnie są lepsze niż te zbudowane na osnowie duroplastycznej – jednak należy uwzględnić większe skomplikowanie procesów, w którym takie kompozyty są wytwarzane.



**Rys 2.** Porównanie osnów stosowanych w kompozytach. Opracowanie własne na bazie (Goeran 2010).

Ze względu na rodzaj zbrojenia, które możemy osadzić w osnowie wyróżniamy głównie kompozyty proszkowe oraz włókniste. Jednak nie wszystkie kompozyty można opisać w sposób przedstawiony w poprzednim akapicie. Tym samym mianem określane są też takie rodzaje materiałów jak kompozyty strukturalne, – w których rolę „zbrojenia” przyjmuje sama struktura kompozytu – przykładowo kompozyty typu plaster miodu, z rdzeniem (beton z prętami zbrojeniowymi) czy warstwowe. Na rys 3. Przedstawiono podział kompozytów ze względu na rodzaj zbrojenia.



**Rys 3.** Podział kompozytów z uwzględnieniem rodzaju zbrojenia. Opracowanie własne na podstawie (Dobrzański 2002).

Bazując na przedstawionych powyżej informacjach można sformułować ideę kompozytów metalowo-włóknistych. Materiały te są, co do zasady kompozytami strukturalnymi – warstwowymi. Na ich warstwy składają się te ze stopów metali (żelaza, aluminium, tytanu) oraz te zbudowane z kompozytów włóknistych – przeważnie o włóknach ciągłych osadzonych w osnowie organicznej, polimerowej termoplastycznej bądź alternatywnie duroplastycznej. Zatem w tym rodzaju materiałów mamy do czynienia z podwójnym wzmocnieniem – na poziomie strukturalnym jak i na poziomie budowy warstw. Często materiały te określa się, więc mianem – hybrydowe. Jak zostało wspomniane we wstępie głównym czynnikiem motywującym prace nad laminatami metalowo-włóknistymi było zapotrzebowanie ze strony sektora lotniczego na materiał alternatywny do stopów metali. Stale powszechnie używane w zastosowaniach inżynierskich są ciężkie, co przekłada się na duże koszty przy wykorzystaniu ich w tym sektorze. Dobrym zamiennikiem są lżejsze stopy aluminium, które dalej oferują dobrą wytrzymałość (przy mniejszej masie). Mają jednak one szereg wad, które utrudniają ich wykorzystanie w lotnictwie – kluczowe są tu niska udarność oraz niezbyt dobra wytrzymałość szczątkowa – zwłaszcza przy obciążeniach zmęczeniowych, które są nieodzowne przy konstrukcjach samolotów. Badania prowadzone przez Uniwersytet Techniczny w Delft nad materiałem ARALL wykazały, że zastosowanie materiału zawierającego zarówno warstwy aluminium jak i kompozytów włóknistych powoduje, że tempo wzrostu pęknięć zmęczeniowych jest niższe od tego obserwowanego dla tego samego elementu konstrukcyjnego wykonanego ze stopów aluminium (Sinmazcelik et al. 2011). W poniższej tabeli przedstawiono wady i zalety klasycznych materiałów kompozytowych. Należy podkreślić, że niektóre z pokazanych wad nie stanowią już problemu w przypadku laminatów metalowo-włóknistych – zwłaszcza w kwestii wytrzymałości i odporności na pęknięcie. Dzięki wykorzystaniu kompozytów hybrydowych możliwe było odwrócenie wady w zaletę. (Vogelgang i Vlot 2000)

**Tab. 1.** Zalety i wady klasycznych materiałów kompozytowych.

<b>ZALETY</b>	<b>WADY</b>
Niski ciężar właściwy, wysoka wytrzymałość a także sztywność właściwa	Bardziej kruche niż metale
Duża zdolność absorpcji fal dźwiękowych i mechanicznych	Bardziej skomplikowana charakterystyka materiału niż w przypadku metali
Niższe koszty technologiczne w porównaniu do przetwórstwa klasycznych materiałów	Proces naprawy materiału jest bardziej złożony niż w metalach
Dobra odporność na korozję, wietrzenie chemiczne (z wyjątkami)	Gorsze zestawienie wytrzymałości i odporności na pękanie niż w metalach
Można wykonać skomplikowane i duże przedmioty	Wysoki koszt produkcji
Zmniejszenie potrzebnych ilości elementów mocujących komponenty z kompozytów	Wysoki koszt materiałów składowych
Niska łatwopalność, niska toksyczność	Gorsze właściwości mechaniczne w kierunku prostopadłym do włókien, zbrojenia

### 3. Przegląd literatury

Jak przedstawiono w poprzednim punkcie różnicowanie materiałów wewnątrz grupy laminatów metalowo-włóknistych będzie wynikało z doboru warstw metalowych jak i kompozytowych. Równie istotne jest także ich wzajemne położenie, orientacja poszczególnych warstw oraz grubość warstw. (Smolnicki i Stabla 2019). W swojej pracy (Chandrasekar et al. 2017) autorzy wymieniają kolejne czynniki wpływające na własności materiałów laminatów metalowo-włóknistych: prędkość odkształcania, temperatura, obróbka powierzchniowa, efekt skali, naprężenia szczątkowe, odkształcanie po wytworzeniu, koncentratory naprężeń w postaci karbów i otworów.

Dwa pierwsze laminaty metalowo-włókniste opracowywane od lat 50-tych (przy współpracy z firmą lotniczą Fokker) a spopularyzowane w latach 80-tych na Uniwersytecie Technicznym w Delft są obecnie znane pod nazwami handlowymi: GLARE (Glass Reinforced Aluminium Laminates) oraz ARALL (Aramid Reinforced Aluminium Laminates). Pierwszy z nich składa się z warstw stopu aluminium i kompozytu opartego o włókna szklane, drugi zaś jest oparty o włókna aramidowe. Każdy z tych handlowych produktów stanowi różną wersję tego samego materiału. I tak GLARE może bazować na Aluminium 2024-T3 bądź Aluminium 7475-T76. Różna może być też grubość warstwy tego stopu aluminium – waha się ona od 0,2 mm do nawet 0,6 mm. Kolejnym istotnym różnicowaniem wewnątrz tej grupy jest liczba warstw oraz ich orientacja ( $-45^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $0^\circ$  bądź  $90^\circ$ ). W zależności od tych parametrów mamy do czynienia z GLARE 1, GLARE 2, ..., GLARE 6. Wyróżniane są także podgatunki – mamy, więc np. GLARE 4A i 4B różniące się kolejnością warstw. Wynikiem tych różnych parametrów jest potencjalne różne zastosowanie. I tak GLARE oznaczane numerami 1 do 4 są przeznaczone do pracy w warunkach obciążenia zmęczeniowego. GLARE 5 jest kompozytem przeznaczonym do obciążenia nagłego, uderzeniowego. GLARE 6 znajduje swoje zastosowanie przy obciążeniu pozaakcyjnym i ścinającym. (Bieniaś 2011; Wanhill 2017). GLARE znalazł już swoje zastosowanie aplikacyjne. Są to głównie konstrukcje powiązane z lotnictwem, jako przykłady można tu podać: przednie przegrody ciśnieniowe w samolotach Airbusa, poszycie kadłuba w samolotach Airbusa, Cesny, Bombardiera i Deutsche Aerospace. (Mukesh 2019). GLARE 2A/B wykorzystano do stworzenia łątek do naprawy poszycia w samolocie Lockheed C-5A. Natomiast GLARE 5/6 jest wykorzystywany w elementach konstrukcyjnych przestrzeni Cargo oraz przednim poszyciu Learjeta 45. (Wanhill 2017). Wykorzystanie kompozytu GLARE w poszyciu Airbusa A380 pozwoliło zaoszczędzić ponad 1 tonę masy w porównaniu do stopów aluminium. W porównaniu do stopów aluminium, materiały typu GLARE wykazują znacznie lepsze własności w zakresie zmęczeniowego wzrostu pęknięcia, lepsze własności ognioodporne, a także wymagają rzadszego przeglądu. Należy jednak podkreślić, że są to materiały podatne na uszkodzenia, można jednak to

modyfikować poprzez dobór i ułożenia warstw. (Roebroeks 1994; Alderliesten i Benedictus 2007; Wu i Yang 2005)

Arall był pierwszym laminatem metalowo-włóknistym, który znalazł zastosowanie komercyjne (miało to miejsce w roku 1982). Laminat ten bazuje na stopie aluminium AA7075 (ARALL 1) lub stopie aluminium AA2024 (ARALL 2) oraz włóknach aramidowych osadzonych w matrycy z żywicy epoksydowej. Obszary aplikacyjne tego laminatu metalowo-włóknistego obejmują również głównie branżę lotniczą. Z tego materiału wykonuje się elementy konstrukcyjne szczególnie narażone na uderzenia dynamiczne takie jak poszycie dolnej kłapy (samoloty firmy Lockheed C-130 Hercules oraz Bombardier DHC DASH-8) czy dolne poszycie skrzydła w samolotach pasażerskich Fokker F-27. (Mukesh 2019). Oprócz konstrukcji samolotów ARALL wykorzystano także przy platformie do wyrzutu pocisków (US Army). (Laliberte et al. 2000)

Ostatnim z „klasycznych” laminatów metalowo-włóknistych jest CARALL, czyli kompozyt zawierający warstwy stopu Aluminium T2024 oraz włókna węglowe wzmacniające osnowę wykonaną z żywicy epoksydowej. Komercyjne aplikacje tego laminatu to między innymi absorbery uderzeń w śmigłach helikopterów oraz siedzenia w samolotach i helikopterach. (Chandrasekar et al. 2016)

Wśród innych laminatów metalowo-włóknistych opartych na stopach aluminium należy wymienić (Laliberte et al. 2000):

- ALLIC (stop Aluminium z Litem oraz włókno węglowe w osnowie z żywicy epoksydowej),
- VIRALL (stop aluminium oraz włókno winylowe w osnowie z żywicy epoksydowej),
- BRALL (stop aluminium oraz włókno bambusowe w osnowie z żywicy epoksydowej),
- RAFAL (stop aluminium oraz włókno szczmielu białego w osnowie z żywicy epoksydowej).

W swojej pracy (Bieniaś 2011) autor prezentuje laminat metalowo-włóknisty oparty o stop tytanu oraz prepregi składające się z włókna szklanego osadzonego w osnowie z żywicy epoksydowej. W tym przypadku analizowano dwie struktury takiego laminatu – 2/1 oraz 3/2 dla grubości warstwy tytanu 0,5 mm. Autor wykazał, że wytrzymałość laminatu jest nawet o 50% większa w stosunku do materiału bazowego ( w obu badanych przypadkach) lub zwykłego kompozytu o strukturze quazi-izotropowej. Inny laminat metalowo-włóknisty oparty o stop tytanu to HTCL zawierający także warstwy żywicy epoksydowej wzmocnionej włóknem węglowym. Warstwy tytanu zapewniają zwiększoną wytrzymałość, nośność oraz odporność na dynamiczne uderzenia. Rolą warstw zbudowanych z kompozytu włóknistego jest wygenerowanie większej sztywności. (Laliberte et al. 2000; Sun et al. 2018)

Warto przytoczyć też przykład laminatów metalowo-włóknistych wykorzystujących znane już w innych laminatach komponenty, ale wytwarzanych w specjalny sposób. Jednym z nich może być laminat oparty o włókno szklane oraz stop aluminium 2024-T3 wytwarzany poprzez metodę VARTM (ang. vacuum assisted resin transfer molding), czyli wspierany próżniowo wtrysk żywicy. Metoda ta stosowana przy standardowych kompozytach polimerowych, może być też z powodzeniem zastosowana w przypadku omawianych materiałów. Jej wielką zaletą jest obniżenie kosztu wytworzenia w stosunku do analogicznego materiału, jakim jest GLARE 3 wykonywanego standardową metodą. (Jensen et al. 2019)

Poza materiałami bazującymi na stopach aluminium jednym z częściej występujących są te wykorzystujące, jako warstwę metalową stal oraz jako pozostałe warstwy żywicę epoksydową zbrojoną włóknem węglowym. Zastosowanie takich materiałów pozwala zredukować grubość wykonywanych elementów (masę). (Stefaniak i Prusak 2019)

Nietypowe laminaty metalowo-włókniste zaproponował Santosh (Santosh, 2019). Są to kompozyty składające się z stopów aluminium oraz włókien bazaltowych i Kevlarowych osadzonych w osnowie z żywicy LY 556. Struktura tego kompozytu prezentuje się następująco: warstwę Aluminium o grubości 3 mm umieszczono w środku laminatu, a następnie otoczono 4 warstwami z obu stron składającymi się naprzemiennie z warstwy kompozytu z włóknem Kevlarowym oraz włóknem Bazaltowym. Dla tak przygotowanego materiału przeprowadzono próby rozciągania i zginania, a także analizę faktograficzną. Autorzy zauważają, że proponowany przez nich materiał ma bardzo dobre własności wytrzymałościowe przy obciążeniu zginającym oraz przy uderzeniach

dynamicznych. Jako potencjalne obszary aplikacji wskazują branżę automotive, a w szczególności takie elementy jak: podłogi, ramy oraz klapy.

Laminaty metalowo-włókniste oparte na magnezie wykazują, co prawda gorsze własności wytrzymałościowe niż te oparte na stali czy aluminium i tytanie, ale ze względu na gęstość magnezu mogą być lżejsze. Jednak prowadzone badania wskazują, że różnice w wytrzymałości są zbyt duże by waga mogła to rekompensować. Wobec tego wskazuje się, że potencjalne zastosowanie takich materiałów może się dotyczyć tych elementów, co, do których krytyczne jest wyoboczenie przy ściskaniu (ang. compression buckling). (Alderliesten i Rans 2008). Badania prowadzone przez autora (De Cicco i Taheri 2019) wskazują, że wykorzystanie magnezu, jako bazy może przynieść znaczącą poprawę własności w stosunku do laminatów opartych o stal i to dla różnych obciążeń – wyoboczenia spowodowanego uderzeniem, statycznego ściskania, osiowego uderzenia. Laminaty oparte o magnez wykazywały w tym badaniu większą odporność na delaminację.

Poza branżą lotniczą laminaty metalowo-włókniste zaczynają być stosowane również w przemyśle samochodowym do elementów konstrukcyjnych maski oraz nadwozia. (Mukesh i Rajesh 2019) Coraz większe znaczenie mają badania nad laminatami metalowo-włóknistymi w kontekście właśnie branży automotive. Badane są elementy procesu, a także własności szczególnie istotne pod kątem zastosowania w takiej branży. Przykładowe nowe badania na temat zastosowania laminatów metalowo-włóknistych w samochodowych konstrukcjach lekkich można znaleźć na przykład w pracy Hegemanna (Hegemann 2019).

#### 4. Podsumowanie i wnioski

Laminaty metalowo-włókniste stanowią naturalne rozszerzenie standardowych kompozytów włóknistych. Jednocześnie stanowią skuteczną alternatywę dla lekkich stopów aluminium w warunkach obciążeń zmęczeniowych zawierających w swojej charakterystyce uderzenia dynamiczne. W artykule zaprezentowano nie tylko standardowo kojarzone z laminatami metalowo-włóknistymi kompozyty GLARE, CARALL i ARALL oparte na Aluminium, ale także inne materiały. Przytoczona w artykule różnorodność czynników wpływających na ostateczne własności kompozytu, jak również zróżnicowane wymagania, co do własności od strony aplikacji powodują, że możliwe jest skuteczne wykorzystaniu wielu opcji strukturalnych laminatów metalowo-włóknistych. Wiele z przytaczanych publikacji ukazało się w roku pisania niniejszego artykułu, co świadczy o ważkości poruszanego tematu. Oprócz naturalnego obszaru zastosowań, jakim są konstrukcje lotnicze przytoczono także przykłady zastosowań w innych branżach – zwłaszcza branży automotive. Pokazuje to naturalne kierunki rozwoju w badaniu tych materiałów – oprócz dalszego zgłębienia wiedzy o materiałach już poznanych np. w warunkach mieszanego sposobu obciążenia są to także wytwarzanie laminatów metalowo-włóknistych z użyciem innych niż standardowe materiałów – przykładem są tu przytoczone kompozyty bazujące na włóknach kevlarowym i bazaltowym. Warto też podkreślić, że badane są też nowe możliwości wytwarzania kompozytów z wykorzystaniem technik stosowanych z powodzeniem w klasycznych kompozytach np. polimerowych – przykładem jest tu przytoczona w artykule metoda VARTM.

##### 1. Literatura (wymieniona alfabetycznie)

- Alderliesten R, Benedictus R (2007) Fiber/Metal Composite Technology for Future Primary Aircraft Structures 48th AIAA/ ASME/ ASCE/ AHS/ ASC Structures. Structural Dynamics and Materials Conference 15(0): 1–12.
- Alderliesten, Rans C, Benedictus R (2008) The applicability of magnesium based Fibre Metal Laminates in aerospace structures. Composites Science and Technology 68(14).
- Bieniaś J (2011) Fibre metal laminates - some aspects of manufacturing process, structure and selected properties. Kompozyty 11(1): 39-43.
- Chandrasekar M, Ishak M, Jawaid et al. (2017). An experimental review on the mechanical properties and hygrothermal behaviour of fibre metal laminates. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 36(1): 72–82.
- De Cicco D, Taheri F (2019) Performances of magnesium- and steel-based 3D fiber-metal laminates under various loading conditions. Composite Structures 229: 111-390.

- Dobrzański L (2002) Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo.
- Goeran P (2010) Textiles, Polymers and Composites for Buildings: Elsevier: 1-512
- Wu G, Yang JM (2005) The Mechanical Behaviour of GLARE Laminates for Aircraft Structures, Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 57(1), pp: 72–79
- Heggemann T., W. Homberg, Deep drawing of fiber metal laminates for automotive lightweight structures, Composite Structures, Volume 216, 2019, Pages 53-57,
- Sun J, Daliri A, Lu G et al. (2019) Tensile failure of fibre-metal-laminates made of titanium and carbon-fibre/epoxy laminates, Materials & Design 183:108-139
- Jensen B, Cano R, Hales S et al. (2009) Fiber Metal Laminates made by the VARTM process, NASA, 17<sup>th</sup> International Conference on Composite Material.
- Laliberte JF, Poon C, Straznicki P et al. (2000) Applications of Fiber Metal Laminates, polymer composites 21(4): 558-567.
- Mukesh AM, Rajesh NHJ (2019) Mechanical properties and applications of fibre metal laminates, AIP Conference Proceedings 2142(1)
- Roebroeks GHJJ (1994) Fibre-metal laminates. Recent development and applications. Fatigue 16(1): 33-42.
- Santosh MS (2019) Fabrication and Characterization of Basalt/Kevlar/Aluminium Fiber Metal Laminates for Automobile Applications, International Journal of Material Science 14(1):1-9.
- Sinmazçelik T, Avcu E, Bora MO et al. (2011) A review: Fibre metal laminates, background, bonding types and applied test methods. Materials & Design 32(7): 3671-3685.
- Smolnicki, M, Stabla (2019) Finite element method analysis of fibre-metal laminates considering different approaches to material model. SN Applied Science (2019) 1: 467-475.
- Stefaniak D, Prussak R (2019) Chances and challenges in the application of fiber metal laminates. Advanced Materials Letters 10(2): 91-97.
- Vogelesang LB, Vlot A (2000) Development of fibre metal laminates for advanced aerospace structures, Journal of Materials Processing Technology 103: 1-5.
- Wanhill R.J.H. (2017) GLARE®: A Versatile Fibre Metal Laminate (FML) Concept. In: Prasad N., Wanhill R. (eds) Aerospace Materials and Material Technologies: 291-307.





## **10. Modelowanie delaminacji w laminatach metalowo-włóknistych z wykorzystaniem rozszerzonej metody elementów skończonych**

Delamination modelling of fibre-metal laminates using extended finite element method

Smolnicki Michał

Katedra Mechaniki i Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska  
Opiekun naukowy: dr inż. Grzegorz Lesiuk

Smolnicki Michał: [michal.smolnicki@pwr.edu.pl](mailto:michal.smolnicki@pwr.edu.pl)

Słowa kluczowe: kompozyty, laminaty, delaminacja, XFEM, DCB

### **Streszczenie**

Laminaty metalowo-włókniste stanowią podkategorię kompozytów charakteryzujących się tym, że składają się zarówno z warstw metalowych jak i kompozytowych. Jednym z ważniejszych zagadnień w ich analizie stanowi modelowanie zniszczenia. Zniszczenie laminatów następuje na wiele różnych sposobów m. in. poprzez zniszczenie osnowy, wyboczenie włókien, zerwanie włókien, ale w przypadku omawianych materiałów niezwykle istotnym zjawiskiem jest tak zwana delaminacja, czyli pęknięcie interfejsu między warstwami. Rozszerzona metoda elementów skończonych umożliwia modelowanie pęknięcia poprzez elementy, a nie tylko po brzegach elementów. Możliwe jest jej zastosowanie do analizy delaminacji w laminatach metalowo-włóknistych. W niniejszym artykule przedstawiono po krótko wymienione powyżej zagadnienia. Opisano możliwość zastosowania rozszerzonej metody elementów skończonych do problemu delaminacji oraz przedstawiono przykładową analizę takiego zagadnienia podczas próby double cantilever beam (DCB). Uzyskane wyniki zestawiono z wynikami uzyskanymi na podstawie teorii.

### **1. Wstęp**

Laminaty Metalowo-Włókniste (ang. Fibre Metal Laminates) to szczególny rodzaj kompozytów warstwowych. Są one charakterystyczne tym, że zawierają zarówno warstwy stopów metali (przeważnie żelaza, tytanu lub aluminium) jak i warstwy kompozytów włóknistych np. włókna szklanego w osnowie z żywicy epoksydowej. Taki dobór materiałów składowych poprawia własności zmęczeniowe przy utrzymaniu korzystnych własności wytrzymałościowych w stosunku do masy elementu konstrukcyjnego. Laminaty metalowo-włókniste są obecnie stosowane w branży lotniczej, a także od niedawna w branży motoryzacyjnej. Zostały opracowane koncepcyjnie w latach 50-tych XX wieku w ramach projektu realizowanego przez Uniwersytet Techniczny w Delft, a następnie skomercjalizowane w latach 80-tych. Pierwszym komercyjnym laminatem metalowo-włóknistym był GLARE – czyli kompozyt złożony z warstw stopu Aluminium 2024 oraz włókna szklanego w osnowie z żywicy epoksydowej. Inne najbardziej popularne rodzaje to CARALL różniący się od GLARE użyciem włókien węglowych oraz ARALL korzystający z włókien aramidowych. Materiały te stosowane są z coraz większym rozmachem także w innych branżach niż lotnictwo. To powoduje, że jest to temat aktualny i wart dalszych badań.

Istotnym zagadnieniem dotyczącym modelowania laminatów metalowo-włóknistych jest przyjęcie odpowiedniego modelu materiału. Możliwe są różne podejścia:

- makroskopiczne – laminat rozpatrywany jest poprzez zastąpienie go jednym ortotropowym materiałem definiowanym przez podanie stałych inżynierskich (modułów Younga, współczynników Poissona oraz Modułów Kirchoffa) dla każdego z trzech kierunków
- mezoskopowe – każda z warstw laminatu jest definiowana oddzielnie poprzez zastąpienie każdej z nich jednym ortotropowym materiałem (dla warstw kompozytowych) lub izotropowym dla warstw zbudowanych z stopów metali

- mikroskopowe – każdy materiał składowy laminatu modelowany jest oddzielnie włączając w to włókna i osnowę

We wcześniejszych pracach Autora analizowano te różne podejścia (Smolnicki 2019). Podejście mikroskopowe jest bardzo wymagające obliczeniowo, ale także z punktu widzenia opisu chociażby zachowania pary osnowa – włókno. Model makroskopowy choć najbardziej korzystny z punktu widzenia złożoności obliczeniowej stanowi w większości wypadków zbyt uproszczenie. Nie pozwala on właściwie zamodelować zjawisk plastycznych, które pojawiają się w warstwach zbudowanych ze stopów metali. Wobec tego model ten właściwie odwzorowuje rzeczywistość tylko w zakresie sprężystym, co często jest niewystarczające przy prowadzeniu analizy. Model mezoskopowy jest rozsądnym kompromisem między tymi dwoma podejściami.

Kolejnym niezbędną przy holistycznej analizie składową modelu materiału jest opis zniszczenia materiału. Laminaty metalowo-włókniste ze względu na swoją złożoną budowę mogą ulegać dekohezji na wiele różnych sposobów (Bielawski 2016):

- delaminacja – polegająca na rozwarstwieniu się laminatu, czyli utracie spójności interfejsu między poszczególnymi warstwami – czy to metal – kompozyt czy kompozyt – kompozyt. Przy tego rodzaju zniszczeniu pęknięcie propaguje równoległe do warstw przez interfejs. Ten rodzaj zniszczenia często występuje przy obciążeniu momentem skręcającym lub zginającym. Delaminacja może występować między dwoma warstwami lub jednocześnie na wielu poziomach (multidelaminacja)
- Debonding – niedoskonałość osnowy – uszkodzenia, które są zapoczątkowane na granicy włókien i osnowy. Zniszczenia te obejmują zarówno samo połączenie jak i warstwy osnowy i włókien w pobliżu tej granicy. Powstają one na wskutek łączenia się mikropęknięć, które początkowo są rzadkie i rozproszone, lecz później mogą przerodzić się w widoczne pęknięcia.
- Pęknięcie włókien w warstwach kompozytowych - rodzaj zniszczenia charakterystyczny dla rozciągania. Wynika on z przekroczenia wytrzymałości włókien na rozciąganie.
- Wyboczenie włókien w warstwach kompozytowych – rodzaj zniszczenia charakterystyczny dla ściskania. Podczas ściskania włókna są wybaczane początkowe sprężystości, jednak z czasem natura tych wyboczeń staje się plastyczna prowadząc do nieodwracalnych zniszczeń materiału.

Delaminacja jest kluczowym sposobem zniszczenia zmęczeniowego w przypadku dotychczasowych aplikacji laminatów metalowo-włóknistych i stanowi temat niniejszej pracy. Ze względu na sposób wytwarzania tych kompozytów (często warstwa po warstwie plus prasowanie) są one szczególnie podatne na ten rodzaj zniszczenia. Występowanie różnych materiałów w różnych warstwach powoduje, że mamy też do czynienia z różnymi interfejsami.

Modelowanie delaminacji przy użyciu metody elementów skończonych może zostać zrealizowane na różne sposoby:

- Z użyciem elementów kohezyjnych. Elementy kohezyjne umieszczone są pomiędzy warstwami imitując interfejs. Elementy te mają zmienną sztywność w zależności od poziomu naprężeń w elemencie. Sztywność ta jest zmniejszana aż do zera co odzwierciedla propagację pęknięcia. Wadą tej metody jest konieczność założenia ścieżki pęknięcia a priori. W przypadku delaminacji ścieżka pęknięcia najczęściej przebiega wzdłuż warstw, więc można stosować tę metodę do pewnych zagadnień.
- Z wykorzystaniem kontaktu między warstwami. Warstwy są modelowane jako osobne instancje, a między nimi definiowany jest kontakt. Wraz ze wzrostem naprężeń kolejne węzły uwalniane są z kontaktu co imituje wzrost pęknięcia. Wadą tej metody jest fakt, że ścieżka pęknięcia musi być znana a priori. W przypadku delaminacji ścieżka pęknięcia najczęściej przebiega wzdłuż warstw, więc można stosować tę metodę do pewnych zagadnień.
- Z wykorzystaniem rozszerzonej metody elementów skończonych. Metoda ta zostanie opisana szerzej w dalszej części artykułu. Umożliwia ona przewidywanie propagacji pęknięcia niezależnie od siatki elementów skończonych. Oznacza to, że nie jest

konieczne zdefiniowanie przebiegu pęknięcia a priori. Metoda ta z powodzeniem jest wykorzystywana do modelowania procesów delaminacji (Sosa i Karapurath 2012; Libin et al. 2016)

Rozszerzona metoda elementów skończonych to poszerzenie możliwości klasycznej metody elementów skończonych. Pewnikiem w metodzie elementów skończonych jest ciągłość naprężeń wewnątrz elementu. Z tego powodu w jej ramach nie można było podczas analizy przeprowadzić pęknięcia przez element. Z oczywistych względów doprowadziłoby to do przerwania ciągłości naprężeń. Wobec czego pęknięcia mogły propagować tylko po granicach elementów, co powodowało błędy obliczeniowo, a także większy wpływ siatki na wyniki analiz. Te ograniczenia doprowadziły do prac nad sformulowaniem sposobu opisu takiej sytuacji z możliwością wykorzystania standardowych algorytmów metody elementów skończonych do analizy takich przypadków. Do środowiska Abaqus, które zostanie wykorzystane w tej pracy po raz pierwszy zaimplementowano ją w roku 2009.

Zastosowanie skokowej funkcji Heaviside'a (która przyjmuje w zależności od argumentu wartość 1 lub 0) umożliwia opisanie przemieszczeń w elemencie także w sytuacji kiedy przebiega przez niego pęknięcie. Dodatkowo w miejscu pęknięcia w elemencie tworzone są dodatkowe (fantomowe) węzły. De facto powstają więc dwa nowe elementy. Oprócz tego na rozszerzoną metodę elementów skończonych składają się też dwie funkcje oznaczane w środowisku SIMULIA/ABAQUS jako PHILSM i PSILSM. Stanowią one realizację metody ustalania poziomów (ang. level set method). Pierwsza z nich opisuje odległość od brzegu szczeliny do danego węzła (uwzględniając znak) natomiast druga odległość od prostopadłej do szczeliny prostej zawierającej front szczeliny do węzła. Zerowa izolinia dla funkcji PHILSM wyznacza przebieg szczeliny, natomiast jej przecięcie z zerową izolinią dla funkcji PSILSM stanowi definicję wierzchołka pęknięcia. Integralną częścią metody są też kryteria inicjacji i propagacji pęknięcia. Kryteria inicjacji pęknięcia są oparte o naprężenia:

- MAXPS – największe naprężenia w kierunku głównym
- MAXS – największe nominalne naprężenia
- QUADS – suma kwadratów nominalnych naprężeń równa jeden bądź odkształcenia:
- MAXPE – największe odkształcenia w kierunku głównym
- MAXE – największe nominalne odkształcenia
- QUADE – suma kwadratów nominalnych odkształceń równa jeden

Propagacja pęknięcia jest definiowana poprzez energię pęknięcia albo otwarcie pęknięcia przy propagacji. Oba te kryteria są opisywane przez tak zwane traction-separation law. Może ono przyjmować różną formę – od najprostszej bilinearnej, przez trapezowe, wykładnicze aż do definiowanych przy pomocy tabeli. Energia pęknięcia jest polem powierzchni pod funkcją naprężeń na odcinku 0 – maksymalne otwarcie. (media.3ds.com)

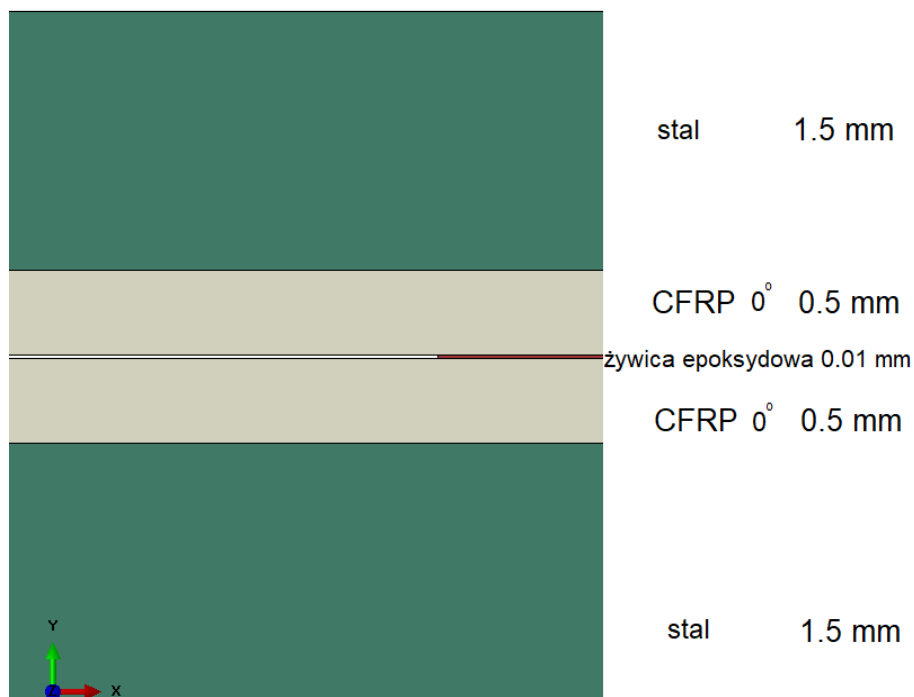
## **2. Materiał i metody**

Obiektem symulacji delaminacji przy próbie typu DCB metodą elementów skończonych jest kompozyt metalowo-włóknisty składający się z następujących warstw: stalowej (2 x 1.5 mm), włókno węglowe w żywicy epoksydowej (2 x 0.5 mm, ułożenie 0°). Interfejs między warstwami żywicy epoksydowej. Na rysunku poniżej przedstawiono ten układ warstw zamodelowany w środowisku SIMULIA/ABAQUS.

Wykorzystano model dwuwymiarowy, warstwy zamodelowano jako elementy typu solid. Materiał typu stal zdefiniowano jako izotropowym z plastycznością, CFRP jako materiał ortotropowym i interfejs jako izotropowy bez plastyczności. Wykorzystane dane materiałowe zgromadzono w tabeli 1.

Dodatkowo konieczne w świetle przedstawionego wstępu było zdefiniowanie kryteriów inicjacji i propagacji pęknięcia. Na rysunku 2 przedstawiono najprostszą wersję zależności pomiędzy naprężeniami (ang. *traction*), a otwarciem pęknięcia (ang. *separation*) – jest to bilinearne wersja opisu. Do zdefiniowania takiej zależności potrzebna jest maksymalna wartość naprężeń po kierunku

głównym (ang. *maximum principle stress*) oraz energia pęknięcia (ang. *fracture Energy*) bądź największe otwarcie szczeliny (ang. *maximum crack opening*). Taki właśnie model strefy kohezji został zastosowany w modelu.

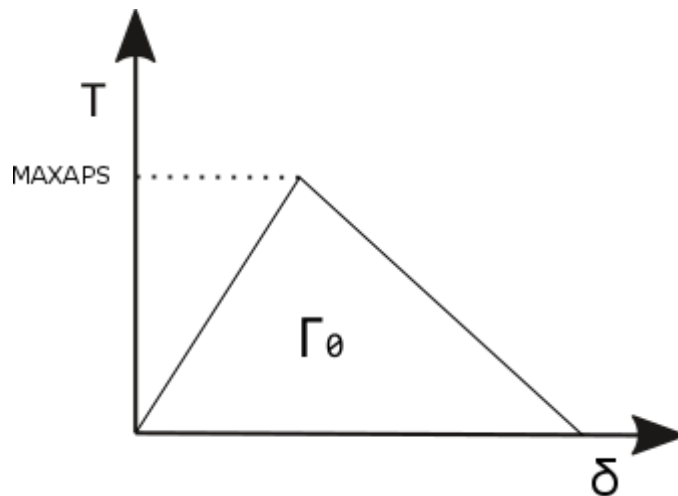


**Rys. 1.** Układ warstw w modelowanym laminacie metalowo-włóknistym.

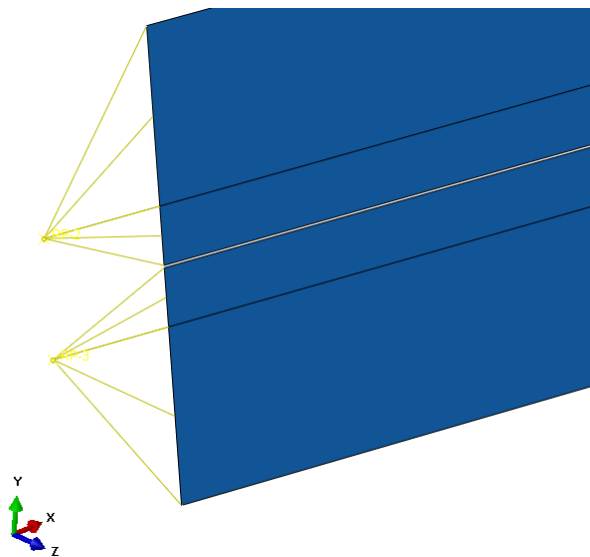
**Tab.1.** – Stałe materiałowe dla stali, CFRP oraz żywicy epoksydowej.

	E11 [MPa]	E22 [MPa]	E33 [MPa]	Nu12 [-]	Nu13 [-]	Nu23 [-]	G12 [MPa]	G13 [MPa]	G23 [MPa]
Stal	211000			0.3			-		
CFRP (Smolnicki 2019)	114000	4988	4988	0.33	0.33	0.4	2152	2152	1076
Żywica epoksydowa (Doliński 2006)	3430			0.35			-		

Geometria próbek jest typowa dla próby DCB – przyjęto długość próbki wynoszącą 100 mm oraz wysokość próbki 4.01 mm. Zgodnie z warunkami przeprowadzania próby DCB na długości 30 mm nie umieszczono elementów odpowiadających za interfejs. Przyjęto następujące warunki brzegowe. Lewe krańce belek przesuвано w stałym tempie aż do maksymalnego przemieszczenia wynoszącego 10 mm. Sumaryczne końcowe rozwarście belek wynosiło więc 20 mm. Zostało to zrealizowane poprzez przyłożenie takich warunków do punktów referencyjnych, które to były połączone z węzłami na lewych krańcach belek przy użyciu couplingu kinematycznego z odebranymi stopniami swobody odpowiadającymi przemieszczeniu w pionie (kierunek y). Szkic obrazujący te warunki został przedstawiony na rysunku 3. Widoczne jest na nim także początkowe pęknięcie.



Rys. 2. Definicja prawa wiążącego naprężenia i otwarcie pęknięcia (ang. traction-separation law).

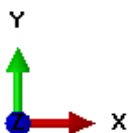
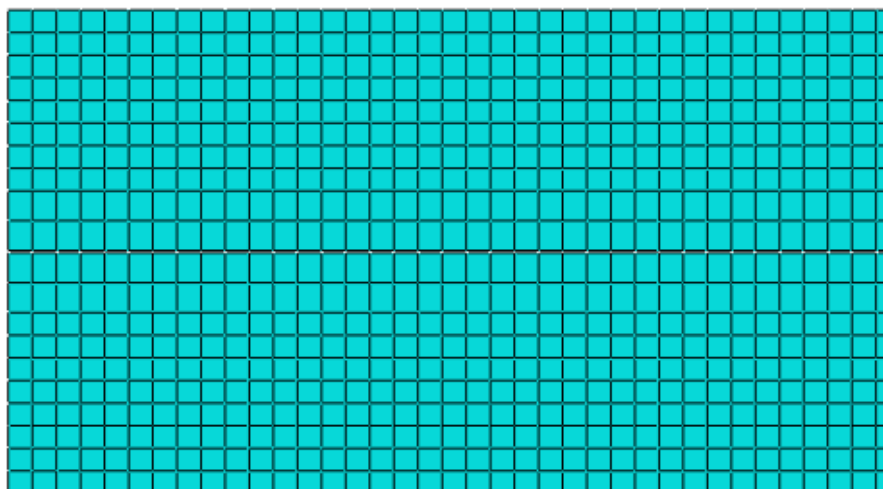


Rys. 3. Punkty referencyjne do których przyłożono warunki brzegowe połączone couplingiem kinematycznym z węzłami w krawcach próbki.

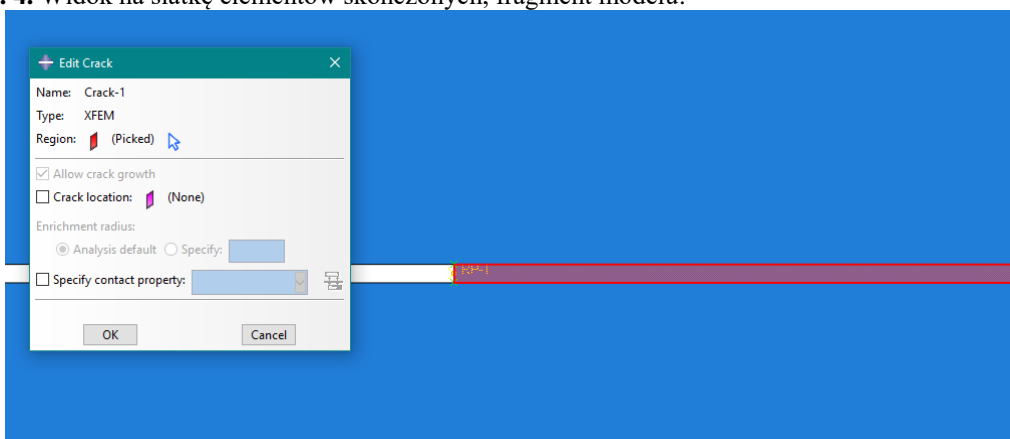
Wykorzystano strukturyzowaną siatkę elementów skończonych, dzięki temu elementy są niezdeformowane i w większości elementów mają kształt kwadratu. Zastosowano elementy pierwszego rzędu, czterowęzłowe. Sprawdzono wpływ wielkości elementu skończonego na wyniki otrzymywane z modelu i nie zaobserwowano istotnego wpływu. Siatka elementów skończonych została przedstawiona na rysunku 4.

Założono a priori, że pękanie w przygotowanym modelu będzie zachodziło tylko i wyłącznie w warstwie interfejsu. Dlatego ta warstwa została wybrana jako obszar dla którego analizowane będzie możliwe przekroczenie kryteriów inicjacji. Precrack został zamodelowany jako brak interfejsu zatem, nie ma konieczności wskazania początkowej lokalizacji pęknięcia. Nie ma także potrzeby podania własności kontaktowych, ze względu na zdefiniowanie kryteriów inicjacji i propagacji pęknięcia poprzez prawo łączące naprężenia z otwarciem szczeliny. Opisane działania są zobrazowane na rysunku 5. Przyjęte wartości największych naprężeń po kierunkach głównych oraz energii pęknięcia dla żywicy epoksydowej zostały przyjęte na podstawie literatury (Sosa 2012)

i przedstawione w Tab.1 wraz z innymi istotnymi danymi dotyczącymi definicji materiału w ramach rozszerzonej metody elementów skończonych. W Tab. 2. wielkości podano w takich jednostkach aby odpowiadały przyjętemu przez autorów układowi jednostek siły - Newtonowi i odległości – milimetrowi.



Rys. 4. Widok na siatkę elementów skończonych, fragment modelu.



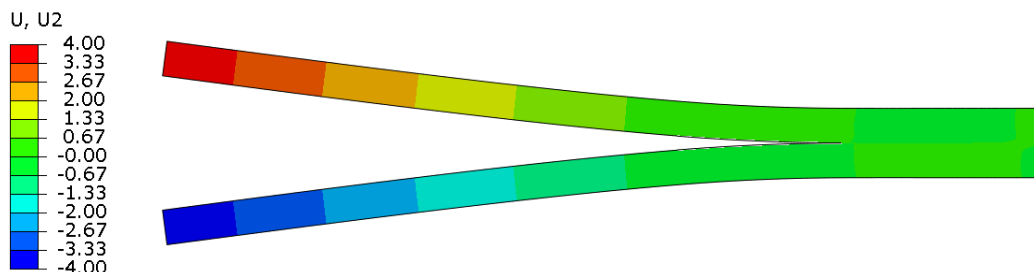
Rys. 5. widok na siatkę elementów skończonych, fragment modelu

Tab.2. Wielkości przyjęte podczas definiowania związku między naprężeniami a otwarciem szczeliny dla warstwy interfejsu.

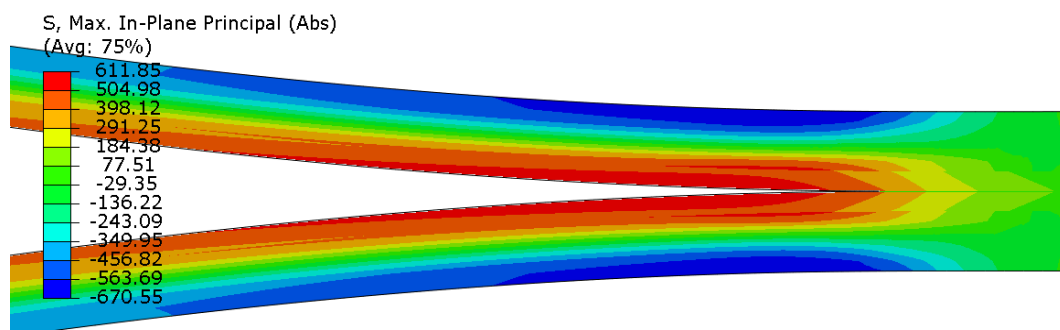
Wielkość	MAXPS	Energia pękania	Współczynnik lepkości
Wartość	35 MPa	3,5 N/mm	0.00001

### 3. Wyniki

W tej sekcji zaprezentowano wyniki symulacji eksperymentu DCB dla opisywanego materiału. Na rysunku 6 przedstawiono przemieszczenia dla rozwarcia belek wynoszącego 8 mm. Końce belek wychylone są o 4 mm w stosunku do początkowego położenia. Na rysunku 7 przedstawiono mapę naprężeń po kierunkach głównych (z uwzględnieniem znaku) na koniec symulacji, a więc dla rozchylenia belek wynoszącego 20 mm.

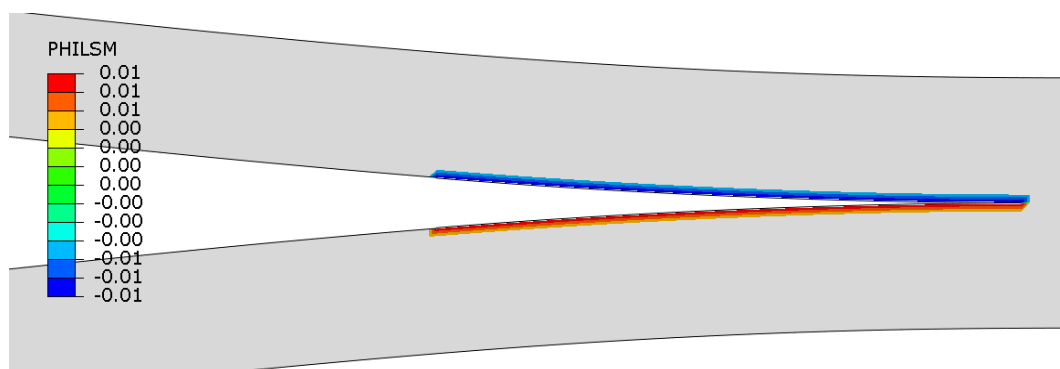


Rys. 6. Mapa przemieszczeń po kierunku 2, rozwarcie belek wynoszące 8 mm.

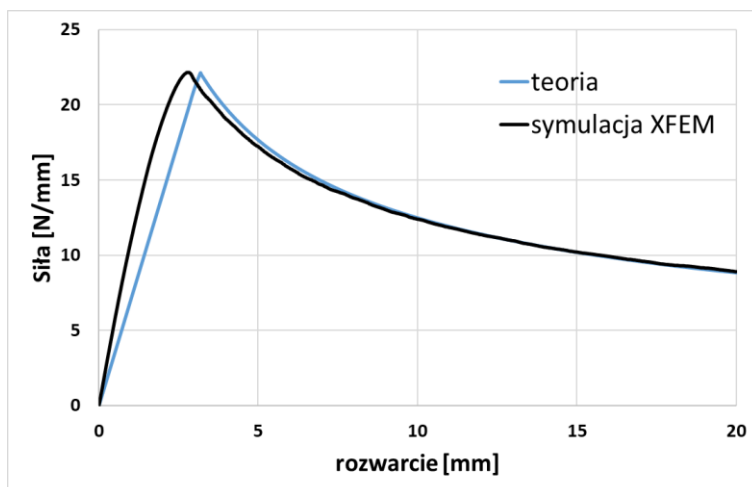


Rys. 7. mapa naprężeń po kierunkach głównych (z uwzględnieniem znaku) dla sumarycznego rozwarcia belek wynoszącego 20 mm.

Na rysunku 8 przedstawiono wartości opisywanej wcześniej funkcji PSILSM przy rozwarciu belek wynoszącym 8 mm. Widoczny jest przyrost szczeliny.



Rys. 8. Wartości funkcji PSILSM dla rozwarcia belek wynoszącego 8 mm.



Rys. 9 zestawienie siły w funkcji rozwarcia belek uzyskanej z symulacji XFEM oraz na podstawie teorii belek.

#### 4. Wnioski

Wykorzystanie rozszerzonej metody elementów skończonych daje dobre rezultaty przy modelowaniu próby typu DCB (double cantilever beam) dla laminatów metalowo-włóknistych. Potwierdza to dobra zgodność wyników uzyskanych tą metodą z teoretycznymi rezultatami jak pokazano na rysunku 9. Wzory teoretyczne bazują na teorii belek i zostały wykorzystane bazując na (Coelho 2016). Opiswane podejście pozwala w prosty i stosunkowo mało czasochłonny sposób modelować zjawisko delaminacji podczas DCB. W dalszych pracach Autor chciałby zestawić wyniki uzyskane tą metodą z innymi metodami opisanymi w niniejszym artykule. Istotnym problem wydaje się też być uwzględnienie plastyczności w analizie.

#### 2. Literatura

- Bielawski R (2016) Badanie i modelowanie połączeń nitowych w lotniczych strukturach kompozytowych. Dysertacja Doktorska.
- Coelho AG (2016) Archives of Computational Methods in Engineering 23: 363-388.
- Doliński Ł (2006) Porównanie wybranych modeli delaminacji w kompozytach warstwowych. Modelowanie inżynierskie 32: 113-118.
- Libin Z, Jie Z, Jianyu Z et al. (2016) XFEM simulation of delamination in composite laminates. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 80: 61-71.
- Smolnicki M, Stabla P (2019) SN Applied Science 1: 467-475.
- Simulia, Seminarium na temat metody XFEM w Abaqusie: <http://media.3ds.com/support/simulia/public/webinars/xfem/> dostęp na 30.12.2016.
- Sosa JL, Karapurath N (2012) Delamination modelling of GLARE using the extended finite element method. Composites Science and Technology 72(7): 788-791.



## 11. Filament winding technology in composite pressure vessels

Paweł Stabla

Katedra Mechaniki i Inżynierii Materiałowej, Politechnika Wrocławska  
Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Lech Sitnik

Paweł Stabla: pawel.stabla@pwr.edu.pl

Key words: Composite materials, pressure vessels, filament winding, NOL rings

### Abstract

In this article the filament winding technology is described in the context of high pressure vessels. The development of different types of pressure tanks is established. Dry and wet filament winding is compared. Next, the NOL rings method is described and a basic test is conducted and shown. The influence of the NOL ring geometry on the breaking force is shown.

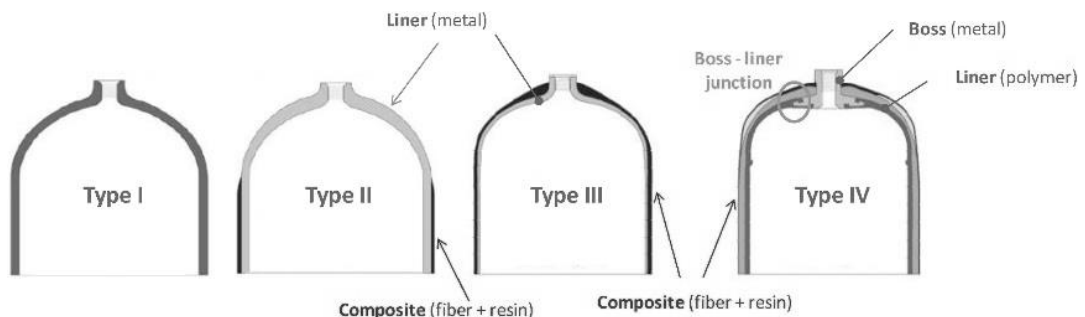
### 1. Introduction

Nowadays, more and more attentions is being paid to the energy consumption of the vehicles. Because of the developing and being more restrictive law regarding the exhaust fumes emission, some companies came up with the idea of hydrogen-fuel cells systems to support the vehicles with the energy. With that idea, the problem of hydrogen storage appears. In general, in order to provide sufficient amount of the energy, the hydrogen must be stored at relatively high pressure. The pressure level depends on the technology of the pressure tanks.

The first pressure vessels were manufactured totally from metal. The working pressure could achieve at most 20 MPa. The role of the metal were both the strength and the tightness. In the next type there were composite materials introduced. In the cylindrical area there were fibre reinforced plastic (FRP), mostly glass or carbon fibre, overwrap put on. Thanks to that, the total mass decreased, but the nominal working pressure stayed at the level of 20 MPa.

The third type came with the distinction of the liner and the overwrap (reinforcement). The role of the liner is to keep the tightness and to work as a mandrel for the reinforcement. In this tank type, the liner was made of metal (mostly aluminium alloys). Thanks to the reinforcement not only on the cylindrical area but also on the dome area, the nominal working pressure increased up to 35 MPa.

The fourth type of pressure vessels stands out from the plastic liner and the composite reinforcement. The role of the liner is the same as in the previous type, but the mass is significantly lower. The nominal working pressure achieves 70 MPa and more. Current research concentrates around this type. (Błażejowski 2013)



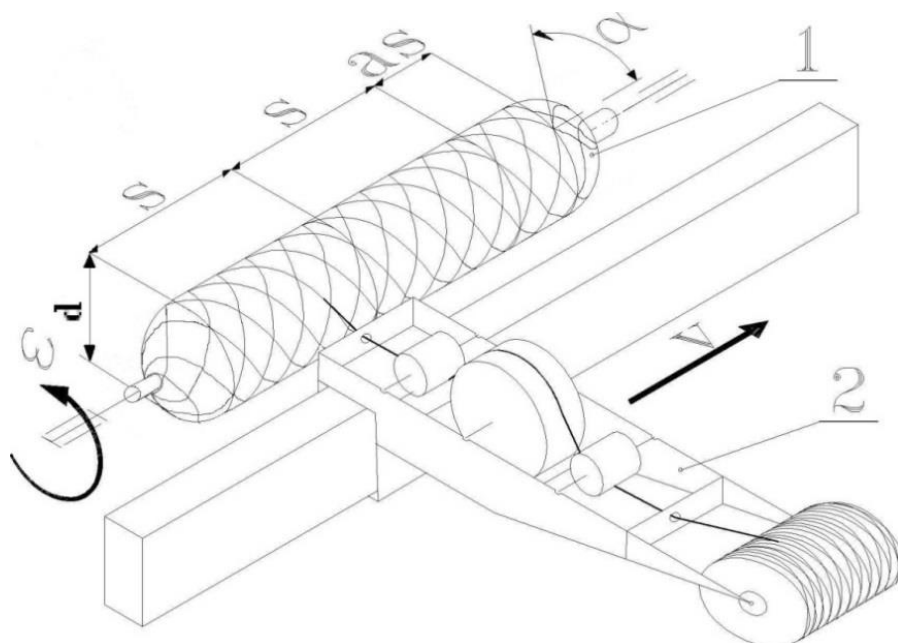
**Fig. 1** The comparison of tanks types (<https://www.luxfercylinders.com/>).



**Fig. 2** An example of type 4 composite pressure vessel (<https://www.ctd-materials.com/>).

## 2. Filament winding

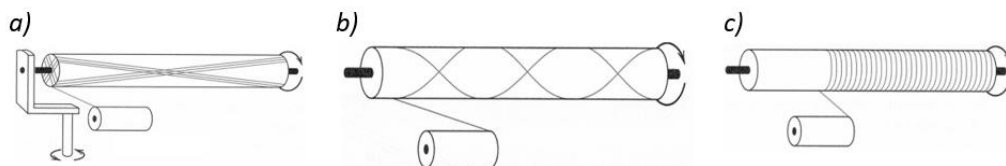
To produce composite overwrapped pressure vessels (COPV) the filament winding technology is used. Filament winding is one of the first technologies for composites that has been automated. In this technology, a band of continuous fibre that are impregnated in the resin is wrapped around a rotating mandrel. Next, the product is cured either at room temperature or in a special oven. Depending on the application, the amount of the layers varies. Not only the amount of layers, but the configuration, winding angle and winding patterns play a significant role. (Humberto et al. 2017)



**Fig. 3** Filament winding technology scheme.

Depending on the relative movement between the rotating mandrel and the eye, three basic types of winding patterns are distinguished. These are: planar, helical and circumferential winding. Planar winding is used to obtain a winding angle less than  $5^\circ$ , relative to the core axis. The band passes very close to the poles of the wound element. Helical winding is used to obtain layers with a  $5$

° to 80 ° beam. These bundles are wound alternately at a positive and negative angle, which results in a double layer. Hoop winding is a special case of helical winding when the winding angle is close to 90 °. Hoop layers are applied only in the cylindrical part of the element. Schemes of winding types are presented in the drawings below. (Zu 2012)



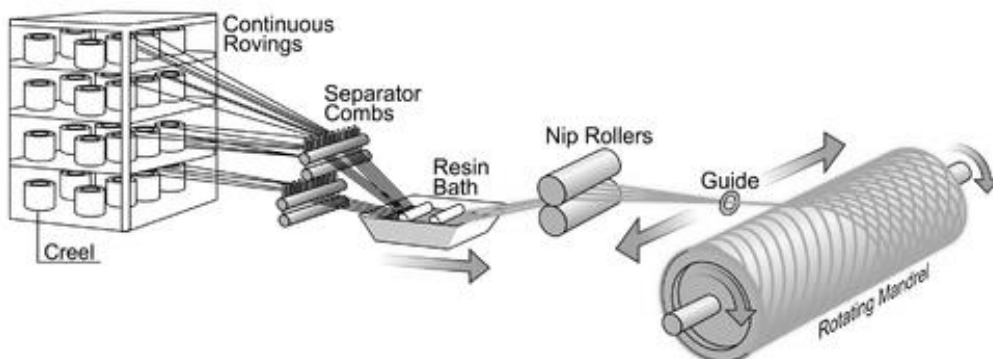
**Fig. 4** Types of filament winding: planar (a), helical (b) and hoop (c).

Basic parameters characterizing the wound structure:

- Mandrel diameter [mm] on which the fiber will be wound.
- Winding angle [deg] - angle obtained from the relation between the path traveled by the carriage relative to the rotating core, ie the angle that the fiber forms with respect to the core axis.
- Winding length [mm] - distance traveled through the carriage.
- Dwell angle [deg] - an auxiliary parameter that facilitates hooking the beam at the headland to reduce the so-called sliding down, especially at small winding angles.
- Number of phases - the number of full return cycles of the package, or the number of layers.

Filament winding has become a popular technique in a variety of industries that creates composite structures, especially when the stiffness-to-weight ratio is crucial. Because the the fabrication process provides a strong and lightweight parts, it has become especially important for aerospace, military or hydrospace applications. In particular, it is an effective method to produce composite vessels.

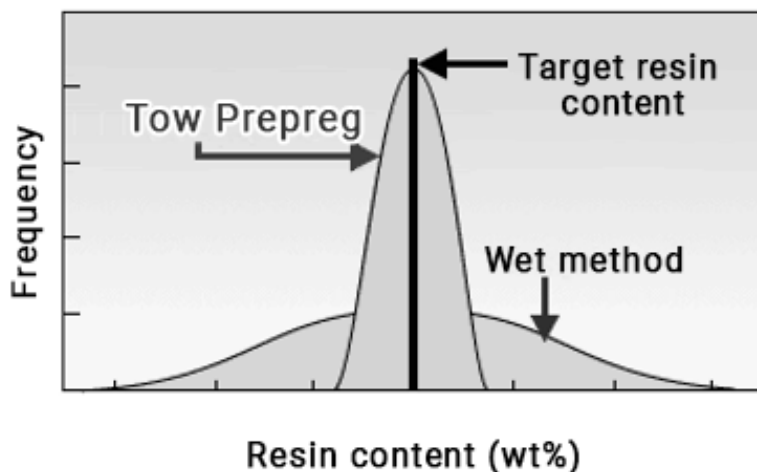
Filament winding can be also divided into wet and dry winding. In wet winding, a thermosetting resin is used as a matrix material. The fibre yarn goes from the tow and comes through the impregnation bath. After the bath, the band is placed on the mandrel through the eye. This type of winding provides the lowest raw material costs and simplifies the material storage, since the fibre and the resin can be stored in room temperature without any extreme conditions. In comparison to the dry winding, this process more messy and the cleaning after the manufacturing takes significantly more time (especially in laboratory use). Moreover, the resin content may vary throughout the material.



**Fig. 5** Wet filament winding scheme.

In dry filament winding the composite material is previously prepared in the form of prepregs. The tows of the material must be stored in lower temperatures. The yarn goes directly from the tow onto the mandrel. It does not require any additional equipment. After the process, the vessel is cured in the oven. Because the material is previously prepared, the content in the final product is more consistent precise. The raw material is more expensive in comparison to the wet winding.

Nevertheless, the process is faster so that in some applications the wet winding is chosen as a leading technology.

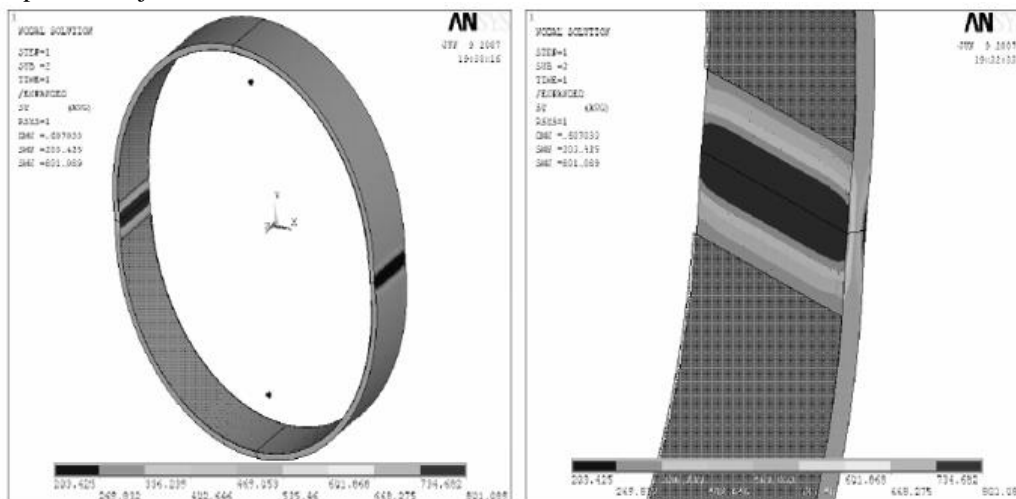


**Fig. 6** Resin content in relation to the winding technique (<https://www.no.e.jxtg-group.co.jp/>).

### 3. NOL rings investigation

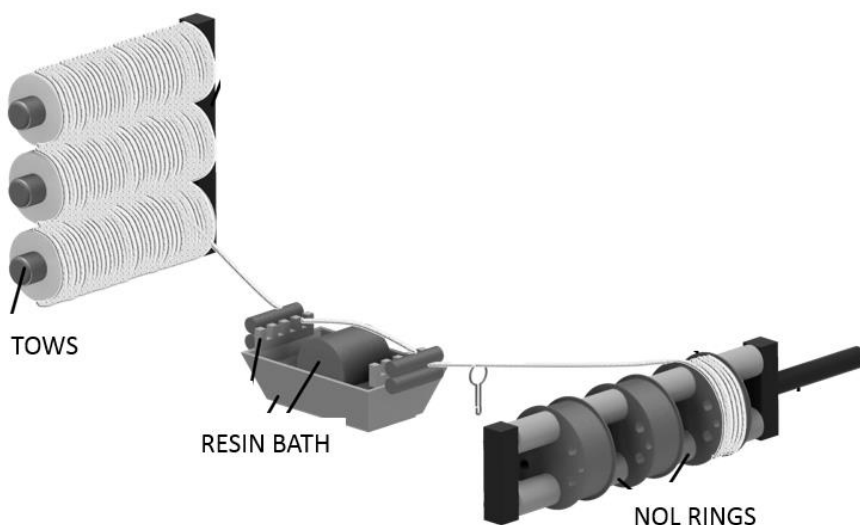
NOL rings method is used to test the strength of unidirectional fibrous composite in the form of rings, which are mounted on specially designed instrumentation, ensuring the positive fit of the tested material. The application of this method enables a significant extension of the strength tests carried out, in which the basic samples used are flat and cylindrical samples. Tests on this type of samples are used for destructive tests simulating the loading conditions of pipes or fragments of cylindrical tanks.

In this method, the samples are made using a process of winding fibers on elements constituting instrumentation, or they can be fabricated from cylindrical-shaped wound pipes. This solution ensures that the samples will perform predictably during the tensile test and will not leave the test instruments during the test. This situation may occur when carrying out strength tests when using flat samples placed in the jaws of a hydraulic press. In addition, clamping the NOL method does not introduce additional forces associated with the necessity of the previously mentioned clamping of samples in the jaws.



**Fig. 7** An example of FEM analysis of NOL ring tensile test (Błażejowski 2013).

The samples for testing were carried out using the winding method. It assumes that the core rotates around its axis, while the carriage makes a reciprocating motion, feeding the fiber for winding. In this case, it has been slightly modified. The scheme of the winding method is shown on the figure below.



**Fig. 8** NOL rings manufacturing assembly.

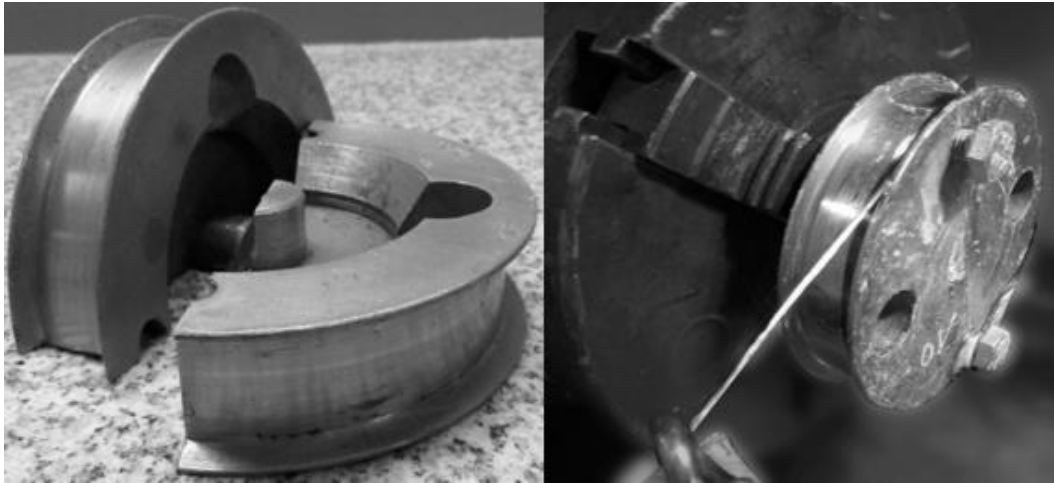
The NOL equipment consists of two semicircle parts that fits perfectly together. By means of the positioning pins, the parts assemble gently and does not produce any additional bending on the ring.

There are three types of rings, differing in the thickness of the grooves that determine the height of the composite material being wound.

**Tab. 1** NOL rings dimensions.

N.	Name	Dimensions				
		a	b	c	d <sub>2</sub>	e <sub>2</sub>
1.	1	5,2	30,6	28,9	149,6	85,2
2.	2	5,1	30,8	28,9	149,9	84,9
3.	3	5,0	30,5	28,3	149,8	84,8
4.	5x	5,0	22,4	19,9	115,0	57,6
5.	6	5,1	22,0	19,9	114,9	58,0
6.	16	5,2	21,7	20,0	115,0	57,8
7.	20	5,1	21,6	19,8	115,1	59,1
8.	17	5,1	22,0	20,0	115,0	57,9
9.	26	5,0	21,8	19,6	115,0	57,4
10.	WP	20,0	8,0	8,0	150,2	85,4

The NOL rings are shown in the figure below. On the left in the disassembly, on the right mounted on the lathe machine.



**Fig. 9** NOL rings equipment.

To manufacture the NOL rings E-glass fibre material was used OWENS CORNING Advantex® SE2348. The matrix was epoxy resin ARALDITE LY 1564 with ARADUR 3487. The properties of the fibre are shown in the table below.

**Tab. 2** The properties of the used glass fibre.

Properties	Value	Unit
TEX	2400	$\frac{g}{1000} mb$
Density	2,62	$\frac{g}{cm^3}$
Fibre diameter	17	$\mu m$
Young moduli E	81	GPa
Tensile strenght (wg. normy ASTM D 2343)	2200 – 2600	MPa
Elongation	4,9	%

The measuring stand for testing the tensile strength of unidirectional composite materials on NOL instrumentation, consists of a MTS hydraulic press, with a maximum loading force of  $F_{max} = 100kN$ .

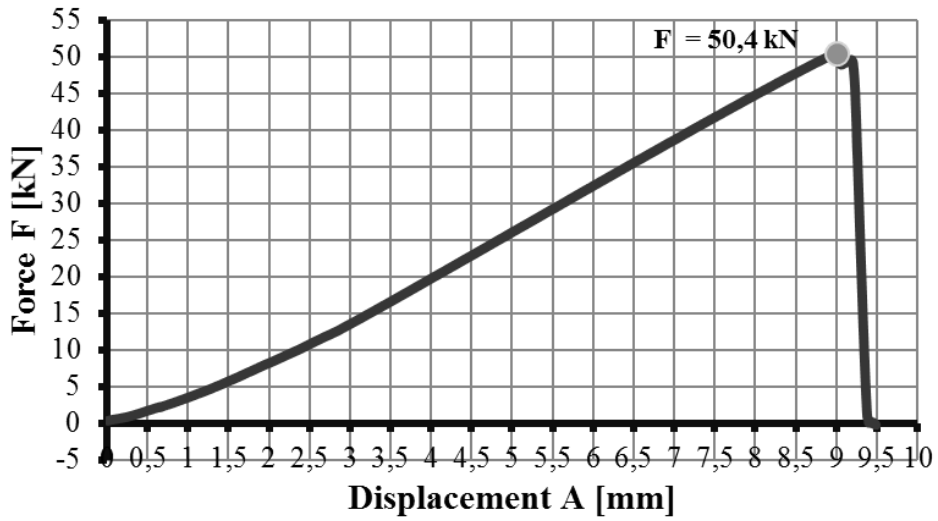
#### 4. Results

The result of the test is the relation between the force and the displacement. The most interesting parameter for the test is the maximum force obtained, depending on the different NOL ring. In the figure below an example of the relation is shown.

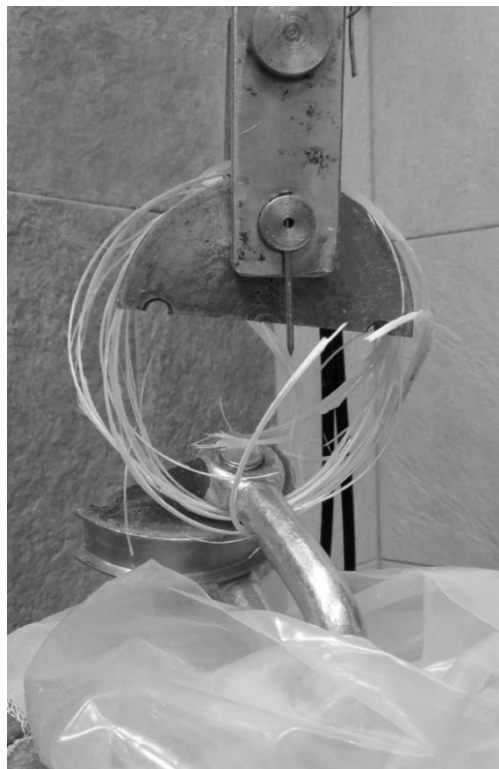
The damage of the NOL ring occurs in various way. First, delamination between the layers is observed. After that, first yarns start to break. Next, a complete damage of the ring occurs. It can be observed in the figure below.

After the set of tests, a diagram of the breaking force for each specimen was made, showing the difference between the particular NOL rings.

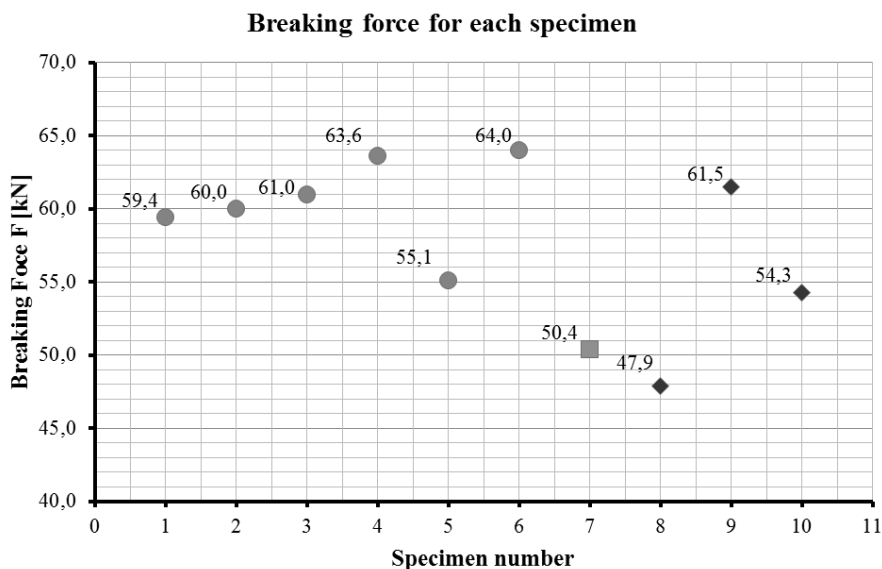
### Force – displacement diagram



**Fig. 10** Force - displacement relation in NOL ring tensile test.



**Fig. 11** Composite material after tensile test.



**Fig. 12** Breaking force for each specimen.

## 5. Discussion

The collected data shows that the higher value of the breaking force more often the samples occurs on medium thick, wound on small rings. However, the smallest and largest thickness samples showed lower tensile strength. The obtained data do not allow for an unequivocal determination of what thickness of the tested cross section of the sample is able to transfer the largest tensile stress. This is due to the large spread of the breaking force value, which results in the statement that the collected amount of data is insufficient. The technological process of winding samples probably had the greatest impact on such a large dispersion in the transfer of tensile stress through all samples. The temperature of the resin, which was applied together with the fiber to the NOL ring, was monitored by means of a pyrometer, which only its value was measured from time to time. This could result in poor fiber impregnation in the composite, which led to uneven stress transfer through reinforcement and lower tensile strength.

## 6. References

- Błażejowski W (2013) Kompozytowe Zbiorniki Wysokociśnieniowe Wzmocnione Włóknami Według Wzorów Mozaikowych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.  
<https://www.luxfercylinders.com/>  
<https://www.ctd-materials.com/>  
<https://www.noe.jxtg-group.co.jp/>  
 Humberto J et al. (2017) “Stacking Sequence Optimization in Composite Tubes under Internal Pressure Based on Genetic Algorithm Accounting for Progressive Damage.” 178: 20–26.  
 Zu L (2012) Design and optimization of filament wound composite pressure vessels Proefschrift.



## **12. Analiza składu ilościowo-jakościowego zużytych ogniw Li-ion**

Analysis of quantitative and qualitative composition of spent Li-ion cells

Urbańska Weronika, Sobianowska-Turek Agnieszka

Zakład Technologii Odpadów i Remediacji Gruntów, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wroclawska

Urbańska Weronika: weronika.urbanska@pwr.edu.pl

Słowa kluczowe: gospodarka odpadami, baterie litowo-jonowe, bilans materiałowy

### **Streszczenie**

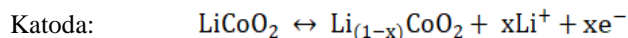
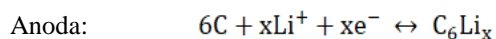
Obecnie produkowane i powszechnie użytkowane sprzęty elektryczne i elektroniczne zasilane są głównie bateriami litowo-jonowymi (Li-ion). Ich popularność determinuje również stały przyrost ilości ich odpadów. W związku z tym bardzo ważne jest odpowiednie ich zagospodarowanie obejmujące przede wszystkim selektywną zbiórkę oraz recykling materiałowy, albowiem odpady baterii zbudowane są z wielu różnych komponentów możliwych do ponownego wykorzystania. Metody przetwarzania zużytych ogniw dzieli się na trzy podstawowe rodzaje, tj. metody mechaniczne, hydrometalurgiczne i/lub pirometalurgiczne. Podstawą każdego systemu przetwarzania odpadów baterii jest ich wstępna obróbka mechaniczna polegająca na rozluźnieniu korpusu ogniw oraz szeregu czynności separacyjnych i fragmentacyjnych. W efekcie otrzymywane są trzy frakcje materiałowe – ferromagnetyczna, diamagnetyczna i najcenniejsza, bogata w różnorodne metale (m.in. Co i Li), frakcja paramagnetyczna.

W niniejszej publikacji przedstawiono i omówiono wykonane analizy (obróbka mechaniczna odpadów ogniw Li-ion) dotyczące składu ilościowo-jakościowego badanych zużytych baterii litowo-jonowych. Wykazano, że są one zbudowane z różnych materiałów - większość stanowi tzw. proszek baterijny złożony z metali, których odzyskiwanie jest korzystne technologicznie, jaki i ekonomicznie.

### **1. Wstęp**

Ogniwa litowo-jonowe (Li-ion) są powszechnie stosowane w małych urządzeniach elektrycznych i elektronicznych, takich jak np. telefony komórkowe, komputery przenośne, kamery oraz aparaty fotograficzne. Ponadto w ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania ogniwami litowo-jonowymi (Li-ion) wśród przedsiębiorców produkujących nowoczesne samochody osobowe, tj. elektryczne i hybrydowe, gdzie omawiany typ akumulatorów stosuje się do zasilania takich pojazdów (Scrosati i Garche 2010). Baterie litowo-jonowe klasyfikowane są do grupy ogniw drugiego rodzaju, inaczej nazywanych ogniwami wtórnymi, odwracalnymi lub ładowalnymi, a według zapisów Ustawy z dnia 24 kwietnia 2009 r. o bateriach i akumulatorach (Dz. U. 2009 Nr 79 poz. 666 z późniejszymi zmianami) - akumulatorami. Ich główną zaletą jest możliwość powtórnego wykorzystania (po zużyciu zgromadzonej energii) poprzez ponowne naładowanie ogniwa. Proces ten prowadzony jest za pomocą prądu elektrycznego pochodzącego z zewnętrznego źródła. Pod jego wpływem produkty wytworzone w procesie rozładowania przeprowadzane są z powrotem do pierwotnej postaci – substratów, a więc dostarczana energia elektryczna przekształcana jest w energię chemiczną (Czerwiński 2012; Rogulski i Czerwiński 2014).

Podstawą działania ogniw litowo-jonowych jest przepływ jonów litu oraz ich interkalacja, czyli wnikanie w warstwy anody lub katody, bez znaczącej modyfikacji struktury nośnika (Czerwiński 2012). W trakcie użytkowania akumulatora, a więc podczas jego rozładowywania, kationy litu są interkalowane do materiału tworzącego katodę, np. tlenku kobaltu. Jony litu są wiązane między warstwami tlenku kobaltu, jednakże w strukturze związku zachodzą jedynie niewielkie zmiany. W przypadku ładowania ogniwa następuje przeniesienie jonów litu z katody do anody – interkalacja litu do anody (np. grafitu) (Czerwiński 2012; Sobianowska-Turek i in. 2016). Reakcje elektrochemiczne zachodzące na elektrodach podczas ładowania ogniwa opisują następujące równania (Czerwiński 2012; Goodenough i Park 2013):



Ogniwa litowo-jonowe zbudowane są z węglowej (najczęściej grafitowej) anody, w której atomy litu zawierają się między warstwami materiału strukturotwórczego. Katodę tworzy związek w postaci tlenku litu i innego metalu ( $Li_xMe_yO_n$ ) – najczęściej kobaltu ( $LiCoO_2$ ) lub manganu ( $LiMn_2O_4$ ). Elektrody są od siebie oddzielone separatorem – zwykle membraną poliolefinową, umożliwiającym transfer jonów litu przy równoczesnym zabezpieczeniu przed zwarcieniem, mogącym wystąpić w wyniku bezpośredniego kontaktu anody z katodą (Scrosati i Garche 2010; Czerwiński 2012; Moćko i Szmidt 2012). Baterie Li-ion w swoim składzie zawierają również organiczny elektrolit, który stanowią zazwyczaj sole litowe rozpuszczone w mieszaninie organicznych rozpuszczalników (np. sole -  $LiClO_4$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiBF_4$ , rozpuszczalniki – dimetylosulfotlenek, węgiel propylenowy, węgiel dietylowy) (Zheng et al. 2018).

Z powyższych rozważań wynika, że ogniwa litowo-jonowe w swoim składzie zawierają wiele różnych komponentów. Ponadto dokonano analizy źródeł literaturowych, na podstawie której stwierdzono, że skład surowcowy baterii Li-ion może się różnić w zależności od typu akumulatora (dokładniej typu zastosowanego materiału katodowego) oraz jego producenta. Skład chemiczny typowego akumulatora litowo-jonowego zasilającego telefony komórkowe przedstawiono w tabeli 1.

**Tab. 1.** Skład chemiczny ogniwa litowo-jonowego przeznaczonego do zasilania telefonu komórkowego (Lee i Rhee 2002).

Składnik	Udział, % wagowy
LiCoO <sub>2</sub>	27,5
Stal/Ni	24,5
Cu/Al	14,5
Węgiel	16,0
Elektrolit	3,50
Tworzywa sztuczne	14,0

Największą część budującą baterie litowo-jonowe stanowi tzw. masa bateryjna (inaczej nazywana też proszkiem bateryjnym), czyli sproszkowane materiały anodowe i katodowe uzyskiwane z frakcji paramagnetycznej. Frakcja ta wydzielana jest w wyniku czynności separacyjnych i fragmentacyjnych dokonywanych podczas mechanicznej obróbki zużytych baterii i akumulatorów. Na podstawie przeglądu literaturowego przeprowadzonego w zakresie omawianego tematu, można oszacować, że zawartość proszku bateryjnego w stosunku do całej masy danego ogniwa wynosi od ok. 40% do 50%.

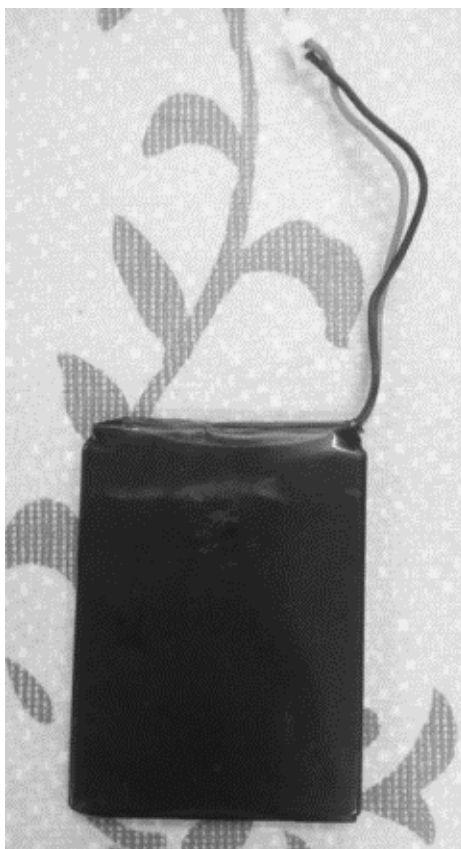
Masa bateryjna jest jednym z najważniejszych składników tworzących baterie, albowiem bogata jest w różnorodne metale. Skład ilościowo-jakościowy proszku bateryjnego, tak samo jak i całego ogniwa litowo-jonowego, może się różnić, głównie ze względu na zastosowany materiał katodowy w danej baterii oraz firmę ją produkującą. W literaturze najczęściej badanymi akumulatorami litowo-jonowymi są ogniwa, w których katodę stanowi  $LiCoO_2$ . Takacova i Havlik w swojej publikacji (Takacova i Havlik 2015) podają, że proszek bateryjny uzyskany z obróbki zużytego ogniwa Li-ion zawiera 24,43 % kobaltu, 3,42 % litu, 2,74 % miedzi, 0,88 % niklu i 0,72 % manganu. Z kolei Li i współ. (Li et al. 2009) zbadali, że w akumulatorze litowo-jonowym zawartość kobaltu, miedzi i niklu wynosi odpowiednio 16,00 %, 10,00 % i 2,00 %. Wang i współ. (Wang et al. 2012) scharakteryzowali zawartość metali w następujący sposób: kobalt – 35,40 %, miedź – 9,10 % lit – 3,70 %, mangan – 0,30 %, nikiel – 0,20 %. W publikacji autorstwa Barik S.P. i współ. (Barik et al. 2016) odnaleźć można dane, że masa bateryjna składa się m.in. z 19,25 % kobaltu, 2,36 % litu, 0,61 % miedzi, 0,09 % niklu i 0,05 % manganu. Skład typowego akumulatora litowo-jonowego opisali w swojej pracy Shin i współ. (Shin et al. 2005). Według autorów zawiera on 5-20 % kobaltu, 5-10 % niklu, 5-7 % litu.

Z powyżej przedstawionych wyników badań jednoznacznie wynika, że zużyte baterie litowo-jonowe stanowią źródło cennych surowców – zwłaszcza różnorodnych metali. W przemyśle od lat jest możliwy ich efektywny odzysk, głównie metodami pirometalurgicznymi, jednakże, ze względu na liczne zalety, zauważa się stale rosnące zainteresowanie możliwościami wykorzystania metod hydrometalurgicznych (kwaśnego ługowania) w tym kontekście. Wszystkie obecnie stosowane metody recyklingu odpadów baterii i akumulatorów poprzedzone są ich obróbką mechaniczną składającą się z szeregu czynności separacyjnych i fragmentacyjnych. Celem tych operacji jest odpowiednie wydzielenie wszystkich surowców, w tym także masy bateryjnej, które mogą zostać przetworzone za pomocą odpowiednich technologii zagospodarowania. Proces mechanicznej obróbki jest, zatem szczególnie ważnym etapem przeróbki odpadów baterii i musi być przeprowadzany z zachowaniem dużej dokładności, celem uniknięcia znacznych ubytków masowych poszczególnych materiałów.

W niniejszym artykule przedstawiono i omówiono wyniki analiz dotyczących obróbki mechanicznej zużytych baterii litowo-jonowych. Dokonany bilans materiałowy badanych odpadów potwierdza, że zużyte ogniwa Li-ion składają się z wielu komponentów, możliwych do odzyskania i ponownego zastosowania.

## **2. Materiał i metody**

Materiał badawczy stanowiło siedem odpadowych ogniw litowo-jonowych (O1-O7) o łącznej masie 113 g, zasilających przenośne telefony marki AVAYA (model DECT 3270). Urządzenia te są podstawą bezprzewodowych systemów telekomunikacyjnych dedykowanych mobilnym pracownikom różnorodnych fabryk. Na rysunku 1 przedstawiono przykładową badaną zużytą baterię – O1.



**Rys. 1.** Materiał badawczy – zużyte ogniwo litowo-jonowe (Li-ion) – O1.

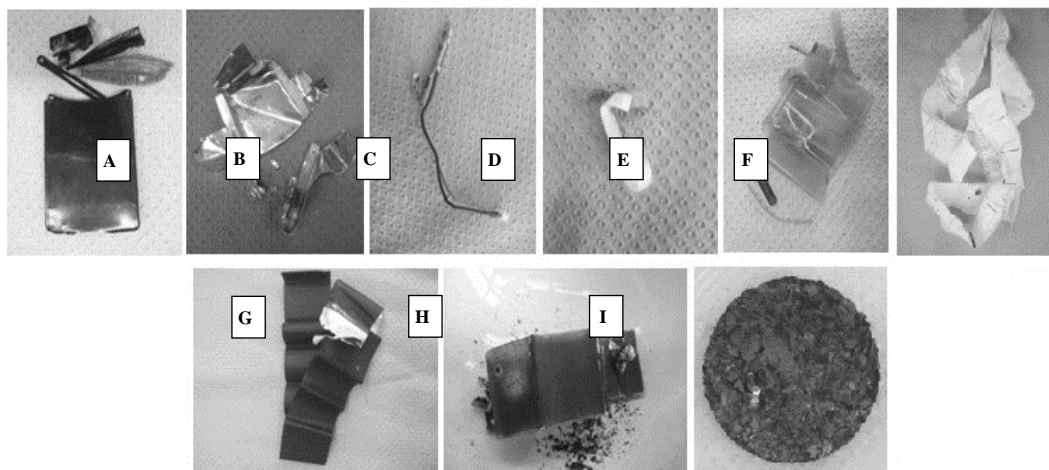
Na wstępie zgromadzone zużyte baterie poddano dokładnej obróbce mechanicznej (z zachowaniem jak najmniejszych strat masowych) w celu wydzielenia poszczególnych elementów budujących ogniwo, w tym masy bateryjnej, która stanowiła materiał użytkowany do dalszych badań w zakresie hydrometalurgicznego odzysku metali (Co, Li i Ni) z wykorzystaniem metody kwaśnego redukcyjnego ługowania.

W literaturze opisywane są różne sposoby wydzielenia masy bateryjnej (najczęściej proszku katodowego) przeznaczonej do dalszych badań dotyczących odzysku metali w niej zawartych. Zeng X. i in. (Zeng X. et al. 2015) zgromadzone rozładowane odpadowe baterie Li-ion poddali maszynowej obróbce mechanicznej. Zużyte ogniwa zmiąłdzono w kruszarce, a następnie przesiano - frakcja podsitowa o rozmiarach mniejszych niż 1,43 mm stanowiła przedmiot dalszych badań. Próbkę wydzielonego materiału poddano analizie na zawartość metali – stwierdzono, że zawiera ona m.in. glin i miedź, które pochodziły z folii (odpowiednio: aluminiowej i miedzianej) rozdrobnionych w automatycznym procesie obróbki zużytych ogniw Li-ion. Golmohammadzadeh R. i in. (Golmohammadzadeh R. et al. 2018) zamiast automatycznego przerobu rozładowanych zużytych baterii Li-ion, zastosowali ręczną rozbiórkę tych odpadów w celu uniknięcia zanieczyszczeń w postaci m.in. Al, Cu i Fe, których obecność w materiale badawczym może wpływać na dalsze procesy przetwarzania (np. zwiększenie zużycie odczynnika stosowanego jako czynnik ługujący). Proces przygotowania proszku do badań rozpoczęto od demontażu obudów rozładowanych baterii: stalowej oraz z tworzywa sztucznego. Następnie wydzielono folie: aluminiową i miedzianą, pokryte odpowiednio masą katodową i anodową. Zebrany materiał katodowy zmielono w młynie kulowym i przesiano, a następnie poddano obróbce termicznej ( $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 6\text{ h}$ ) celem wyeliminowania grafitu i innych dodatków, np. spoiwa z PVDF (polifluorku winylidenu) oraz innych związków organicznych. Kolejny sposób przygotowania materiału badawczego zastosowali Li L. i in. (Li L. et al. 2012). Rozładowane ogniwa Li-ion ręcznie rozebrano z obudowy stalowej i z tworzywa sztucznego. Wydzielone folie katodowe pocięto nożyczkami na drobne kawałki, a proszek katodowy oddzielono od folii dzięki zastosowaniu metody ultradźwiękowej. Następnie materiał prażono przez godzinę w temperaturze  $450^{\circ}\text{C}$  celem wyeliminowania domieszek, m.in. węgla oraz mielono. Zespół Li L. w innych eksperymentach (Li L. et al. 2013) również ręcznie zdemontował obudowy rozładowanych zużytych baterii Li-ion, a w kolejnym etapie wydzielona folia aluminiowa z materiałem katodowym została rozdrobniona nożyczkami. W celu oddzielenia proszku baterijnego od folii i odzysku glinu w formie metalicznej zastosowano metodę z użyciem NMP (N-metylopirolidonu) ( $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 1\text{ h}$ ). Następnie materiał badawczy kalcynowano w piecu mufowym przez 5 h w temperaturze  $700^{\circ}\text{C}$  (wyeliminowanie, m.in. węgla oraz PVDF) oraz mielono. W pracy Paganelli F. i in. (Paganelli F. et al. 2014) zaproponowano połączenie automatycznego wstępnego przetwarzania mechanicznego zużytych baterii Li-ion z ich ręczną rozbiórką. Na wstępie zgromadzone odpadowe ogniwa zmielono w młynie nożowym. Ze zmielonych odpadów ręcznie odzyskano folie aluminiowe z materiałem katodowym, które w kolejnym kroku poddano alkalicznemu ługowaniu ( $2\text{ M NaOH}$ ,  $s/l = 1/20$ ) w celu rozpuszczenia glinu. Pozostałość po ługowaniu – głównie proszek katodowy w postaci  $\text{LiCoO}_2$ , przemywano wodą destylowaną aż do zobojętnienia pH, a następnie suszono oraz przesiewano. Materiał do dalszych badań stanowiła frakcja podsitowa o rozmiarze cząstek mniejszym niż 500  $\mu\text{m}$ .

Na podstawie dokonanego przeglądu publikacji naukowych zdecydowano, że masa bateryjna będzie wydzielana bez oddzielania sproszkowanego materiału katodowego od masy anodowej. Jest to korzystne ze względu na możliwość zastosowania takiej metody w skali przemysłowej, gdzie przerabiana byłaby cała masa bateryjna bez konieczności wydzielenia konkretnie proszku katodowego. Faktem jest, że w takich warunkach materiał należałoby oddzielać mechanicznie w sposób w pełni zautomatyzowany, jednakże w skali badań laboratoryjnych nie jest to uzasadnione ekonomicznie. Ponadto elektrolit zawarty w badanych odpadach bateryjnych nie był usuwany ani odzyskiwany podczas obróbki mechanicznej zużytych ogniw. Przygotowanie materiału badawczego w tak uproszczony sposób może znacznie uprościć wstępne procesy technologiczne, tj. mechaniczne przetwarzanie omawianych odpadów bateryjnych.

### 3. Wyniki i dyskusja

W wyniku przeprowadzonej obróbki mechanicznej zgromadzonych odpadów baterii litowo-jonowych wydzielono poszczególne elementy budujące ogniwo, tj.: zewnętrzna obudowa z tworzywa sztucznego, zewnętrzna obudowa stalowa, przewody zasilające, papier, osłony wewnętrzne z tworzywa sztucznego, wstążki: aluminiowa i miedziana, pokryte masą bateryjną (odpowiednio: katodową i anodową) oraz separator z tworzywa sztucznego – rysunek 2.



**Rys. 2.** Elementy zużytego ogniwa litowo-jonowego (Li-ion) – O1 – uzyskane po jego obróbce mechanicznej. Objasnienia: A – zewnętrzna obudowa z tworzywa sztucznego, B – zewnętrzna obudowa stalowa, C – przewody zasilające, D – papier, E – wewnętrzna obudowa z tworzywa sztucznego, F – separator, G – folia aluminiowa wraz z masą bateryjną (katoda), H – folia miedziana wraz z masą bateryjną (anoda), I – masa bateryjna uzyskana w wyniku obróbki mechanicznej (odseparowana od folii aluminiowej i miedzianej).

W kolejnym etapie eksperymentów, odpowiednie części składowe materiału badawczego zważono. Ostatecznie, w wyniku dokonanych czynności separacyjnych i fragmentacyjnych, otrzymano pełny bilans materiałowy badanych odpadów ogniw litowo-jonowych. W tabeli 2 przedstawiono średnią masę pojedynczej zużytej baterii litowo-jonowej oraz zestawiono średnie masy poszczególnych elementów otrzymanych w wyniku przeprowadzonych operacji. Dodatkowo określono udział procentowy (wyrażony w % wagowych) wydzielonych części składowych zużytych baterii Li-ion w odniesieniu do średniej całkowitej masy odpadowej baterii litowo-jonowej.

Największą część, wynoszącą prawie połowę (45,36 %) składu kompletnego zużytego ogniwa litowo-jonowego stanowi wspomniany już proszek bateryjny (anodowo-katodowy). Masa ta jest cennym składnikiem, bogatym w takie metale jak np. kobalt, lit, nikiel i mangan, które z powodzeniem można odzyskać w kolejnych etapach przetwarzania zużytych ogniw. Dlatego też, wydzielony proszek bateryjny posłużył do dalszych badań w zakresie hydrometalurgicznego odzyskiwania Co, Li i Ni z zastosowaniem metody ługowania, gdzie czynnik ługujący stanowił 1,5 M kwas siarkowy(VI), a reduktory – perhydrol i/lub kwas glutarowy.

W polskiej praktyce przemysłowej proszek bateryjny zalicza się do tzw. paramagnetyków i zazwyczaj wraz z pozostałymi frakcjami, tj. diamagnetyczną (papier i tworzywa sztuczne) oraz ferromagnetyczną (np. stalowe obudowy), jest przekazywany innym zakładom posiadającym uprawnienia do ich zagospodarowania.

Ponadto na podstawie wykonanych eksperymentów można zauważyć, że ręczny demontaż i separacja poszczególnych frakcji wykonywane w warunkach laboratoryjnych nie jest metodą całkowicie dokładną - zauważalny w bilansie materiałowym ubytek masowy (ok. 1,11%) wynika ze strat występujących głównie podczas wykonywanych czynności fragmentacyjnych. W większości

przypadków najłatwiej traci się sypką masę bateryjną, która jest najbardziej wartościowym składnikiem zużytych baterii.

**Tab. 2.** Uśredniony bilans materiałowy zużytego ogniwa litowo-jonowego po obróbce mechanicznej.

Wydzielona frakcja	Masa, g	Udział procentowy, % wag.
Zewnętrzna obudowa z tworzywa sztucznego	0,88	5,46
Zewnętrzna obudowa stalowa	3,08	19,06
Wewnętrzna osłona z tworzywa sztucznego	0,30	1,86
Przewody zasilające	0,81	5,01
Papier	0,07	0,43
Folia aluminiowa	1,44	8,91
Folia miedziana	1,46	9,03
Separator	0,61	3,77
Masa bateryjna	7,33	45,36
<b>Całkowita masa baterii przed rozbiórką</b>	<b>16,16</b>	<b>100,00</b>
<b>Ubytek masowy</b>	<b>0,18</b>	<b>1,11</b>

#### 4. Wnioski

Wykonany bilans materiałowy zgromadzonych zużytych ogniw Li-ion po ręcznej obróbce mechanicznej jednoznacznie wskazuje, że odpady baterii i akumulatorów są źródłem wielu różnorodnych komponentów, które po odpowiednim przetworzeniu mogą stanowić surowce do wtórnego wykorzystania. Najliczniejszą (ok. 50 % masy całej baterii), a zarazem najcenniejszą frakcją tworzącą ogniwo Li-ion jest proszek anodowo-katodowy (masa bateryjna) zawierający m.in. kobalt, lit i nikiel.

Wartym zaznaczenia jest również fakt, że większość z firm, zarejestrowanych w Polsce, jako przedsiębiorstwa przetwarzające odpady baterii i akumulatorów, przerabia głównie zużyte ogniwa Zn-C i Zn-Mn (alkaliczne). Jednakże do ich recyklingu wykorzystywane są zazwyczaj tylko metody mechaniczne, które uważane są za mniej zaawansowane technologicznie niż pozostałe dwie metody (służące głównie do odzysku metali), tj. pirometalurgiczne i/lub hydrometalurgiczne. Najlepiej rozwiniętą gałęzią gospodarki odpadami baterii w Polsce wydaje się być przerób akumulatorów kwasowo-ołowiowych. Na polskim rynku istnieją firmy, które zajmują się ich recyklingiem z wykorzystaniem specjalnie zaprojektowanych linii technologicznych obejmujących cały cykl przetwarzania. Ponadto w Polsce nie ma zakładów kompleksowo przetwarzających zużyte baterie litowo-jonowe, których ilość stale rośnie. Dlatego też, niezwykle ważne jest, aby do nowoczesnych systemów gospodarki odpadami niebezpiecznymi wdrażać efektywne i zaawansowane technologicznie metody recyklingu zużytych ogniw (m.in. Li-ion), które nie tylko pozwolą na odzysk cennych surowców (głównie metali), ale także znacznie zmniejszą negatywne oddziaływanie odpadów baterii i akumulatorów na środowisko.

#### 5. Literatura

- Barik SP, Prabakaran G, Kumar B (2016) An innovative approach to recover the metal values from spent lithium-ion batteries. *Waste Management* 51: 222-226.
- Czerwiński A (2012) *Akumulatory, baterie, ogniwa*. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 2012.

- Golmohammadzadeh R, Faraji F, Rashchi F (2018) Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acid as leachant reagents: A review, Resources, Conservation & Recycling 136: 418-435.
- Goodenough JB, Park KS (2013) The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. Journal of the American Chemical Society, 135(4): 1167-1176.
- Lee CK, Rhee KI (2002) Preparation of LiCoO<sub>2</sub> from spent lithium ion batteries. Journal of Power Sources 109: 17-21.
- Li J, Shi P, Wang Z et. al (2009) A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries. Chemosphere 77: 1132-1136.
- Li L, Dunn JB, Zhan XX, et al. (2013) Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment, Journal of Power Sources 233: 180-189.
- Li L, Lu J, Ren Y et al. (2012) Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries, Journal of Power Sources 218: 21-27.
- Moćko W, Szmids E (2012) Recovery Technologies of Co and Li from spent lithium-ion cells. Archives of Waste Management and Environmental Protection 4(14): 1-10.
- Paganelli F, Moscardini E, Granata G et al. (2014) Acid reducing leaching of cathodic powder from spent lithium ion batteries: Glucose oxidative pathways and particle area evolution, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20(5): 3201-3207.
- Rogulski Z, Czerwiński A (2014) Rynek akumulatorów i baterii małowagarytowych. Przemysł Chemiczny 93(5): 709-712.
- Scrosati B, Garche J (2010) Lithium batteries: Status, prospects and future. Journal of Power Sources 195: 2419-2430.
- Shin MS, Kim NH, Sohn JS et. al (2005) Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. Hydrometallurgy 79: 172-181.
- Sobianowska-Turek A, Wasiewska S, Wierzbicka W (2016) Przerób zużytych baterii litowo-jonowych (Li-jon) w Polsce. Przemysł Chemiczny 95(9): 1815-1821.
- Takacova Z, Havlik T (2015) Thermodynamic aspects of the extraction of Co and Li from active mass of LIBs. METALL 69: 339-343.
- Ustawa z dnia 29 sierpnia 2009 r. o bateriach i akumulatorach, Dz. U. 2009, Nr 79, poz. 666, z późniejszymi zmianami.
- Wang J, Chen M, Chen H et. al (2012) Leaching study of spent Li-ion batteries. Procedia Environmental Sciences 16: 443-450.
- Zeng X, Li J, Shen B, (2015) Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid, Journal of Hazardous Materials 295: 112-118.
- Zheng X, Zhu Z, Lin X et al. (2018) A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries. Engineering 4(3): 361-370.

