

POLISH ACADEMY OF SCIENCES
COMMITTEE OF MINERAL ECONOMY
SUSTAINABLE DEVELOPMENT
MINERAL AND ENERGY
ECONOMY RESEARCH INSTITUTE

POLSKA AKADEMIA NAUK
KOMITET ZRÓWNOWAŻONEJ GOSPODARKI
SUROWCAMI MINERALNYMI
INSTYTUT GOSPODARKI SUROWCAMI
MINERALNYMI I ENERGIA

MINERAL RESOURCES MANAGEMENT

GOSPODARKA SUROWCAMI MINERALNYMI

Quarterly
Volume 23 – Special issue 3

Kwartalnik
Tom 23 – Zeszyt specjalny 3

EDITED by IGSMiE PAN
Kraków 2007

EDITORIAL BOARD (KOLEGIUM REDAKCYJNE)

Editor in Chief: Professor Roman Ney
Deputy in Chief: Professor Marian Banaś
Editorial Secretary: Prof. Eugeniusz Mokrzycki
Deputy Editorial Secretary: Ph.D. Joanna Kulczycka

ADVISORY EDITORIAL BOARD (RADA REDAKCYJNA)

Professor Wiesław Blaschke – Mineral and Energy Economy Research Institute, Kraków, Poland
Professor Dennis L. Buchanan – Imperial College of Science, Technology and Medicine, London, Great Britain
Professor Jan Fabian – Technical University of Košice, Košice, Slovakia
Professor Wiesław Gabzdyl – Silesian University of Technology, Gliwice, Poland
Professor Janusz Kotlarczyk – University of Mining and Metallurgy, Kraków, Poland
Professor Andrzej Manecki – University of Mining and Metallurgy, Kraków, Poland
Professor James Otto – Colorado School of Mines, Golden, USA
Ass. Professor Stanisław Przeniosło – State Geological Institute, Warszawa, Poland
Professor Marian Radetzki – SNS, Stockholm, Sweden

EDITORS OF SPECIAL ISSUE (REDAKTORZY ZESZYTU SPECJALNEGO)

Ph.D. Krystyna Kreiner
M.Sc. Eng. Paweł Baran

EDITORIAL COMMITTEE (KOMITET WYDAWNICZY)

Publications Editor: M.Sc. Marta Komarowska
Technical Editor: Barbara Sudoł

CORRESPONDENCE ADDRESS (ADRES REDAKCJI)

Mineral and Energy Economy Research Institute
of Polish Academy of Sciences
ul. J. Wybickiego 7, 31-261 Kraków, Poland
tel.: +4812 632 33 00; fax: +4812 632 35 24
e-mail: gsm@min-pan.krakow.pl
www.min-pan.krakow.pl

© Copyright by IGSMiE PAN — Wydawnictwo, Kraków 2007
Printed in Poland

ISSN 0860-0953
Index 359769

WYDAWNICTWO IGSMiE PAN, KRAKÓW
Nakład 270 egz.; Ark. wyd. 25,0; Ark. druk. 33,5 (×8)
Przygotowanie do druku: Wydawnictwo IGSMiE PAN
Druk i oprawa: „ROMA-POL” Stefan Pałka, Kraków, ul. Rydlówka 5



POLSKI KONGRES GÓRNICZY

Sesja 9: Nowe szanse węgla

Kraków, 19–21 września 2007

KOMITET NAUKOWY SESJI

Przewodniczący Komitetu Naukowego:

Prof. dr hab. inż. Roman NEY – Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN,
Akademia Górniczo-Hutnicza

Członkowie Komitetu Naukowego:

Prof. dr hab. inż. Stanisław BŁAŻEWICZ – Akademia Górniczo-Hutnicza

Prof. dr hab. Grażyna CEGLARSKA-STEFAŃSKA – Akademia Górniczo-Hutnicza

Prof. dr hab. inż. Louis JESTIN – EDF Polska

Prof. dr hab. inż. Aleksander KARCZ – Akademia Górniczo-Hutnicza

Dr inż. Maksymilian KLANK – Związek Pracodawców Górnictwa Węgla Kamiennego

EURACOAL Europejskie Stowarzyszenie Węgla Kamiennego i Brunatnego

Dr inż. Marek ŚCIAŻKO – Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla

Prof. dr hab. inż. Stefan Taczanowski – Akademia Górniczo-Hutnicza

RECENZENCI

Prof. dr hab. inż. Bronisław Buczek

Prof. dr hab. Grażyna Ceglarska-Stefańska

Prof. dr hab. inż. Jan Chłopek

Dr Lucjan Chmielarz

Prof. dr hab. Leszek Czepirski

Dr Beata Grabowska

Prof. dr hab. Jerzy F. Janik

Prof. dr hab. inż. Barbara Kwiecińska

Prof. dr hab. inż. Janina Milewska-Duda

Dr Monika Motak

Dr hab. Dobiesław Nazimek

Dr hab. Adam Nodzeński

Prof. dr hab. Józef Piotrowski

Dr hab. inż. Andrzej Strugała

Dr hab. Piotr Tomczyk

KOMITET ORGANIZACYJNY SESJI

Dr hab. Piotr TOMCZYK

Dr Krystyna KREINER

Dr Stanisław HOŁDA

Mgr inż. Paweł BARAN

ORGANIZATOR SESJI

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Paliw i Energii

Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

tel. (012) 617-20-66 - 66; fax (0-12) 617-45-47

Artykuły wydrukowano zgodnie z oryginałami dostarczonymi przez Autorów
i zaakceptowanymi przez Recenzentów

LESZEK CZEPIRSKI*

Porowate materiały węglowe w układach magazynowania energii

Słowa kluczowe

Adsorpcja, adsorbenty węglowe, magazynowanie energii

Streszczenie

Porowate materiały węglowe (węgiel aktywny, węglowe sита cząsteczkowe, aktywne włókny węglowe, membrany węglowe) o wysokiej zawartości pierwiastkowego węgla, rozwiniętej porowatości wewnętrznej, dużej powierzchni właściwej, są powszechnie stosowane w procesach oczyszczania i rozdzielania w fazie gazowej lub ciekłej. Równocześnie obok tradycyjnych zastosowań adsorbentów węglowych pojawiają się nowe, niekonwencjonalne jak ich wykorzystanie w układach adsorpcyjnego magazynowania paliw gazowych (metan, wodór) oraz energii cieplnej. W artykule omówiono przykłady wykorzystania adsorbentów węglowych w powyższych zastosowaniach.

Wprowadzenie

W ostatnim ćwierćwieczu węgiel stał się jednym z „cudownych” pierwiastków, które zrewolucjonizowały inżynierię materiałową. Z pierwiastkowego węgla można otrzymać włókna węglowe o wysokiej wytrzymałości, stałe smary (grafit), materiały o dobrej przewodności elektrycznej (elektrody grafitowe), niekryształiczne materiały nieprzepuszczalne (węgiel szklisty) czy też niezwykle fascynujące materiały jak fullereny lub nanostruktury węglowe. Obszerny przegląd zagadnień związanych z otrzymywaniem, badaniem struktury i właściwościami oraz zastosowaniem materiałów węglowo-grafitowych od końca XIX do końca XX w. można znaleźć w monografii Marscha i in. (1997) oraz Liming Dai (2006).

* Prof. dr hab., Wydział Paliw i Energii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

Pojęcie „adsorbenty węglowe” obejmuje szeroką gamę produktów takich jak: węgiel aktywny, węglowe sита cząsteczkowe, aktywne włókna węglowe, membrany węglowe. Ich wspólne charakterystyczne cechy to: wysoka zawartość pierwiastka węgla (powyżej 90%), rozwinięta porowatość wewnętrzna, duża powierzchnia właściwa, hydrofobowy charakter powierzchni. Te cechy powodują, że są one zdolne do selektywnego pochłaniania cząsteczek z fazy gazowej lub ciekłej (Marsch, Rodriguez-Reinoso 2006; Manocha 2003).

Porowate materiały węglowe otrzymuje się w procesie pirolizy surowców pochodzenia organicznego: drewno, torf, węgiel brunatny, węgle kamienne różnych typów, antracyt, produkty karbo- i petrochemiczne, polimery organiczne oraz pestki i łupiny niektórych owoców. Z surowców tych produkuje się adsorbenty (w postaci granulowanej, ziarnistej, pylistej) najczęściej w dwuetapowym procesie karbonizacji, a następnie aktywacji. Dobór warunków karbonizacji i aktywacji pozwala na otrzymanie adsorbentów węglowych o pożądanym rozkładzie porów.

Stosunkowo nową grupę adsorbentów węglowych stanowią membrany węglowe (Liang i in. 1999; Fuertes 2001) produkowane podobnie jak węglowe sита cząsteczkowe i aktywne włókna węglowe. Membrany węglowe o właściwościach sitowo-molekularnych otrzymywane są przez pirolizę polimerów termoutwardzalnych w postaci płaskich arkuszy, rurkowatych włókien lub filmu węglowego osadzonego na porowatym nośniku.

Wyjściowe polimery są usieciowane lub też ulegają usieciowaniu podczas pirolizy, co ma zapobiegać powstawaniu dużych grafitopodobnych kryształów podczas karbonizacji i prowadzić do powstawania nieuporządkowanych struktur o bardzo wąskich rozmiarach porów.

Pod kątem zastosowań, w których szczególne znaczenie ma zwiększenie chłonności adsorpcyjnej w przeliczeniu na jednostkę objętości, rozwijane są w ostatnich latach prace nad otrzymywaniem adsorbentów węglowych w formie monolitów (Crittenden i in. 2005).

Zasadniczym celem jest uzyskanie materiału o zminimalizowanej (w porównaniu z materiałami granulowanymi lub ziarnistymi) objętości przestrzeni międzyziarnowych przy równoczesnym zmaksymalizowaniu gęstości nasypowej. Monolity takie wykazują równocześnie podwyższoną wytrzymałość mechaniczną i odporność na ścieranie.

Metody konwencjonalne prowadzą się do mieszania węgla aktywnego z lepiszczem, formowania i prasowania w prasie hydraulicznej, a następnie karbonizacja lepiszcza.

Warunkiem koniecznym otrzymania monolitu o pożądanych właściwościach jest dobór lepiszcza zapewniającego dobre parametry mechaniczne przy minimalnym stosunku lepiszcze/węgiel aktywny i którego piroliza nie powoduje blokowania układu porów węgla aktywnego.

Monolityczne węgle aktywne uzyskuje się też z izotropowych włókien węglowych (Muto i in. 2005) lub rozprężonego grafitu (Mareche i in. 2001).

Inną drogą otrzymywania mikroporowatych materiałów o dużej powierzchni właściwej i stosunkowo wąskim rozkładzie wymiarów porów jest aktywacja alkaliami karbonizatów z węgla kamiennego lub produktów jego przeróbki (np. paków węglowych) (Kierzek 2006).

Silna pozycja adsorbentów węglowych w technologii adsorpcyjnej wynika nie tylko z ich unikalnych właściwości i dużych możliwości zastosowania, ale i niższych w porównaniu z adsorbentami nieorganicznymi (np. zeolity) kosztów otrzymywania i użytkowania.

Obok tradycyjnych zastosowań adsorbentów węglowych w procesach oczyszczania i rozdzielania w fazie gazowej i ciekłej, pojawiają się nowe, niekonwencjonalne, jak: adsorpcyjne magazynowanie paliw gazowych (metan, wodór) oraz wykorzystanie adsorbentów w układach magazynowania energii cieplnej (Burchell 1999).

1. Porowate materiały węglowe w magazynowaniu paliw gazowych

Niekorzystny bilans paliw ciekłych i prognozy struktury ich zużycia na najbliższych kilkudziesiąt lat stwarzają konieczność poszukiwania alternatywnych źródeł energii dla rozlicznych zastosowań w tym także dla zasilania silników pojazdów mechanicznych. Analiza danych literaturowych daje podstawy do stwierdzenia, że perspektywicznymi paliwami gazowymi mogą stać się metan i wodór. O ile o wieku XIX mówi się, że był wiekiem pary, o XX jako wieku ropy naftowej, tak już dzisiaj wiek XXI bywa nazywany wiekiem gazu ziemnego i wodoru. Głównym czynnikiem ograniczającym efektywne wykorzystanie metanu i wodoru jako paliw jest ich niska gęstość.

W poszukiwaniu alternatywnych sposobów magazynowania paliw gazowych istotną rolę może odegrać zastosowanie technologii adsorpcyjnej (Czepirski 1989, 2007; Lozano-Castello i in. 2002; Nijkamp i in. 2001; Texier-Mandoki i in. 2004). Adsorpcyjne magazynowanie paliw gazowych jest uzasadnione w przypadkach, gdy gęstość zaadsorbowanego gazu jest na tyle większa od gęstości fazy gazowej, by skompensować zmniejszenie przestrzeni dostępnej dla gazu wskutek obecności adsorbentu. Czynnikiem warunkującym efektywne stosowanie tej technologii jest dobór adsorbentu pozwalającego na zmagazynowanie pod umiarkowanym ciśnieniem gazu w ilości porównywalnej z gazem sprężonym.

Na początku lat dziewięćdziesiątych XX w. Departament Energii USA jako warunek praktycznego zastosowania określił wartość pojemności magazynowej metanu na poziomie 150 jednostek objętości gazu na jednostkę objętości zbiornika pod ciśnieniem 3,5–4,0 MPa. Odpowiada to gazowi sprężonemu do ciśnienia 14–16 MPa. Powyższy zakres ciśnienia przy adsorpcyjnym magazynowaniu posiada także znaczenie użytkowe. W układzie adsorpcyjnym można bowiem wyeliminować kosztowne systemy wysokociśnieniowego sprężania i zastąpić je napełnianiem zbiorników za pomocą niewielkich dwustopniowych kompresorów lub nawet bezpośrednio z sieci gazowych (np. gazociągów magistralnych).

Najbardziej efektywnymi adsorbentami w procesach adsorpcyjnego magazynowania są różnego rodzaju materiały węglowe o silnie rozwiniętej strukturze mikroporowatej. O ich przydatności dla celów adsorpcyjnego magazynowania decydują charakterystyki adsorpcyjne, energetyczne i densymetryczne.

Dla zobrazowania tej tezy przedstawiono wyniki badań nad wykorzystaniem adsorbentów węglowych jako wypełnienia zbiorników w układach adsorpcyjnego magazynowania. Jako materiał do badań wybrano próbkę węgla aktywnego w formie monolitu (Tennison 1998; Czepirski, Kochel 2004) produkcji MAST Carbon Ltd. (Guilford, Wielka Brytania) oraz granulowanego węgla aktywnego typu A produkcji krajowej.

W celu wyznaczenia pojemności magazynowej badanych próbek względem metanu wykorzystano aparaturę typu objętościowego, posługując się tzw. desorpcyjnym wariantem pomiaru umożliwiającym pomiar ilości zmagazynowanego gazu od założonej wartości ciśnienia początkowego do ciśnienia atmosferycznego (Czepirski i in. 1996).

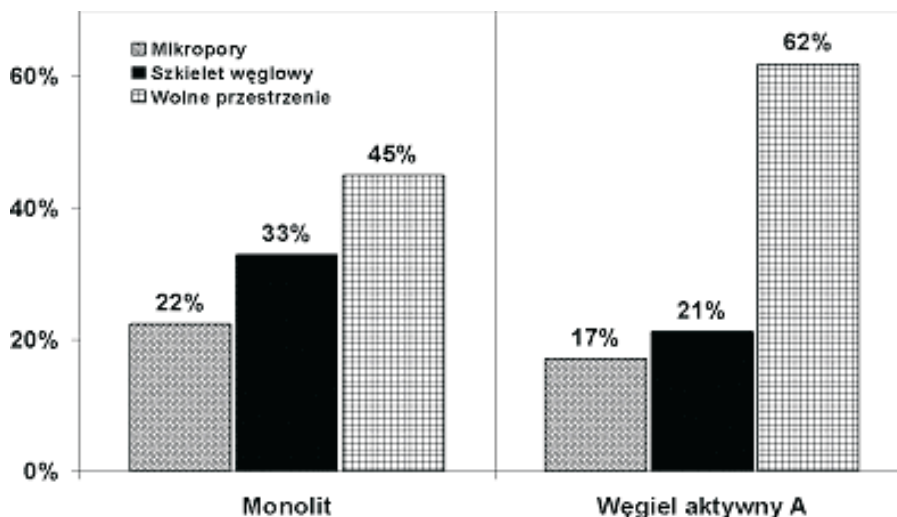
Miarą pojemności magazynowej jest całkowita ilość gazu zawartego w układzie. Jako miarę przyrostu pojemności magazynowej przyjęto wielkość współczynnika nadmiaru gazu:

$$F = V_{mag}/V_o$$

gdzie:

- V_{mag} – pojemność magazynowa w zbiorniku z adsorbentem (gaz zaadsorbowany, gaz sprężony w porach adsorbentu, w porach nieadsorpcyjnych oraz w wolnych przestrzeniach),
- V_o – pojemność magazynowa zbiornika bez wypełnienia adsorbentu w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury. Pojemność magazynową w obu przypadkach wyrażano jako objętość gazu w warunkach normalnych przypadającą na jednostkę objętości zbiornika.

W zbiorniku wypełnionym materiałem porowatym można wyróżnić następujące składowe: objętość mikroporów, objętość szkieletu węglowego oraz objętość wolnych przestrzeni łącznie z objętością porów nieadsorpcyjnych (makro- i mezoporów). Na rysunku 1 przedstawiono procentowy udział poszczególnych składowych w objętości zbiornika dla badanego monolitu oraz porównawczej próbki węgla aktywnego, a wyznaczone parametry magazynowania metanu zestawiono w tabeli 1.



Rys. 1. Wykorzystanie pojemności magazynowej zbiornika z adsorbentem

Fig. 1. Utilization of storage tank with adsorbent

TABELA 1

Parametry adsorpcyjnego magazynowania metanu

TABLE 1

Parameters for adsorptive methane storage

| $p = 3,4 \text{ MPa}, T = 298\text{K}$ | Monolit | Węgiel aktywny A |
|--|---------|------------------|
| $V_{mag} [\text{Nm}^3\text{m}^{-3}]$ | 80,3 | 63,1 |
| F | 3,01 | 2,03 |
| $V_{mi} \cdot d_{nas}$ | 0,223 | 0,170 |

Wyniki badań potwierdzają spostrzeżenie, że to parametry densymetryczne w powiązaniu z rozwinięciem układu mikroporów decydują o efektywności magazynowania. Jako umowny parametr umożliwiający porównanie różnych rodzajów adsorbentów można zaproponować iloczyn objętości mikroporów (V_{mi}) i gęstości nasypowej (d_{nas}). Charakteryzuje on zawartość mikroporów w całej objętości zbiornika i daje możliwość porównywania różnych typów wypełnień zbiornika. Dla badanego monolitu wskaźnik ten ma wartość znacznie wyższą w porównaniu z granulowanym węglem aktywnym, dzięki czemu uzyskuje się korzystniejsze parametry magazynowania.

Z przedstawionych danych wynika, że układ adsorbent węglowy w formie monolitu – metan spełnia podstawowe wymagania stawiane systemom adsorpcyjnego magazynowania:

- duża pojemność magazynowa w przeliczeniu na jednostkę objętości zbiornika pod umiarkowanym ciśnieniem magazynowania,
- długa żywotność przy praktycznie nieograniczonej trwałości magazynowania,
- łatwość wydzielania zmagazynowanego gazu,
- łatwość regeneracji adsorbentu po określonej ilości cykli pracy napełnianie zbiornika – wypływ (adsorpcja–desorpcja),
- niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne.

Optymalizacja takiego układu powinna zmierzać ku poszukiwaniu efektywnego adsorbentu węglowego o właściwościach będących kompromisem pomiędzy optymalną strukturą mikroporowatą a najbardziej efektywnym sposobem jego upakowania (Rubel, Stencel 2000; Biloe i in. 2001; Lozano-Castello i in. 2002; Alain, McEnaney 2005).

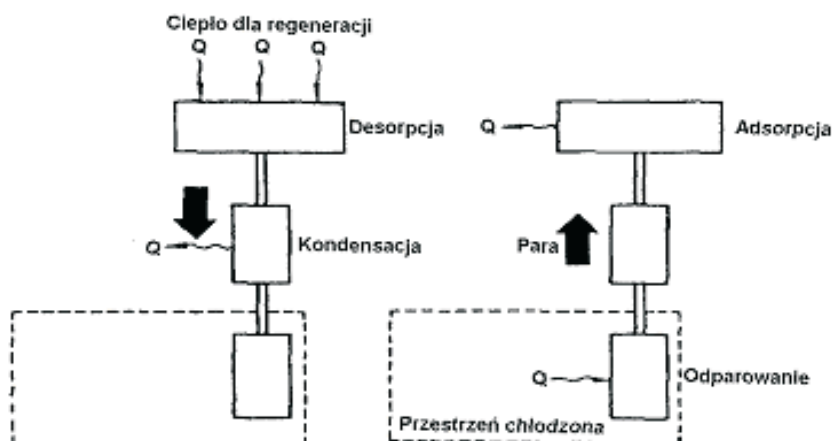
Równocześnie przy projektowaniu adsorpcyjnych układów magazynowania paliw gazowych konieczna jest z jednej strony modelowa analiza zespołu zjawisk towarzyszących procesowi napełniania i eksploatacji zbiornika, z drugiej zaś, poszukiwanie optymalnych rozwiązań konstrukcyjnych zbiorników (Biloe i in. 2002, Visiliev i in. 2000, 2003, Yang i in. 2005).

2. Porowate materiały węglowe w magazynowaniu energii cieplnej

Procesowi adsorpcji towarzyszy wydzielanie znacznych ilości ciepła. Ciepło adsorpcji jest zwykle 30–100% wyższe niż ciepło parowania (kondensacji) adsorbowanej substancji.

A zatem po skontaktowaniu rozdzielonych w oddzielnych zbiornikach adsorbentu i cieplego adsorbentu, transport masy zachodzi w fazie gazowej, gdyż adsorpcja jest silniejsza niż kondensacja w układzie para – ciecz. Podczas takiego procesu temperatura fazy ciekłej obniża się, podczas gdy temperatura adsorbentu wzrasta. Efekt ten jest wykorzystywany w układach klimatyzacji i chłodzenia. Innym sposobem wykorzystania ciepła adsorpcji mogą być układy chemicznych pomp lub transformatorów ciepła.

Schemat układu adsorpcyjnego chłodzenia przedstawiono na rysunku 2. Jego zasadniczymi elementami są odparowalnik (kondensator) adsorbentu oraz zbiornik z adsorbentem działający jako adsorber lub generator ciepła. Układ może wymieniać ciepło z otoczeniem, jeżeli zarówno, odparowalnik jak i adsorber są wyposażone w wymienniki ciepła.



Rys. 2. Zasada działania układu adsorpcyjnego chłodzenia

Fig. 2. Scheme of adsorption cooling system

Cykl pracy składa się z dwóch etapów:

- regeneracja złoża sorbentu, podczas której do adsorbera doprowadza się z zewnątrz ciepło z zewnętrznego źródła (odpadowe ciepło przemysłowe, tania energia elektryczna, kolektory słoneczne). Zdesorbowane pary kondensują z wydzielaniem ciepła kondensacji. Różnica w prężności pary pomiędzy adsorberem i kondensatorem jest siłą napędową wymiany masy,
- odparowanie par, podczas ich przepływu z odparowalnika do adsorbera i wydzielanie ciepła adsorpcji, które może być traktowane jako ciepło użytkowe.

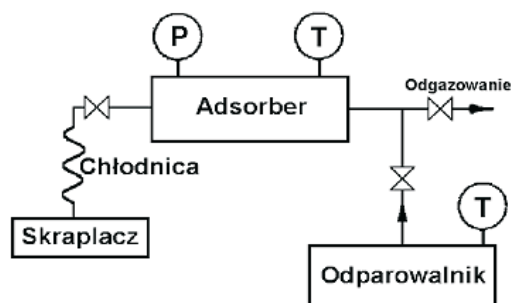
Do zasadniczych czynników warunkujących optymalną pracę układu należy zaliczyć: chłonność sorpcyjną i kształt izotermy adsorpcji, wielkość ciepła adsorpcji, szybkość adsorpcji/desorpcji w różnych warunkach temperatury, łatwość regeneracji, możliwość pracy wielocyklicznej.

Z punktu widzenia przydatności dla procesów adsorpcyjnego chłodzenia, układy adsorbent węglowy–alkohole (metanol, etanol) są bardziej atrakcyjny od układu adsorbenty

mineralne–woda, gdyż dają możliwość pracy w temperaturze niższej od 273K. Na korzyść alkoholi przemawia fakt, że adsorbenty węglowe wykazują względem nich stosunkowo dużą chłonność sorpcyjną, przy dużej łatwości desorbowania ich z układu. Równocześnie niższa temperatura wymagana do regeneracji układu z alkoholami powoduje, że sprawność energetyczna takich układów jest większa (Li i in. 2004; El-Sharkawy i in. 2006; Kumita i in. 2003).

Omawiane układy budzą zainteresowanie gdyż pracują bez mechanicznych, ruchomych części oraz w etapie regeneracji możliwe jest wykorzystanie taniej energii cieplnej. Równocześnie zastosowanie tanich, niekorozyjnych, łatwo dostępnych adsorbatów daje możliwość wyeliminowania wielu problemów związanych z ochroną naturalnego środowiska.

Dla oceny przydatności materiałów węglowych dla celów magazynowania energii cieplnej w zamkniętym cyklu adsorpcja–desorpcja skonstruowano stanowisko badawcze przedstawione na rysunku 3 (Czepirski 1994).



Rys. 3. Schemat stanowiska do badania cykli adsorpcyjnego chłodzenia

Fig. 3. Experimental set for investigation of adsorption cooling cycles

Składa się ono z adsorbera, chłodnicy (skraplacza) i odparowalnika. Ampułka z adsorbentem wyposażona jest w układy umożliwiające ogrzewanie, chłodzenie lub utrzymywanie w stałej temperaturze złoża adsorbentu. Odparowalnik stanowi szklany, kalibrowany cylinder umieszczany w łaźni wodnej o stałej temperaturze lub osłonie adiabatycznej. Skraplacz wykonany jest jako miedziana wężownica połączona z kalibrowanym cylindrem. Całość układu jest odgazowywana przy użyciu pompy próżniowej.

W zależności od temperaturowych warunków pracy adsorbera i odparowalnika stanowisko może być wykorzystane do wyznaczania chłonności sorpcyjnej dla różnych układów adsorbent – adsorbat, temperatury przestrzeni chłodzonej, parametrów regeneracji złoża adsorbentu.

Badania prowadzono dla cyklu adsorpcyjnego chłodzenia dla układu węgiel aktywny typu A – metanol utrzymując adsorber w stałej temperaturze. Odparowalnik umieszczony był w osłonie adiabatycznej. Po odgazowaniu układu, zregenerowaniu próbki adsorbentu (wygrzanie pod próżnią) i jej wytermostatowaniu następuje skontaktowanie adsorbentu z odparowalnikiem. Ciekły adsorbat w odparowalniku wrze pod obniżonym ciśnieniem, pary

adsorbentu przepływają do adsorbentu, w przestrzeni odparownika temperatura obniża się. Ilość zaadsorbowanej pary oceniano z ubytku cieczy w odparowniku.

Podczas etapu regeneracji ampułka z adsorbentem ogrzewana jest do żądanej temperatury a po otwarciu zaworu łączącego ampułkę ze skraplaczem zdesorbowana para kondensuje i jej ilość może być również oznaczona wagowo.

TABELA 2

Parametry pracy układu adsorpcyjnego chłodzenia węgiel aktywny – metanol

TABLE 2

Operating parameters for adsorption cooling system active carbon – methanol

| | | |
|---|-----------------|--|
| Masa węgla aktywnego [g] | | 153,155 |
| Początkowa temperatura w odparowniku [°C] | | 22,0 |
| Początkowa masa cieczy w odparowniku [g] | | 158,32 |
| Masa odparowanej cieczy [g] | Adsorpcja [g/g] | Temperatura końcowa w odparowniku [°C] |
| 7,36 | 0,048 | 14,7 |
| 12,24 | 0,080 | 9,4 |
| 17,68 | 0,115 | 3,0 |
| 21,23 | 0,139 | -1,4 |
| 25,18 | 0,164 | -6,5 |

Na podstawie uzyskanych danych można wnioskować, że cykl adsorpcyjno-desorpcyjny w układzie węgiel aktywny–metanol ma realną szansę zastosowania w użyciu energii cieplnej.

Z fizykochemicznego punktu widzenia dla każdego z potencjalnych zastosowań (układy chłodzenia, adsorpcyjne pompy cieplne, transformatory ciepła) możliwy jest dobór układu adsorpcyjnego uwzględniającego specyfikę warunków procesu. Kierunków optymalizacji tego typu układów należy poszukiwać w rozwiązaniu problemów technicznych związanych m.in. z efektywnością wymiany ciepła w złożu ziarnistego adsorbentu (Wang i in. 2003; Lambert 2007).

Można oczekiwać, że dalsze badania w tym zakresie pozwolą na opracowanie metod doboru i modyfikacji porowatych materiałów węglowych przydatnych w procesach szeroko rozumianego magazynowania energii cieplnej i doprowadzą do opracowania układu adsorpcyjnego chłodzenia w skali użytkowej. Potencjalnym kierunkiem jego zastosowań stać się może wykorzystanie np. w domowych lub turystycznych urządzeniach chłodniczych, samochodowych systemach klimatyzacyjnych oraz układach pomp (transformatory) ciepła.

Praca wykonana w ramach PBZ-MEiN-2/2-2006 (Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla) – AGH Nr 19.19.210.153.

LITERATURA

- Alain E., McEnaney B., 2005 – Storage of methane in resin carbon beads and discs. *Adsorption Science & Technology*, 23, s. 573–584.
- Biloe S., Goetz V., Guillot A., 2002 – Optimal design of an activated carbon for an adsorbed natural gas storage system. *Carbon*, 40, s. 1295–1308.
- Biloe S., Goetz V., Mauran S., 2001 – Characterization of adsorbent composite block for methane storage. *Carbon*, 39, s. 1653–1662.
- Burchell T.D., 1999 – *Carbon Materials for Advanced Technologies*. Elsevier Ltd.
- Crittenden B., Patton A., Jouin Ch., Perera S., Tennison S., Echevarria J.A.B., 2005 – Carbon Monoliths: A Comparison with Granular Materials. *Adsorption*, 11, s. 537–541.
- Czepirski L., 1989 – Analiza możliwości zastosowania węgla aktywnych w adsorpcyjnych układach magazynowania paliw gazowych. *Zeszyty Naukowe AGH, Nr 1283 (Chemia z. 14)*.
- Czepirski L., 1994 – Raport z projektu badawczego KBN: „Adsorbenty w układach magazynowania energii”.
- Czepirski L., Hołda S., Łaciak B., Wójcikowski M., 1996 – Apparatus for investigation of adsorption equilibria and kinetics at elevated pressures. *Adsorption Science & Technology*, 14, s. 77–82.
- Czepirski L., Kochel M., 2004 – Zastosowanie węgla aktywnego w formie monolitu do adsorpcyjnego magazynowania metanu. *Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*, Wyd. Pol. Częstochowskiej, s. 344–349.
- Czepirski L., 2007 – Magazynowanie wodoru w porowatych materiałach węglowych. *Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych*, Nr 2, s. 36–40.
- Davoud B., 2007 – A hybrid solar – assisted adsorption cooling unit for vaccine storage. *Renewable Energy*, 32, s. 947–964.
- El-Sharkawy I.I., Kuwahara K., Saha B.B., Koyama S., Ng K.C., 2006 – Experimental investigation of activated carbon fibers/ethanol pairs for adsorption cooling system application. *Applied Thermal Engineering*, 26, s. 859–865.
- Fan Y., Luo L., Souril B., 2007 – CH₄ storage in compressed carbons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, s. 1758–1775.
- Fuertes A.B., 2001 – Preparation and Characterization of Adsorption-Selective Carbon Membranes for Gas Separation. *Adsorption*, 7, s. 117–129.
- Kierzek K., 2006 – Materiały węglowe aktywowane wodorotlenkiem potasu. *Rozprawa doktorska*, Politechnika Wroclawska.
- Kumita M., Mori S., Yokogoshima T., Otsubo S., 2003 – Adsorption equilibria for activated carbon fiber/alcohol pairs and their applicability to adsorption refrigerator. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 36/7, s. 812–818.
- Lambert M.A., 2007 – Design of solar powered adsorption heat pump with ice storage. *Applied Thermal Engineering*, 27, s. 1612–1628.
- Li M., Huang H.B., Wang R.Z., Wang L.L., Cai W.D., Yang W.M., 2004 – Experimental study on adsorbent of activated carbon with refrigerant of methanol and ethanol for solar ice maker. *Renewable Energy*, 29, s. 2235–2244.
- Liang Ch., Sha G., Gua S., 1999 – Carbon membrane for gas separation derived from coal tar pitch. *Carbon*, 37, s. 1391–1397.
- Liming Dai, 2006 – *Carbon nanotechnology*. Elsevier Ltd.
- Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Quinn D., 2002 – Activated carbon monoliths for methane storage: influence of binder. *Carbon*, 40, s. 2817–2825.
- Lozano-Castello D., Alcaniz-Monge J., de la Casa-Lillo M.A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., 2002 – Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials. *Fuel*, 81, s. 1777–1803.
- Manocha S.M., 2003 – Porous carbons. *Sadhana*, 28 Parts 1&2, s. 335–348.

- Mareche J.F., Begin D., Furdin G., Puricell S., Pajak J., Albinia A., Jasieńko-Hałat M., Siemienińska T., 2001 – Monolithic activated carbons from resin impregnated expanded graphite. *Carbon*, 39, s. 771–785.
- Marsch H., Heintz E.A., Rodriguez-Reinoso F. (Editors), 1997 – Introduction to Carbon Technologies. University of Alicante, Spain.
- Marsch H., Rodriguez-Reinoso F., 2006 – Activated Carbon. Elsevier Ltd.
- Muto A., Bhaskar T., Tsuneishi S., Sakata Y., Ogasa H., 2005 – Activated carbon monoliths from phenol resin and carbonized cotton fiber for methane storage. *Energy & Fuels*, 19, s. 251–257.
- Nijkamp N.G., Raaymakers J.E.M.J., van Dille A.J., de Jong K.P., 2001 – Hydrogen storage using physisorption – material demands. *Applied Physics A, Materials Science & Technology*, 72, s. 619–623.
- Rubel A.M., Stencel J.M., 2000 – CH₄ storage in compressed carbons. *Fuel*, 79, s. 1095–1100.
- Tennison S.R., 1998 – Phenolic-resin-derived activated carbons. *Applied Catalysis A: General*, 173, s. 289–311.
- Texier-Mandoki N., Dentzer J., Piquero T., Saadallah S., David P., Vix-Guterl C., 2004 – Hydrogen storage in activated carbon materials: Role of the nanoporous texture. *Carbon*, 42, s. 2735–2737.
- Vasiliev L.L., Kanonchik L.E., Mishkinis D.A., Rabetsky M.I., 2000 – Adsorbed natural gas storage and transportation vessels. *Int. J. Therm. Sci.*, 39, s. 1047–1055.
- Vasiliev L.L., Kanonchik L.E., Mishkinis D.A., Rabetsky M.I., 2003 – Adsorption systems of natural gas storage and transportation at low pressures and temperatures. *Journal of Engineering Physics & Thermophysics*, 76, s. 987–995.
- Wang L.W., Wu J.Y., Wang R.Z., Xu Y.X., Wang S.G., Li X.R., 2003 – Study of the performance of activated carbon – methanol adsorption systems concerning heat and mass transfer. *Applied Thermal Engineering*, 23, s. 1605–1617.
- Williams J.L., 2001 – Monolith structures, materials, properties and uses. *Catalysis Today*, 69, s. 3–9.
- Yang X.D., Zheng Q.R., Gu A.Z., Lu X.S., 2005 – Experimental studies of the performance of adsorbed natural gas storage system during discharge. *Applied Thermal Engineering*, 25, s. 591–601.

LESZEK CZEPIRSKI

POROUS CARBON MATERIALS IN ENERGY STORAGE SYSTEMS

Key words

Adsorption, carbonaceous adsorbents, energy storage

Abstract

The application of porous carbon materials in energy storage systems (storage of gaseous fuels and adsorption heat pumps and refrigerators) is discussed. Potential improvements in this area is detailed, including the use of novel carbonaceous adsorbents, advanced cycles and operating parameters.