

GE  SFERA

Towarzystwo Badania Przemian Środowiska

Przemiany środowiska naturalnego a rozwój zrównoważony

Pod redakcją
Macieja J. Kotarby

Kraków 2008

*Advanced carbon materials in gaseous fuels and heat storage systems***Leszek CZEPIRSKI**

*Wydział Paliw i Energii, Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica,
Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

Streszczenie

Porowate materiały węglowe (węgiel aktywny, węglowe sita 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. Omówiono przykłady wykorzystania adsorbentów węglowych w powyższych zastosowaniach.

Słowa kluczowe: *adsorpcja, porowate materiały węglowe, magazynowanie paliw gazowych, adsorpcyjne układy chłodnicze*

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 are detailed, including the use of novel carbonaceous adsorbents, advanced cycles and operating parameters.

Key words: *adsorption, porous carbon materials, gaseous fuels storage, adsorption refrigeration systems*

1. Wstęp

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 właściwości oraz zastosowaniem materiałów węglowo-grafitowych od końca XIX do końca XX w. można znaleźć w monografiach Marsch et al. (1997) oraz Liming Dai (2006).

Pojęcie „*adsorbenty węglowe*” obejmuje szeroką gamę produktów takich jak: węgiel aktywny, węglowe sita 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).

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.

Niekorzystny bilans paliw ciekłych i prognozy struktury ich zużycia na najbliższych kilkadziesiąt 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 perspektywnymi 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. Np. przy typowym ciśnieniu magazynowania sprężonego gazu ziemnego (15 - 20 MPa) jego gęstość energii stanowi tylko około 20% energii benzyny. Wysokociśnieniowe magazynowanie gazu ziemnego, chociaż z powodzeniem wypróbowane w pojazdach, wymaga kosztownego wielostopniowego sprężania. Gęstość energii skroplonego gazu ziemnego stanowi już 65% energii benzyny, ale stosowanie magazynowania kriogenicznego wymaga poważnych nakładów energetycznych związanych z procesem skraplania. Poza tym duże stosunkowo straty parowania czynią ten sposób praktycznie nieprzydatnym dla celów motoryzacji. Realnych możliwości wykorzystania gazu ziemnego jako paliwa należy szukać w obniżeniu kosztów sprężania bez równoczesnego zmniejszania gęstości magazynowej w zbiornikach.

W poszukiwaniu alternatywnych sposobów magazynowania paliw gazowych istotną rolę może odegrać zastosowanie technologii adsorpcyjnej (Czepirski, 1989, 2007a; Lozano-Castello et al., 2002; Nijkamp et al., 2001; Texier-Mandoki et al., 2004).

Obserwuje się także rosnące zainteresowanie adsorbentami węglowymi mogącymi efektywnie pracować w układach magazynowania energii cieplnej. Efekt cieplny zjawiska adsorpcja/desorpcja może być wykorzystany w zamkniętych cyklach termodynamicznych

(układy klimatyzacji i chłodzenia, pompy chemiczne lub transformatory ciepła) (Burchell, 1999).

Zjawisko adsorpcji z równym powodzeniem jak zjawisko absorpcji znajduje zastosowanie w chłodnictwie. Jednym z powodów rozwoju adsorpcyjnych urządzeń chłodniczych są coraz bardziej restrykcyjne przepisy dotyczące stosowania czynników chłodniczych zubożających warstwę ozonową. Restrykcje te nie dotyczą adsorpcyjnych urządzeń chłodniczych, gdyż większość stosowanych w nich czynników chłodniczych nie ma wpływu na warstwę ozonową.

W pracy przedstawiono przykłady wykorzystania adsorbentów węglowych w powyższych zastosowaniach oraz scharakteryzowano czynniki warunkujące optymalną pracę układów magazynowania paliw gazowych i energii cieplnej.

2. Otrzymywanie adsorbentów węglowych

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 węgiel aktywny (w postaci pylistej, ziarnistej, granulowanej) najczęściej w dwuetapowym procesie karbonizacji, a następnie aktywacji. Dobór warunków karbonizacji i aktywacji pozwala na otrzymanie materiału o pożądanym rozkładzie 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 et al., 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 sprowadzają 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 et al., 2005) lub rozprężonego grafitu (Mareche et al., 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).

Stosunkowo nową grupę adsorbentów węglowych stanowią membrany węglowe (Liang et al., 1999; Fuertes, 2001) produkowane podobnie jak węglowe sita 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.

3. Adsorbenty węglowe w magazynowaniu paliw gazowych

Zjawisko adsorpcji kojarzone jest zwykle z procesami rozdzielania wykorzystującymi różnice w selektywności pochłaniania składników z fazy gazowej lub ciekłej. Równie ważną jak selektywność charakterystyką układu adsorpcyjnego jest znacznie większa gęstość fazy zaadsorbowanej w porównaniu z fazą objętościową. Jest to wynikiem podwyższenia potencjału adsorpcyjnego na granicy faz gaz - ciało stałe w wyniku działania sił Van der Waalsa.

Z badań nad adsorpcją gazów w porowatych ciałach stałych (węgiel aktywny, sita molekularne, żel krzemionkowy) pod zwiększonym ciśnieniem wynika, że w określonych warunkach objętość gazu, który mieści się w zbiorniku wypełnionym adsorbentem, może nawet kilkakrotnie przewyższać objętość gazu w zbiorniku bez adsorbentu przy tym samym ciśnieniu magazynowania. W ten sposób wykorzystanie adsorbentów może sprzyjać obniżeniu masy i wymiarów zbiorników magazynowych sprężonego gazu, jak również zmniejszeniu strat energii dzięki możliwości sprężania gazu do niższych wartości ciśnienia.

Adsorpcyjne magazynowanie paliw gazowych jest zatem 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 90. 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 paliw gazowych są różnego rodzaju materiały węglowe o silnie rozwiniętej strukturze mikroporowatej. Dla węgla aktywnych o zróżnicowanej strukturze porowatej w zakresie ciśnienia 2 - 5 MPa gęstość magazynowa rośnie blisko 4-krotnie w porównaniu ze zbiorni-

kiem bez wypełnienia. O przydatności węgla aktywnych 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 et al., 1996).

Miarą pojemności magazynowej w zbiorniku wypełnionym stałym adsorbentem jest całkowita ilość gazu zawartego w układzie. W wielkości tej mieszczą się gaz zaadsorbowany oraz gaz sprężony w ziarnie sorbentu i przestrzeni międzyziarnowej. Jako miarę przyrostu pojemności magazynowej przyjęto wielkość współczynnika nadmiaru gazu:

$$F = V_{\text{mag}}/V_0,$$

gdzie:

V_{mag} - pojemność magazynowa w zbiorniku z adsorbentem (gaz zaadsorbowany, gaz sprężony w porach adsorbentu, w porach nieadsorpcyjnych oraz w wolnych przestrzeniach),

V_0 - pojemność magazynowa zbiornika bez wypełnienia 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 Rys. 1 przedstawiono procentowy udział poszczególnych składowych w objętości zbiornika dla badanego monolitu oraz porównawczej próbki węgla aktywnego, a wyznaczone parametry magazynowania metanu zestawiono w Tab. 1.

Tabela 1

Parametry adsorpcyjnego magazynowania metanu

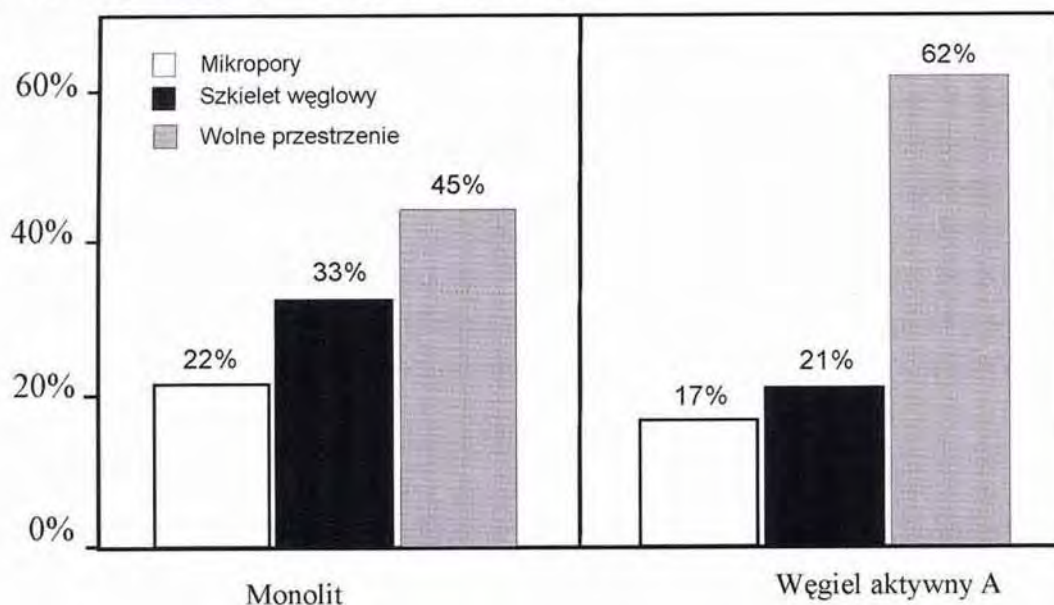
$p = 3,4 \text{ [MPa]}, T = 298 \text{ [K]}$	Monolit	Węgiel aktywny A
$V_{\text{mag}} \text{ [Nm}^3\text{m}^{-3}\text{]}$	80,3	63,1
	3,01	2,03
$V_{\text{mi}} \cdot d_{\text{nas}} \text{ [m}^3\text{m}^{-3}\text{]}$	0,223	0,170

p – ciśnienie, T – temperatura, V_{mag} - pojemność magazynowa w zbiorniku z adsorbentem, d_{nas} - gęstość nasypowa,

F – współczynnik nadmiaru gazu

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.



Rys. 1. Wykorzystanie pojemności magazynowej zbiornika z adsorbentem

Jako przykład możliwości wykorzystania adsorbentów węglowych do magazynowania wodoru zestawiono parametry adsorpcyjnego magazynowania dla próbek mikroporowatego węgla aktywnego oznaczonych symbolami AC1 - AC4 (Tab. 2).

Tabela 2

Parametry adsorpcyjnego magazynowania wodoru

$p = 1,5 \text{ [MPa]}, T = 77 \text{ [K]}$	Węgiel aktywny			
	AC1	AC2	AC3	AC4
$V_{mag} \text{ [Nm}^3\text{m}^{-3}]$	161	177	168	226
F	2,97	3,27	3,10	4,17
$V_{mi} \cdot d_{nas} \text{ [m}^3\text{m}^{-3}]$	0,185	0,226	0,202	0,293

p – ciśnienie, T – temperatura, F – współczynnik nadmiaru gazu

Jak wynika z przedstawionych danych niskotemperaturowa adsorpcja wodoru na węglu aktywnym jest obiecującą metodą magazynowania tego gazu. Sposób ten jest porównywalny zarówno z magazynowaniem w zbiornikach gazu sprężonego co najmniej do 20 MPa, jak i z przechowywaniem gazu w zbiornikach z wodorkami metali.

Układy adsorbenty węglowe - metan/wodór spełniają 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 napelnianie zbiornika - wypływ (adsorpcja - desorpcja);
- niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne.

Problemy eksploatacyjne adsorpcyjnego układu magazynowania wiążą się z faktem, że w rzeczywistych warunkach adsorbentu proces adsorpcji nie przebiega w warunkach izotermicznych, a efekty cieplne mają istotny wpływ na wielkość użytecznej pojemności magazynowej. Z procesem adsorpcji związany jest znaczny efekt cieplny (np. dla metanu rzędu 20 kJ/mol, dla wodoru około 5 kJ/mol adsorbowanego gazu). Dla upakowanego złoża adsorbentu krytycznie należy odnieść się do założenia o izotermiczności procesu. W rzeczywistych warunkach zbiornika wypełnionego adsorbentem jest, bowiem praktycznie niemożliwe na tyle szybkie odprowadzanie dużych ilości ciepła, by zapewnić warunki izotermiczne. Ten wpływ niedostatecznego rozpraszania ciepła jest szczególnie widoczny dla adsorbentów węglowych o niskiej pojemności i przewodności cieplnej. Wzrost temperatury adsorbentu jest czynnikiem powodującym znaczące obniżenie pojemności magazynowej w porównaniu do tej wielkości obliczanej dla warunków izotermicznych. Równocześnie należy pamiętać, że obniżanie temperatury adsorbentu występujące w procesie desorpcji (etap opróżniania zbiornika) także zmniejsza użyteczną pojemność magazynową.

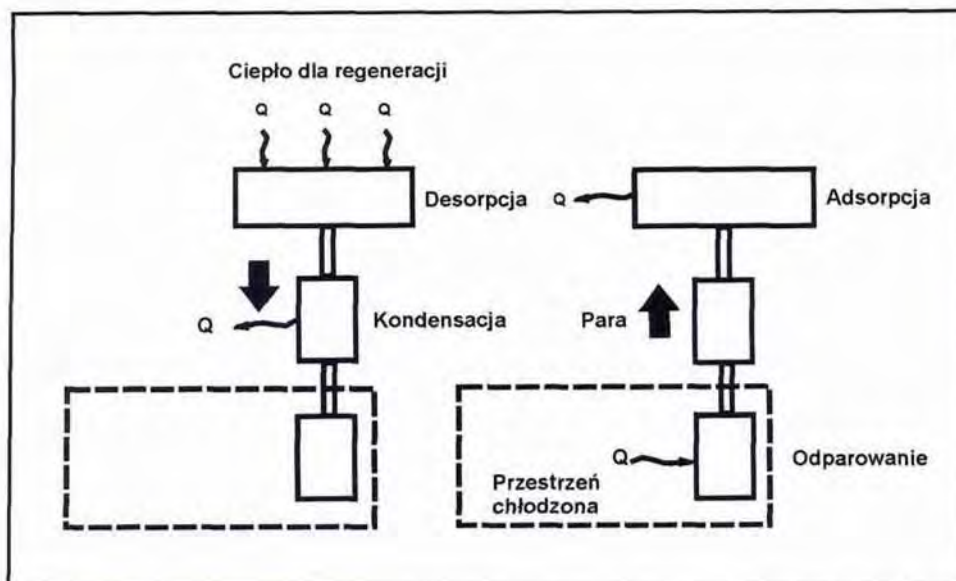
4. Adsorbenty węglowe w magazynowaniu energii cieplnej

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

Po skontaktowaniu rozdzielonych w oddzielnych zbiornikach adsorbentu i ciekłego 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.

Cykl adsorpcja - desorpcja par i gazów na stałych adsorbentach wykorzystywany jest w zamkniętych układach termodynamicznych typu pomp ciepła, transformatorów energii lub chłodziarek. Dla tych ostatnich urządzeń jednym z powodów zainteresowania urządzeniami adsorpcyjnymi jest konieczność eliminowania czynników chłodniczych niekorzystnie oddziałujących na warstwę ozonową. Głównymi czynnikami chłodniczymi stosowanymi w adsorpcyjnych urządzeniach chłodniczych są: woda, amoniak, metanol, ditlenek węgla.

Schemat układu adsorpcyjnego chłodzenia przedstawiono na Rys. 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

Cykl pracy składa się z dwóch etapów:

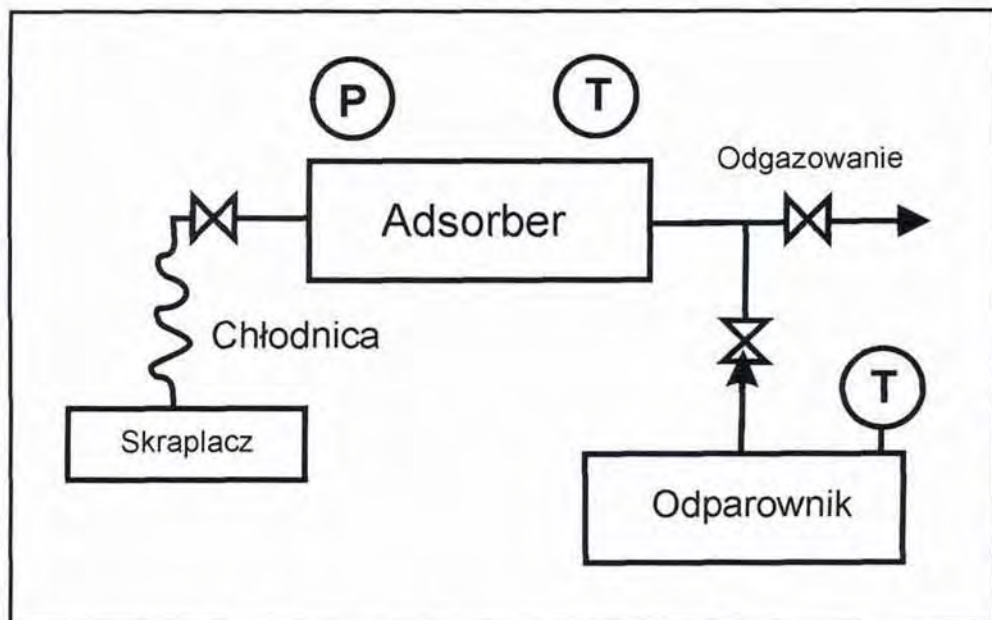
- regeneracja złoża sorbentu, podczas której do adsorbera doprowadza się z zewnątrz ciepło z zewnętrznego źródła (odpadowe ciepło przemysłowe, tania energia elektryczna, kolektory słoneczne). Zdesorbowane pary kondensują z wydzielaniem ciepła kondensacji. Różnica w prężności pary pomiędzy adsorberem i kondensatorem jest siłą napędową wymiany masy;
- odparowanie par, podczas ich przepływu z odparownika 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 atrakcyjne 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 et al., 2004; El-Sharkawy et al., 2006; Kumita et al., 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 (Czepirski, 1994, 2007b) przedstawione na Rys. 3.



Rys. 3. Schemat stanowiska do badania cykli adsorpcyjnego chłodzenia

Składa się ono z adsorbera, chłodnicy (skraplacza) i odparownika. Ampułka z adsorbentem wyposażona jest w układy umożliwiające ogrzewanie, chłodzenie lub utrzymywanie w stałej temperaturze złoża adsorbentu. Odparownik stanowi szklany, kalibrowany cylinder umieszczany w łaźni wodnej o stałej temperaturze lub osłonie adiabaticznej. 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 odparownika stanowisko może być wykorzystane do wyznaczania chłonności sorpcyjnej dla różnych układów adsorbent - adsorbat, temperatury przestrzeni chłodzonej oraz parametrów regeneracji złoża adsorbentu.

Badania prowadzono dla cyklu adsorpcyjnego chłodzenia dla układów granulowany węgiel aktywny (typu N produkcji krajowej) - metanol utrzymując adsorber w stałej temperaturze. Odparownik umieszczony był w osłonie adiabaticznej. Po odgazowaniu układu, zregenerowaniu próbki adsorbentu (wygrzanie pod próżnią) i jej wytermostatowaniu następuje skontaktowanie adsorbentu z odparownikiem. Ciekły adsorbat w odparowniku 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.

W Tab. 3 podano wartości temperatury przestrzeni chłodzonej osiąganej po odparowaniu określonej porcji metanolu z odparownika.

Tabela 3

Parametry pracy układu adsorpcyjnego chłodzenia węgiel aktywny - metanol

Początkowa temperatura przestrzeni chłodzonej [°C]		22,0
Adsorpcja [gg ⁻¹]	Temperatura końcowa przestrzeni chłodzonej [°C]	
0,048	14,7	
0,080	9,4	
0,115	3,0	
0,139	-1,4	
0,164	-6,5	

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

Z fizykochemicznego punktu widzenia dla każdego z potencjalnych zastosowań (układy chłodzenia, adsorpcyjne pompy ciepłe, 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 et al., 2003; Lambert, 2007) np. przez zastosowanie adsorbentów węglowych w formie monolitów lub aktywnych włókien węglowych (Hamamoto et al., 2006a, b; Wang et al., 2006).

5. Podsumowanie

Procesy magazynowania paliw gazowych i energii cieplnej z wykorzystaniem adsorbentów węglowych można zaliczyć do perspektywicznych kierunków rozwoju technologii adsorpcyjnej.

Przy projektowaniu adsorpcyjnych układów magazynowania paliw gazowych konieczne są zarówno poszukiwanie efektywnego adsorbentu węglowego o właściwościach będących kompromisem pomiędzy optymalną strukturą mikroporowatą a najbardziej efektywnym sposobem jego upakowania (Rubel & Stencel, 2000; Biloe et al., 2001; Lozano-Castello et al., 2002; Alain & McEnaney, 2005; Fan et al., 2007), jak i modelowa analiza zespołu zjawisk towarzyszących procesowi napełniania i eksploatacji zbiornika oraz poszukiwanie optymalnych rozwiązań konstrukcyjnych zbiorników (Biloe et al., 2002; Vasiliev et al., 2000, 2003; Yang et al., 2005).

Adsorpcyjne urządzenia chłodnicze w realnej perspektywie mogą umożliwić rozwiązanie wielu problemów związanych z pozyskiwaniem zarówno chłodu, jak i ciepła. 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, turystycznych lub mobilnych urządzeniach chłodniczych, samochodowych systemach klimatyzacyjnych (Davoud, 2007; Wang et al., 2004; Xia et al., 2007) oraz układach pomp (transformatorów) ciepła.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach Projektu Badawczego Zamawianego: PBZ-MEiN-2/2-2006 (Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla) – Akademia Górniczo-Hutnicza Nr 19.19.210.153.

Literatura

- ALAIN E., McENANEY B., 2005 – Storage of methane in resin carbon beads and discs. *Adsorption Science & Technology*, 23: 573-584.
- BILOE S., GOETZ V., MAURAN S., 2001 – Characterization of adsorbent composite block for methane storage. *Carbon*, 39: 1653-1662.
- BILOE S., GOETZ V., GUILLOT A., 2002 – Optimal design of an activated carbon for an adsorbed natural gas storage system. *Carbon*, 40: 1295-1308.
- BURCHELL T.D., 1999 – Carbon materials for advanced technologies. Elsevier, London.
- CRITTENDEN B., PATTON A., JOUIN CH., PERERA S., TENNISON S., ECHEVARRIA J.A.B., 2005 – Carbon Monoliths: A Comparison with Granular Materials. *Adsorption*, 11: 537-541.
- CZEPIRSKI L., 1989 – Analiza możliwości zastosowania węgla aktywnych w adsorpcyjnych układach magazynowania paliw gazowych. *Zeszyty Naukowe AGH, Chemia*, 1283, 14: 1-121.
- CZEPIRSKI L., 1994 – Raport z projektu badawczego KBN: „Adsorbenty w układach magazynowania energii” (praca niepublikowana).
- CZEPIRSKI L., 2007a – Magazynowanie wodoru w porowatych materiałach węglowych. *Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych*, 2: 36-40.
- CZEPIRSKI L., 2007b – Porowate materiały węglowe w układach magazynowania energii. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 23, (3): 75-84.
- CZEPIRSKI L., HOŁDA S., ŁACIAK B., WÓJCIKOWSKI M., 1996 – Apparatus for investigation of adsorption equilibria and kinetics at elevated pressures. *Adsorption Science & Technology*, 14: 77-82.
- CZEPIRSKI L., KOCHEL M., 2004 – Zastosowanie węgla aktywnego w formie monolitu do adsorpcyjnego magazynowania metanu. [W:] Dębowski Z. (red.) - Węgiel aktywny w ochronie środowiska i w przemyśle. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 344-349.
- DAVOUD B., 2007 – A hybrid solar - assisted adsorption cooling unit for vaccine storage. *Renewable Energy*, 32: 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: 859-865.
- FAN Y., LUO L., SOURI B., 2007 – CH₄ storage in compressed carbons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11: 1758-1775.
- FUERTES A.B., 2001 – Preparation and characterization of adsorption - selective carbon membranes for gas separation. *Adsorption*, 7: 117-129.

- HAMAMOTO Y., ALAM K.C.A., SAHA B.B., KOYAMA S., AKISAWA A., KASHIWAGI T., 2006a – Study on adsorption refrigeration cycle utilizing activated carbon fibers. Part 1. Adsorption characteristics, *International Journal of Refrigeration*, 29: 305-314.
- HAMAMOTO Y., ALAM K.C.A., SAHA B.B., KOYAMA S., AKISAWA A., KASHIWAGI T., 2006b – Study on adsorption refrigeration cycle utilizing activated carbon fibers. Part 2. Cycle performance evaluation, *International Journal of Refrigeration*, 29: 315-327.
- 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): 812-818.
- LAMBERT M.A., 2007 – Design of solar powered adsorption heat pump with ice storage. *Applied Thermal Engineering*, 27: 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: 2235-2244.
- LIANG CH., SHA G., GUA S., 1999 – Carbon membrane for gas separation derived from coal tar pitch. *Carbon*, 37: 1391-1397.
- LIMING DAI, 2006 – Carbon nanotechnology. Elsevier, Amsterdam.
- 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: 1777-1803.
- LOZANO-CASTELLO D., CAZORLA-AMOROS D., LINARES-SOLANO A., QUINN D., 2002 – Activated carbon monoliths for methane storage: influence of binder. *Carbon*, 40: 2817-2825.
- MANOCHA S.M., 2003 – Porous carbons. *Sadhana*, 28, Parts 1-2: 335-348.
- MARECHE J.F., BEGIN D., FURDIN G., PURICELL S., PAJAŁ J., ALBINIAK A., JASIEŃKO-HAŁAT M., SIEMIENIEWSKA T., 2001 – Monolithic activated carbons from resin impregnated expanded graphite. *Carbon*, 39: 771-785.
- MARSCH H., HEINTZ E.A., RODRIGUEZ-REINOSO F. (eds.), 1997 – Introduction to Carbon Technologies. University of Alicante, Spain.
- MARSCH H., RODRIGUEZ-REINOSO F., 2006 – Activated Carbon. Elsevier, London.
- 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: 251-257.
- NIJKAMP N.G., RAAJYMAKERS 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: 619-623.
- RUBEL A.M., STENCEL J.M., 2000 – CH₄ storage in compressed carbons. *Fuel*, 79: 1095-1100.
- TENNISON S.R., 1998 – Phenolic-resin-derived activated carbons. *Applied Catalysis A: General*, 173: 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: 2735-2737.
- VASILIEV L.L., KANONCHIK L.E., MISHKINIS D.A., RABETSKY M.I., 2000 – Adsorbed natural gas storage and transportation vessels. *International Journal of Thermal Sciences*, 39: 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: 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: 1605-1617.
- WANG L.W., WANG R.Z., WU J.Y., WANG K., WANG S.G., 2004 – Adsorption ice makers for fishing boats driven by the exhaust heat from diesel engine: choice of adsorption pair. *Energy Conversion and Management*, 45: 2043-2057.
- WANG L.W., WANG R.Z., LU Z.S., CHEN C.J., WANG K., WU J.Y., 2006 – The performance of two adsorption ice making test units using activated carbon and a carbon composite as adsorbents. *Carbon*, 44: 2671-2680.
- XIA Z.Z., WANG R.Z., LU Z.S., WANG L.W., 2007 – Two Heat Pipe Type High Efficient Adsorption Icemakers for Fishing Boats. *The Open Chemical Engineering Journal*, 1: 17-22.
- 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: 591-601.