

BRONISŁAW BUCZEK\*, ELIZA WOLAK\*\*

## Ocena przydatności adsorbentów z prekursorów węglowych dla układu magazynowania energii

### Słowa kluczowe

Materiały węglowe, magazynowanie energii, ciepło zwilżania

### Streszczenie

Zastosowanie adsorbentów węglowych dla magazynowania ciepła w zamkniętych cyklach termodynamicznych może być wykorzystywane w prostych układach chłodniczych. Przedmiotem oceny były materiały węglowe w postaci monolitycznych kształtek, otrzymane z pylistego węgla aktywnego, karbonizatu węgla kamiennego oraz z mezofazy pakowej. Oznaczenia densymetryczne, ocena struktury porowatej i jej charakteru, wyznaczone równowagi adsorpcyjne oraz ciepło zwilżania metanolem wskazują, iż do celów magazynowania energii najbardziej nadają się adsorbenty otrzymane z mezofazy pakowej oraz karbonizatu wytworzone drogą aktywacji wodorotlenkiem potasu.

### Wprowadzenie

Wiele prac teoretycznych i badawczych wskazuje na to, iż wykorzystanie stałych adsorbentów dla magazynowania ciepła w zamkniętych cyklach termodynamicznych, może znaleźć zastosowanie w prostych adsorpcyjnych układach chłodniczych (Critoph 1989; Akkimaradi 2002). Układy takie mogą być wykorzystywane do przechowywania żywności i lekarstw, produkcji lodu, w systemach klimatyzacyjnych i pompach cieplnych (Wang i in. 2003; Leite i in. 2005).

Adsorbenty węglowe wytwarzane są z różnego rodzaju surowców pochodzenia organicznego takich jak: drewno, torf, węgiel brunatny i kamienny o różnym stopniu me-

---

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

tamorfizmu, produkty przeróbki karbo- i petrochemicznej, polimery oraz pestki owoców i łupiny orzechów. Są one otrzymywane dwoma podstawowymi metodami:

- chemiczną, przez obróbkę surowca kwasami tlenowymi ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) lub roztworami soli ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ), a w ostatnim okresie za pomocą zasad, głównie KOH (Rouquerol i in. 1999; Kierzak i in. 2004),
- parowo-gazową, poprzez częściowe zgazowanie wcześniej skarbonizowanego surowca, gdzie w charakterze czynników utleniających wykorzystuje się tlen, parę wodną, dwutlenek węgla oraz ich mieszaniny.

Adsorbenty otrzymane na drodze aktywacji chemicznej charakteryzują się znacznie bardziej rozwiniętą strukturą mikroporowatą oraz większą jednorodnością tekstury w obrębie ziaren (Buczek 1993) czy też pastylek lub kształtek w porównaniu z produktami procesu parowo-gazowego, co szczególnie predysponuje je do stosowania w systemach magazynowania energii cieplnej (Akkimaradi 2002).

## 1. Część doświadczalna

### 1.1. Materiał doświadczalny

Przedmiotem oceny były kształtki w postaci „cegiełek” (Cacciola i in. 1995) oraz monolityczne pastylki (Kierzak i in. 2004) udostępnione odpowiednio przez Istituto di Ricerche sui Metodi e Processi Chimici per la Trasformazione e l'Accumulo dell'Energia, Mesyna, Włochy oraz Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Charakterystykę technologiczną ocenianych materiałów przedstawiono poniżej:

- **AC35** – cegiełki otrzymane, z mieszaniny handlowego pylistego węgla aktywnego produkowanego przez aktywację parą wodną i suspensji wodnej policzterofluoroetyleny, a następnie poprzez suszenie, formowanie, prasowanie i obróbkę termiczną w 473 K.
- **ACS** – pastylki formowane przez prasownie karbonizatu z węgla kamiennego, który wcześniej aktywowano za pomocą KOH z dodatkiem fluorku poliwinylidenu (5%) jako lepszycza.
- **APM** – pastylki formowane przez prasownie mezofazy pakowej aktywowanej uprzednio za pomocą KOH, również z dodatkiem fluorku poliwinylidenu (5%) jako lepszycza.

### 1.2. Właściwości densymetryczne

Gęstość pozorną ( $\rho_p$ ) oznaczono metodą piknometrii rtęciowej natomiast gęstość rzeczywistą ( $\rho_r$ ) za pomocą piknomtru Accu-Pyc 1330 firmy Micromeritics. Opierając się na znajomości gęstości pozornej oraz rzeczywistej obliczono objętość właściwą porów  $V$  ze wzoru:

$$V = 1/\rho_p - 1/\rho_r \quad (1)$$

natomiast porowatość materiałów  $\varepsilon$ , obliczono na podstawie zależności:

$$\varepsilon = 1 - \rho_p/\rho_r \quad (2)$$

W tabeli 1 zebrano wyniki oznaczeń poszczególnych gęstości oraz obliczone parametry.

TABELA 1

Właściwości densymetryczne materiałów węglowych

TABLE 1

Density properties of carbon materials

Materiał	$\rho_r$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\nu$ [cm <sup>3</sup> /g]	$\varepsilon$ [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]
AC35	2,129	0,660	1,045	0,690
ACS	2,272	0,418	1,952	0,816
APM	2,423	0,383	2,198	0,842

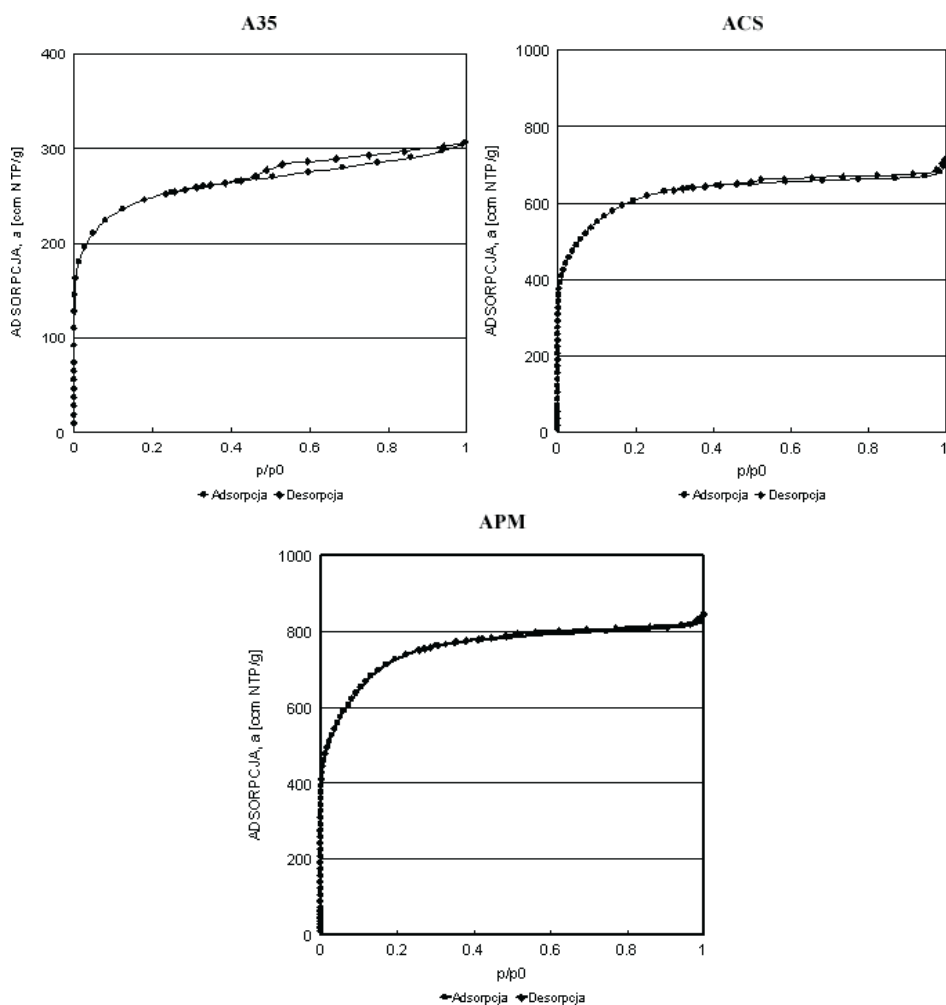
Kształtki AC35 charakteryzują się wysoką gęstością pozorną, która w przypadku materiałów monolitycznych odpowiada gęstości nasypowej materiałów ziarnistych, podczas gdy pastylki ACS i APM osiągają nie więcej niż 63% tej gęstości.

### 1.3. Adsorpcyjne badania struktury porowatej

Analizowano strukturę porowatą materiałów węglowych. Wyznaczono izotermy adsorpcyjno-desorpcyjne N<sub>2</sub>, w temperaturze ciekłego azotu, które przedstawiono na rysunku 1.

Z uzyskanych danych wyznaczano parametry charakteryzujące strukturę mikroporowatą ( $W_0$ ) oraz energię charakterystyczną adsorpcji ( $E_0$ ) z równania Dubinina-Raduszkiewicza (Dubinin 1987). Ze znajomości objętości mikroporów oraz ilości zaadsorbowanego azotu obliczano formalną wielkość powierzchni mikroporów ( $S_{DR}$ ). Wielkość powierzchni mezoporów ( $S_{mezo}$ ) obliczano metodą Dollimore'a-Heala (Dollimore i in. 1964), zaś powierzchnię właściwą ( $S_{BET}$ ) z równania Brunauera, Emmetta i Tellera (Lowell, Shields 1991). Całkowitą objętość porów  $V_\Sigma$ , którą odczytano z izotermy dla wartości  $p/p_0 = 0.99$ . Wyniki obliczeń i oznaczeń zestawiono w tabeli 2.

Z wszystkich prekursorów węglowych uzyskano mikroporowate adsorbenty, o czym świadczy między innymi, niewielka pętla na izotermach adsorpcji-desorpcji azotu. Monolityczne pastylki otrzymane z produktów aktywacji wodorotlenkiem potasu (ASC, APM) charakteryzują się bardzo dużymi powierzchniami właściwymi, ponad 2000 m<sup>2</sup>/g, natomiast całkowita objętość porów osiąga wartość 1,0~1,3 cm<sup>3</sup>/g.



Rys. 1. Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu na materiałach A35, ACS i APM

Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for A35, ACS and APM materials

TABELA 2

Analiza struktury porowatej oraz powierzchni porów materiałów węglowych

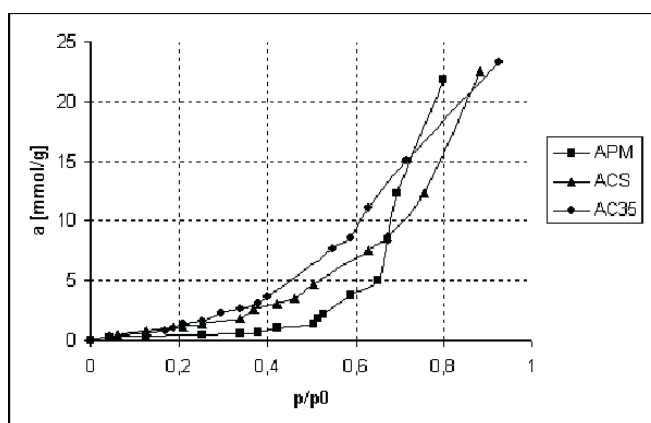
TABLE 2

Porous structure analysis and surfaces of micropores of carbon materials

Material	$W_0$ [cm <sup>3</sup> /g]	$E_0$ [kJ/mol]	$S_{DR}$ [m <sup>2</sup> /g]	$S_{mezo}$ [m <sup>2</sup> /g]	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\Sigma}$ [cm <sup>3</sup> /g]
AC35	0,338	19,7	954	89	851	0,468
ACS	0,804	18,5	2 260	86	2 130	1,050
APM	0,918	18,2	2 580	108	2 570	1,270

#### 1.4. Ocena charakteru powierzchni materiałów

Do badania chemicznej budowy powierzchni materiałów węglowych stosowane są różne metody często zaczerpnięte z analizy związków organicznych, fizykochemiczne (sorpccja adsorbatów polarnych), jak również metody instrumentalne. Izotermy adsorpcji pary wodnej dla ocenianych adsorbentów wyznaczono metodą mikrobiuretek cieczowych (Lasoń, Żyła 1963) w temperaturze 298 K, przedstawione na rysunku 2.



Rys. 2. Izotermy adsorpcji pary wodnej na materiałach węglowych

Fig. 2. Water vapour adsorption isotherms for carbon materials

Do oceny natury powierzchni materiałów wykorzystano zależność pozwalającą określić ilość ugrupowań powierzchniowych (liczbę pierwotnych centrów adsorpcyjnych) z izoterm sorpcji par wodnej. Izotermy w początkowym zakresie analizowano, opierając się na opisie zaproponowanym przez (Dubinin, Sierpinski 1980). Matematyczną zależność ilości zaadsorbowanej pary od ciśnienia względnego w postaci liniowej przedstawia równanie:

$$h/a = 1/a_0c - h/a_0 \quad (3)$$

gdzie:

- $a_0$  – oznacza liczbę ugrupowań powierzchniowych, mmol/g
- $a$  – ilość zaadsorbowanej wody dla ciśnienia względnego  $p/p_0 = h$
- $c$  – stała równowagi (stosunek stałych szybkości adsorpcji i desorpcji).

Równanie (3) opisuje początkowy zakres i część ostro wznoszącej się izotermy aż do wartości  $p/p_0 < 1/c$ .

W oparciu o izotermy pary wodnej obliczono współczynniki równania (Dubinin-Sierpinski). Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 3.

Analizując współczynniki  $a_0$  zawarte w tabeli 3 widzimy, że zdecydowanie najwięcej ugrupowań powierzchniowych zawiera materiał otrzymany z karbonizatu z węgla kamien-

TABELA 3

Współczynniki równania D-S

TABLE 3

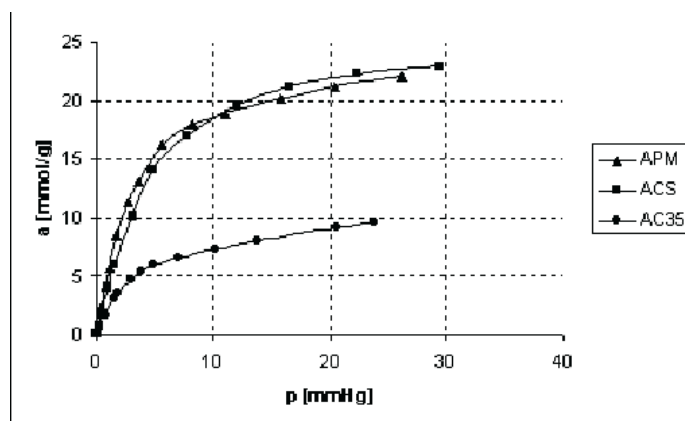
Coefficients of D-S equation

Materiał	$a_0$ [mmol/g]	$c$ [-]
AC35	2,58	1,49
ACS	3,59	1,10
APM	0,84	1,25

nego aktywowanego wodorotlenkiem potasu (ASC). Najbardziej ubogim w grupy powierzchniowe okazał się materiał APM. Wartości stałej równowagi  $c$  są dla badanych materiałów zbliżone.

### 1.5. Właściwości sorpcyjne materiałów związane z magazynowaniem energii

Metanol jest efektywnym adsorbentem, a tym samym czynnikiem termodynamicznym, z tego względu, że może pracować w temperaturze znacznie poniżej  $0^{\circ}\text{C}$  ( $t_{krz} = -94^{\circ}\text{C}$ ), jego cząsteczki są wystarczająco małe i łatwo są adsorbowane w mikroporach materiałów węglowych równocześnie łatwiej ulegają desorpcji podczas dostarczania ciepła, ponadto ciśnienie robocze metanolu jest zawsze niższe niż atmosferyczne co pozwala na szybkie wykrycie usterek w urządzeniu chłodniczym zanim nastąpi wyciek z układu. Wykazano, że układ węgiel aktywny/metanol jest stabilny, gdy temperatura procesu jest poniżej  $150^{\circ}\text{C}$ , wyższa temperatura wywołuje bowiem niestabilność układu. Ta cecha umożliwia również korzystanie z niskotemperaturowego źródła ciepła w cyklu adsorpcyjnym (Wolak, Buczek 2005).



Rys. 3. Izotermy adsorpcji par metanolu na materiałach węglowych

Fig. 3. Methanol adsorption isotherms of carbon materials

Badania równowagowe adsorpcji par metanolu na kompozytach węglowych przeprowadzono w aparacie typu objętościowego. Pomiary izoterm adsorpcji wykonano w temperaturze 273, 338 i 373 K (zakres poniżej i powyżej temperatury wrzenia adsorbentu).

Rysunek 3 przedstawia przebieg równowag adsorpcji par metanolu na materiałach **AC35**, **ACS** i **APM** w temp. 273 K.

Z danych równowagowych w 273, 338 i 373 K, obliczono parametry struktury mikroporowatej materiałów, jako średnie wartości dla trzech temperatur (tab. 4) według metodyki opisanej w pracy (Buczek i in. 2003).

TABELA 4

Parametry struktury mikroporowatej obliczone z izoterm metanolu

TABLE 4

Microporous structure parameters calculated from methanol isotherms

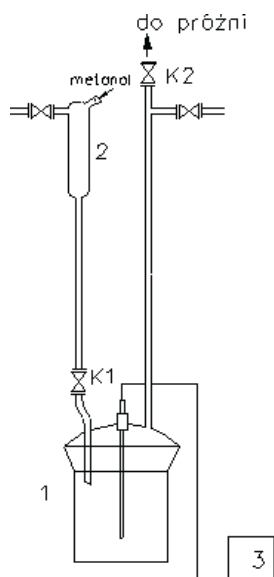
Parametr	AC35	ACS	APM
Objętość mikroporów, $V_{mi}$ [ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ]	0,336	0,810	0,907
Charakterystyczna energia, $E_o$ [ $\text{kJmol}^{-1}$ ]	14,83	13,31	13,93
Powierzchnia mikroporów, $S_{mi}$ [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	833	1 796	2 107

Porównując otrzymane parametry struktury mikroporowatej z izoterm metanolu oraz z izoterm azotu obserwujemy znaczną zgodność. Szczególnie wartości objętości mikroporów w obu przypadkach otrzymujemy prawie identyczne dla wszystkich materiałów węglowych. Wyliczona charakterystyczna energia z izoterm metanolu przyjmuje wartości mniejsze o około 25%. Powierzchnia mikroporów, mimo różnych wielkości, widzimy że największa jest dla materiału APM a najmniejsza dla AC35 w obu przypadkach. Powierzchnie  $S_{DR}$  obliczane z izoterm azotu przyjmują wartości większe.

#### 1.6. Efekt cieplny – ocena ciepła zwilżania materiałów węglowych

Dla oceny efektów cieplnych kontaktowania adsorbentu z alkoholem metylovym wyznaczano: przyrost temperatury ( $\Delta T$ ) oraz obliczano ciepło jego zwilżania metanolem ( $Q$ ). Ilość ciepła zwilżania, wydzielana na skutek wzajemnego oddziaływania cząsteczek cieczy zwilżającej i powierzchni adsorbentu, dostarcza wielu istotnych informacji. Ciepło zwilżania można wykorzystać do określenia względnej powierzchni węgla, wyznaczenia ciepła adsorpcji, badania hydrofilności węgla oraz określenia stopnia utlenienia powierzchni adsorbentu (Jankowska i in. 1985).

Pomiary przeprowadzono w przedstawionej na rysunku 4 aparaturze własnej konstrukcji.



Rys. 4. Schemat aparatu do pomiaru ciepła zwilżania

Fig. 4. Scheme of the apparatus measuring the heat of wetting

Przed przystąpieniem do pomiarów próbki materiałów poddano wygrzewaniu w temperaturze  $120^{\circ}\text{C}$  przez okres 2 godz. Następnie w zaizolowanym naczyniu kalorymetrycznym (1) umieszczono naważkę około 2 g adsorbentu odważoną z dokładnością  $10^{-4}\text{g}$ . Całe naczynie kalorymetryczne wraz z adsorbentem odgazowano przez otwarcie kranu K2. Podczas odgazowania węgla utrzymywano próżnię w naczyniu pomiarowym (1). Po uzyskaniu równowagi w układzie i zamknięciu kranu K2, do próżni, wprowadzono odmierzoną ilość cieczy zwilżającej: alkoholu metylowego ( $10\text{ cm}^3$ ) ze zbiornika (2). Do aparatu podłączono układ pomiarowy mierzący temperaturę w funkcji czasu, o dokładności  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Przez cały czas pomiaru elektroniczny system (3) rejestrował zmianę temperatury co 1 sek. Następnie prowadzono rejestrację wzrostu temperatury w czasie. Pomiar kończono, gdy kolejne odczyty temperatury wskazywały na jej spadek. Temperatura pomiaru wynosiła  $24^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ .

Ciepło zwilżania obliczono z zależności:

$$Q = (C_{wA}V_A d_A + C_{wC} m_C) \Delta T \quad (4)$$

gdzie:

- $C_{wA}$  – ciepło właściwe metanolu, do obliczeń przyjęto = 2,334,
- $V_A$  – objętość metanolu użyta w doświadczeniu =  $10\text{ cm}^3$ ,
- $d_A$  – ciężar właściwy metanolu = 0,792,
- $C_{wC}$  – ciepło właściwe węgla, do obliczeń przyjęto = 1,257,
- $m_C$  – ilość gramów węgla użyta w doświadczeniu,



$\Delta T$  – przyrost temperatury od stanu równowagi do maksymalnie osiągniętej temperaturze w układzie.

W oparciu o przeprowadzone pomiary, wykreślono zmiany temperatury w funkcji czasu. Metodą najmniejszych trapezów wyznaczono pole powierzchni pod krzywą, obliczając szybkość narostu temperatury w czasie  $dT/dt$ . Obliczenia przeprowadzono w przedziale od czasu wprowadzenia metanolu do układu do dwóch kolejno zarejestrowanych spadków temperatury. W tabeli 5 zestawiono wartości: przyrostu temperatury ciepła zwilżania oraz szybkość wzrostu temperatury  $dT/dt$ .

TABELA 5

Efekt cieplny i ciepło zwilżania materiałów węglowych

TABLE 5

Heat effect and heat of wetting of carbon materials

Materiał Efekt/ciepło	AC35	ACS	APM
$\Delta T$ [K]	2,3	5,2	5,1
$Q$ [J]	48,8	109,5	106,7
$dT/dt$	897,1	1 696,3	1 121,7

Prezentowany sposób pomiaru ciepła zwilżania pozwala na porównanie efektów cieplnych procesu. Analizując dane zawarte w tabeli 5 widzimy, że dla adsorbentów otrzymanych z karbonizatu z węgla kamiennego (ACS) oraz z mezofazy pakowej (APM) otrzymujemy wartości ciepła zwilżania ponad dwukrotnie większe niż dla adsorbentu z pylistego węgla aktywnego. Dodatkowa aktywacja KOH adsorbentów węglowych znacznie zwiększa ich powierzchnię właściwą co również potwierdzają wyniki pomiaru ciepła zwilżania. Obserwujemy większą szybkość przyrostu temperatury dla materiałów ACS i APM, co potwierdza ich poprawę właściwości adsorpcyjnych i strukturalnych.

### Podsumowanie

W pracy przedstawiono oznaczenia densymetryczne, parametry struktury porowatej wyznaczone na podstawie izoterm azotu i metanolu, oceniono charakter powierzchni materiałów węglowych, wyznaczono równowagi adsorpcyjne oraz efekty cieplne zwilżania metanolem. Uzyskane wyniki pozwoliły ocenić badane materiały węglowe. Adsorbenty otrzymane z mezofazy (ACS) oraz karbonizatu z węgla kamiennego (APM) na drodze aktywacji KOH charakteryzują się znacznie rozwiniętą strukturą porowatą, dużymi powierzchniami właściwymi (ponad 2200 m<sup>2</sup>/g) oraz większymi efektami cieplnymi zwilżania niż materiał AC35 otrzymany z pylistego węgla aktywowanego parą wodną. Wynika stąd,

że w układach magazynowania energii cieplnej najbardziej przydatne będą adsorbenty ACS oraz APM.

Praca finansowana przez MNiSW – projekt zamawiany 19.19.210.153.

#### LITERATURA

- Akkimaradi B.S., Prasad M., Dutta P., Srinivasan K., 2002 – Effect of packing density and adsorption parameters on the throughput of a thermal compressor. *Carbon*, 40, 2855.
- Buczek B., 1993 – Development of Properties within Particles of Active Carbons Obtained by a Steam Activation Process. *Langmuir*, 9, 2509.
- Buczek B., Czepirski L., Komorowska-Czepirska E., 2003 – Influence of Active Carbon Modification on Its Porous Structure and Heat Effects of Methanol Vapours Adsorption. *Polish J. Chem.*, 77, 1191.
- Cacciola G., Restuccia G., Mercadante L., 1995 – Composites of activated carbon for refrigeration adsorption machines. *Carbon*, 33, 1205.
- Critoph R.E., 1989 – Activated carbon adsorption cycles for refrigeration and heat pumping. *Carbon*, 27, 1, 63.
- Dollimore D., Heal G.R., 1964 – An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data. *J. Appl. Chem.*, 14, 109.
- Dubinin M.M., 1980 – Water vapour adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbent. *Carbon*, 18, 355.
- Dubinin M.M., 1987 – Adsorption properties and microporous structures of carbonaceous adsorbent. *Carbon*, 25, 593.
- Jankowska H., Świątkowski A., Choma J., 1985 – *Węgiel aktywny*. WNT Warszawa.
- Kierzak K., Gryglewicz G., Machnikowski J., 2004 – Preparatyka wysokoporowatych adsorbentów węglowych do magazynowania metanu w procesie aktywacji wodorotlenkiem potasu. *Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*, Wyd. Pol. Częstochowskiej, Częstochowa, str. 175.
- Lasoń M., Żyła M., 1963 – Aparatura do wyznaczania izoterm sorpcji i desorpcji par metodą mikrobiuretek, *Chemia Analityczna*, 8, 279.
- Lowell S., Shields J.E., 1991 – *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman and Hall, London.
- Leite A.P.F., Grilo M.B., Andrade R.R.D., Belo F.A., Meunier F., 2005 – Experimental evaluation of a multi-tubular adsorber operating with activated carbon-methanol. *Adsorption*, 11, 543.
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., 1999 – *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London.
- Wang L.W., Wu J.Y., Wang R.Z., Xu Y.X., Wang S.G., 2003 – Experimental study of a solidified activated carbon-methanol adsorption ice maker.
- Wolak E., Buczek B., 2005 – Kierunki badań i praktycznych zastosowań układu węgla aktywnego-metanol. *Inż. Ap. Chem.*, 6, 11.

BRONISLAW BUCZEK, ELIZA WOLAK

**EVALUATION OF USABILITY OF ADSORBENT FROM CARBONACEOUS PRECURSORS FOR ENERGY STORAGE SYSTEM**

**Key words**

Carbon materials, energy storage, heat of wetting

**Abstract**

Application of carbon adsorbent for heat storage in thermodynamic cycles can be used for simple adsorption cooling systems. Subject of evaluation were carbonaceous materials as monoliths. They were prepared using powdered active carbon, coal carbonizate and pitch mesophase. Density characteristic, porous structure analysis and determined methanol heat of wetting indicated, that the better are adsorbents obtained from pitch and carbonizate by activation with potassium hydroxide and can be helpful to adsorption cooling systems.

