

BRONISŁAW BUCZEK*, LESZEK CZEPIRSKI**

Adsorbenty węglowe — surowce, otrzymywanie, zastosowanie

Słowa kluczowe

Węgiel aktywny, węglowc sítá cząsteczkowc, aktywne włókniny węglowc, struktura porowatá, procesy adsorpcyjne

Streszczenie

Omówiono metody otrzymywania, właściwośc oraz główne kierunki badań nad porowatymi materiałami węglowymi (węgiel aktywny, węglowc sítá cząsteczkowc, aktywne włókniny węglowc). Wykazano przydatnośc adsorbentów węglowych w procesach ochrony atmosfery i wód, rozdzielania mieszanin gazowych, magazynowania paliw gazowych.

Wprowadzenie

Materiały, których głównym składnikiem jest pierwiastkowy węgiel zalicza się do grupy tzw. tworzyw węglowych. W jej skład wchodzi zarówno klasyczne wyroby węglowo-grafitowe (elektrody), sadze różnego pochodzenia, jak i porowate materiały węglowe (adsorbenty węglowe). Pojęcie „adsorbenty węglowe” stosowane jest do określenia materiałów o wysokiej zawartości substancji węglowej, rozwiniętej porowatości wewnętrznej, dużej powierzchni właściwej, które dzięki tym właściwościom zdolne są do pochłaniania cząsteczek z fazy gazowej lub ciekłej.

Zanieczyszczenie środowiska naturalnego oraz wdrażanie do praktyki przemysłowej nowych wysokoefektywnych technologii powoduje wzrost zainteresowania adsorbentami węglowymi pod kątem ich wykorzystania w procesach oczyszczania gazów oraz selektywnego rozdzielania mieszanin gazowych.

* Prof. dr hab. inż., ** dr hab., prof. AGH, Wydział Paliw i Energii AGH, Kraków.

Recenzowała dr hab. Grażyna Ceglarska-Stefańska, prof. AGH,

Obecną światową produkcję adsorbentów węglowych szacuje się już na blisko 1 mln t/rok, z czego ponad 90% stanowią węgle aktywne do adsorpcji z fazy gazowej i ciekłej. Ocenia się, że każdego roku zapotrzebowanie na adsorbenty węglowe wzrasta o około 7%. Surowcami do otrzymywania adsorbentów węglowych są w 60—70% węgle kopalne i produkty węgl-pochodne.

W pracy scharakteryzowano kryteria doboru surowców oraz metody otrzymywania adsorbentów węglowych. Przedstawiono właściwości węgla aktywnych, węglowych sit cząsteczkowych oraz aktywnych włókien węglowych, a także możliwości modelowania ich struktury porowatej w zależności od potencjalnych zastosowań. Szczególną uwagę poświęcono otrzymywaniu węglowych sit cząsteczkowych na bazie węgla kamiennego i produktów jego przetwarzania.

Podano przedstawiono reprezentatywne przykłady procesów oczyszczania i rozdzielania mieszanin gazowych realizowanych z wykorzystaniem adsorbentów węglowych.

1. Otrzymywanie adsorbentów węglowych

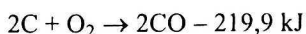
1.1. Węgiel aktywny

Węgiel aktywny otrzymuje się z różnego rodzaju 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 wymienionych surowców produkuje się węgle aktywne dwiema podstawowymi metodami, przez obróbkę reagentami chemicznymi (metoda chemiczna) lub stosując utlenianie w fazie gazowej (metoda parowo-gazowa).

W technologii otrzymywania węgla aktywnych za pomocą gazów utleniających z materiałami węglowymi produkt końcowy powstaje najczęściej w procesie dwuetapowym. W pierwszym etapie, noszącym nazwę karbonizacji, materiały węglowe są zwęglane w temperaturze kilkuset °C. Podczas procesu lotne niskocząsteczkowe produkty ulatniają się, a w stałej bogatej w węgiel pozostałości wykształcają się zaczątki struktury porowatej. Węgiel aktywny o rozwiniętej strukturze porowatej powstaje w drugim etapie — aktywacji.

Proces aktywacji sprowadza się do częściowego zgazowania karbonizatu. W wyniku zachodzących reakcji powstają produkty gazowe i stopniowo przereagowuje substancja węglowa. W jej miejsce powstają puste przestrzenie (pory) i zwiększa się powierzchnia wewnętrzna. Rozwinięcie powierzchni jest tym większe, im mniej aktywny jest czynnik utleniający. W charakterze utleniaczy wykorzystywane są: tlen, para wodna, dwutlenek węgla oraz ich mieszaniny.

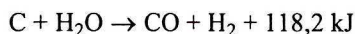
Aktywacja powietrzem oraz innymi gazami zawierającymi tlen przebiega według reakcji:



Egzotermiczność reakcji z węglem prowadzi do niekontrolowanego jej przebiegu. W rezultacie dochodzi do miejscowych przegrzań, a pory kształtują się w sposób niekorzystny

głównie na zewnętrznej powierzchni ziarna węglowego. Utleniacze takie jak para wodna i dwutlenek węgla wymagają doprowadzenia ciepła z zewnątrz, co powoduje zmniejszenie szybkości procesu.

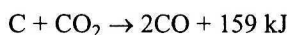
Wśród reakcji przebiegających w układzie C–H₂O w procesie wytwarzania węgla aktywnego podstawową jest reakcja:



w wyniku której powstaje tlenek węgla i wodór. Poza nią w warunkach procesu przebiegają następujące reakcje:



Jako utleniacz można również stosować dwutlenek węgla. Aktywacja przebiega wtedy zgodnie z reakcją:



Reakcje endotermiczne czynników utleniających z substancją węglową dają możliwość efektywnego sterowania procesem. Z danych doświadczalnych wynika, że para wodna i dwutlenek węgla umiarkowanie szybko reagują w temperaturze 750–900°C (1023–1223 K). W tym też zakresie temperatury prowadzone są procesy aktywacji w skali przemysłowej. Kształt i wymiary porów, czyli struktura porowata węgla aktywnego zależy od wielu czynników, lecz głównie od rodzaju surowca i warunków jego obróbki termicznej (karbonizacji) i parametrów aktywacji.

Metoda aktywacji chemicznej polega na obróbce surowca węglowego kwasami utleniającymi (HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄) lub roztworami soli (ZnCl₂, MgCl₂, FeCl₃, AlCl₃, K₂S). Reagenty te przeprowadzają celulozę do roztworu, która w podwyższonej temperaturze wydziela się jako bezzpostaciowy węgiel o dużym rozproszeniu tworząc strukturę porowatą adsorbentu.

Aktywację chemiczną prowadzi się w temperaturze 200–650°C (473–923 K). Każdy ze stosowanych reagentów ma swoje wady i zalety [1–2]. Obróbkę kwasem siarkowym wykonuje się w temperaturze nie wyższej niż 200°C (473 K), a otrzymany po wylugowaniu węgiel ma niewielką zdolność adsorpcyjną. Przy aktywacji kwasem fosforowym wymagana jest temperatura w granicach 375–500°C (648–773 K), w tych warunkach zwykle pojawiają się problemy z korozją aparatury. Aktywację chlorkiem cynku prowadzi się w temperaturze 550–650°C (823–923 K). Wadą tego aktywatora jest zanieczyszczenie węgla aktywnego śladami soli cynku.

Proces aktywacji chemicznej charakteryzuje się współczynnikiem nasycenia — stosunkiem masy bezwodnego aktywatora do masy suchego materiału węglowego. Zwiększanie współczynnika nasycenia do wartości 1 prowadzi do rozwoju mikroporowatości węgla, dzięki czemu

wzrasta całkowita objętość porów. Przy wartościach współczynnika nasycenia wynoszącym 1—2 objętość mikroporów zmniejsza się i rozwijana jest mezo- i makroporowatość. Dla stopnia nasycenia powyżej 2 węgiel aktywny charakteryzuje się obecnością głównie dużych porów.

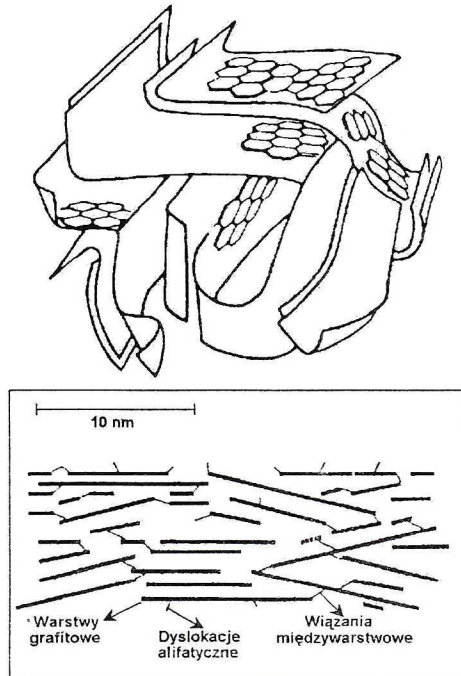
Węgiel aktywny wytwarzany metodą aktywacji chemicznej odznacza się większą jednorodnością budowy niż węgiel pochodzący z procesu aktywacji parowo-gazowej. Identyfikacja struktury porowatej węgla z aktywacji chemicznej zostaje zachowana w całej objętości ziarna. Oznacza to, że zewnętrzne i wewnętrzne obszary są jednego typu, a ziarno wykazuje jednorodność radialną właściwości w zakresie struktury porowatej, natury powierzchni oraz stopnia przereagowania substancji węglowej [3].

Na rysunku 1 przedstawiono schemat struktury porowatej węgla aktywnego, zgodnie z którym atomy węgla tworzą płaszczyzny zbudowane z pierścieni aromatycznych o pewnym stopniu uporządkowania tych płaszczyzn.

Węgłe aktywne charakteryzują się występowaniem polidispersyjnej struktury mikroporowatej, wyróżniającej się szeroką funkcją rozkładu objętości w zależności od ich liniowych wymiarów.

Według Dubinina [4] podział struktury porowatej jest następujący:

Makropory — dla których jako dolną granicę ich promieni efektywnych przyjmuje się wartość 100—200 nm. Objętości makroporów są zwykle w granicach 0,2—0,8 cm³/g, a maksima



Rys. 1. Schemat mikrostruktury węgla aktywnego [1]

Fig. 1. Microstructure of active carbon [1]

krzywych rozkładu objętości w funkcji promienia wypadają najczęściej w zakresie 500—2000 nm. Wielkości ich powierzchni właściwej nie przekraczają 0,5—2,0 m²/g. Spełniają głównie funkcję arterii transportowych.

Mezopory — promienie efektywne zawarte w przedziale od 1,5—1,6 nm do 100—200 nm. Ich zapełnianie adsorbentem przebiega zgodnie z mechanizmem kondensacji kapilarnej. Objętości mezoporów zawarte są zwykle w granicach 0,1—0,5 cm³/g, a powierzchnia właściwa w zakresie 20—100 m²/g. Maksimum krzywej rozkładu objętości w funkcji promienia wypada najczęściej w zakresie 4—20 nm. Mezopory, oprócz znaczącego udziału w adsorpcji, odgrywają także rolę głównych arterii transportowych dla adsorbentu.

Mikropory są porami o najmniejszych wielkościach porównywalnych z wielkościami adsorbowanych cząsteczek. Ich efektywne promienie są mniejsze od 1,5—1,6 nm, a objętości są na ogół zawarte w przedziale 0,2—0,6 cm³/g. Energia adsorpcji w mikroporach jest znacznie większa niż dla podobnych wielkości adsorpcji w mezoporach, co prowadzi do szczególnie dużego zwiększenia zdolności adsorpcyjnej w obszarze małych ciśnień równowagowych. W mikroporach adsorpcja biegnie zgodnie z mechanizmem objętościowego zapełniania.

Klasyfikacja wprowadzona przez IUPAC [5] dzieli pory przyjmując za wymiar liniowy ich szerokość [6]. Pory o szerokości do 0,4 nm nazywane są submikroporami, w zakresie 0,4—2 nm mikroporami. W przypadku porów 2—50 nm przyjęto nazwę mezopory, natomiast większe pory o szerokościach powyżej 50 nm określane są jako makropory.

Sposób wzajemnego połączenia trzech rozpatrywanych rodzajów porów jest jednym z czynników mającym szczególne znaczenie dla kinetyki adsorpcji. Istnieje na ten temat kilka różnych często całkowicie rozbieżnych hipotez. Według jednej z nich mezopory są odgałęzieniami makroporów, a mikropory — mezoporów, natomiast według innej każdy z trzech rodzajów ma bezpośrednie połączenie z powierzchnią ziaren węgla. Zagadnienia te nie są jednak nadal definitywnie rozstrzygnięte.

W tabeli 1 zestawiono jakościowe charakterystyki tekstury węgla aktywnych otrzymywanych różnymi metodami z różnych typów surowców. Jak widać, typ surowca jest jednym

TABELA 1

Charakterystyka tekstury węgla aktywnych otrzymywanych z różnych surowców

TABLE 1

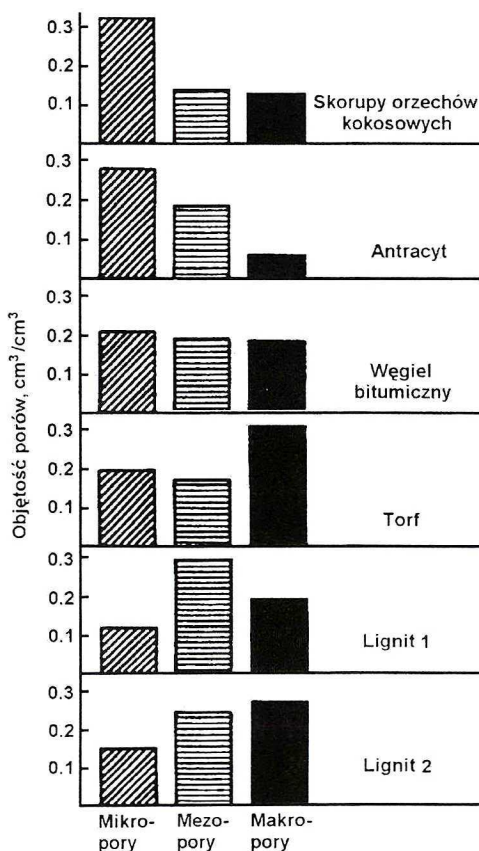
Characteristics of texture of active carbons from different precursors

Surowiec	Struktura porowata	Zastosowanie
Drewno miękkie i twarde, celuloza	Duża porowatość	Adsorpcja z fazy ciekłej
Skorupy orzechów	Duża objętość mikroporów	Adsorpcja par
Lignit	Mała porowatość	Uzdatnianie wody
Koks naftowy	Średnia porowatość	Uzdatnianie wody
Węgiel kamienny niskouwęglony	Średnia objętość mikroporów	Adsorpcja par
Węgiel kamienny średniouwęglony	Duża porowatość	Adsorpcja par i gazów
Węgiel kamienny wysokoowęglony	Duża porowatość	Adsorpcja par i gazów

z czynników warunkujących stopień rozwinięcia struktury porowatej i przydatność uzyskanego węgla aktywnego do konkretnych zastosowań.

Na rysunku 2 przedstawiono przykładowo udział poszczególnych typów porów w węglach aktywnych uzyskanych z różnych typów surowca wyjściowego.

Istotny wpływ na właściwości węgla aktywnego, który na skalę przemysłową używany jest w postaci granulowanej lub proszkowej, posiadają powierzchniowe grupy tlenowe. Większość aktywnych węgli posiada pewną ilość aktywnych kompleksów tlenowych, które pochodzą z różnych źródeł, tj. z materiału wyjściowego lub są chemisorbowane z powietrza podczas procesu aktywacji lub magazynowania po aktywacji. Powierzchniowe grupy tlenowe nadają polarną naturę węglom, tj. charakter hydrofilowy. Niespecyficzny charakter powierzchni węgli aktywnych uwydatnia się wtedy, gdy aktywacja prowadzona jest w wyższych temperaturach. Powierzchniowe grupy tlenowe mogą być usuwane przez wygrzewanie węgla w atmosferze obojętnej lub w próżni. Uwalnianie CO_2 obserwuje się w temperaturze poniżej 600°C (873 K),



Rys. 2. Rozkład objętości porów w węglach aktywnych otrzymanych z różnych typów surowca wyjściowego [1]

Fig. 2. Pore size distribution in active carbons obtained from different precursors [1]

a charakter kwasowy powierzchni związany jest ściśle z ilością wydzielonego CO_2 . Powyżej 600°C wydzielanie CO jest wynikiem rozkładu zasadowych grup funkcyjnych (m.in. chinonowe i eterowe) z powierzchni węgla [7].

Ilość substancji mineralnej, oznaczanej zwykle w postaci popiołu, znajdującej się w różnego rodzaju węglach aktywnych waha się w bardzo szerokim przedziale, głównie w zależności od rodzaju surowca. Węgłe otrzymane z tworzyw sztucznych lub sacharozy zawierają 1% popiołu, różnego rodzaju drewna 3—8%, a gdy surowcem są węgle kopalne ilość popiołu osiąga kilkanaście, a czasem powyżej 20%. Zawartość popiołu wzrasta zwykle wraz ze stopniem przereagowania substancji węglowej podczas procesu aktywacji, jest ona przy tym zwykle większa w zew- nętrznej części ziarna [3, 8].

Udział substancji mineralnej i jej skład chemiczny zależy również od sposobu przeprowadzenia aktywacji oraz rodzaju lepszca. Składa się ona głównie z SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O . Zdarza się także, że popiół zawiera ZnO , P_2O_5 w przypadku gdy węgiel otrzymywano drogą aktywacji chemicznej. Część składników substancji mineralnej jest nierozpuszczalna w wodzie i rozcieńczonych kwasach, np. Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 . Pozostałe rozpuszczają się łatwo w wymienionych rozpuszczalnikach. Przy zastosowaniu stężonych kwasów solnego i fluorowodorowego [9] udaje się obniżyć ilość substancji mineralnej w węglach aktywnych z 10—25% do 0,5—1,0% wag.

Obecność substancji mineralnej w węglu może wpływać na przebieg procesu aktywacji, który przyspieszają sole i tlenki metali. Katalityczne właściwości wykazują głównie tlenki i węglany metali alkalicznych, a także żelaza i miedzi [10]. Ich obecność może również katalizować inne reakcje heterogeniczne [11].

1.2. Węglowe sita cząsteczkowe

Węglowe sita cząsteczkowe (WSC) można zaliczyć do grupy materiałów amorficznych o dużej powierzchni właściwej i rozmiarach porów zbliżonych do krytycznych średnic małych cząsteczek. Otrzymuje się je przez pirolizę surowców naturalnych lub syntetycznych, takich jak: łuski orzechów kokosowych, paki, alkohol polifurfurylowy, poliakrylonitryl oraz węgle kopalne. Ich właściwości mogą być znacznie zróżnicowane, obejmując wielkość porów od 0,3—1,2 nm, ich objętość od 0,2—0,5 cm^3/g i powierzchnię właściwą od 300—1500 m^2/g . Właściwości poszczególnych sit cząsteczkowych zależne są od doboru surowca, warunków pirolizy oraz dodatków wpływających zwykle na strukturę porów, a zatem mogą być regulowane w sposób kontrolowany. Do szczególnych zalet węglowych sit cząsteczkowych należy zaliczyć hydrofobowość powierzchni, znaczną odporność w środowisku kwaśnym i zasadowym, trwałość struktury w podwyższonych temperaturach, łatwość regeneracji [12—15].

Wczesne zastosowania węglowych sit cząsteczkowych to procesy adsorpcji i rozdzielania mieszanin gazowych. Do łatwo realizowalnych procesów rozdzielania gazów, których krytyczne wymiary cząsteczek różnią się o mniej niż 0,02 nm, można zaliczyć rozdzielanie powietrza na tlen i azot. Taki rozdział, w przeciwieństwie do efektu sitowego wynikającego z różnic w rozmiarach cząsteczek, jest spowodowany czynnikami kinetycznymi i może być wynikiem oddziaływań w polu sił międzycząsteczkowych wewnątrz porów. Jüntgen [16] przypisuje znaczącą rolę dyfuzji i adsorpcji w sub-mikroporach (pory o średnicy mniejszej od

0,8 nm) w przypadku gdy średnice porów są tego samego rzędu co średnice rozdzielanych cząsteczek. Odmienność w oddziaływaniu cząsteczek gazów z adsorbentem wynika z różnic w jego strukturze porowatej. Jeżeli rozmiary porów są odpowiednio duże, wówczas wszystkie cząsteczki rozdzielanej mieszaniny gazowej szybko dyfundują do wnętrza porów, w których następuje adsorpcja. Rozdział jest możliwy dzięki różnicy w wielkości równowagowej adsorpcji, a jego selektywność można ocenić na podstawie izoterm adsorpcji (mechanizm rozdziału z wykorzystaniem efektu równowagowego).

W przypadku gdy rozmiary wejść do porów są rzędu wymiarów cząsteczek adsorbowanych substancji możliwość rozdziału wynika z różnic w szybkościach dyfuzji cząsteczek przez „zwężenia” porów — cząsteczki mniejsze adsorbują się szybciej niż większe (mechanizm rozdziału z wykorzystaniem efektu kinetycznego).

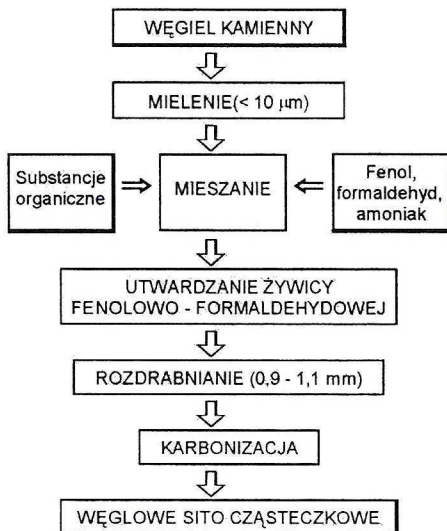
Wprowadzanie nowych technologii rozdzielania mieszanin gazowych stwarza konieczność opracowania metod otrzymywania sorbentów węglowych o właściwościach sitowo-molekularnych [17—18]. Wiąże się to zarówno z poszukiwaniem surowców do produkcji adsorbentów węglowych, jak i sposobów ich modyfikacji. Od czasu prac Emmetta [19] nad badaniem właściwości sitowo-molekularnych karbonizowanego Saranu (kopolimer 80—90% polichlorku winylidenu i różnych ilości polichlorku winylu i plastyfikatora), zaproponowano kilka metod otrzymywania MSC. Metody te można podzielić na 4 grupy:

1. Karbonizacja polimerów w kontrolowanych warunkach.
2. Osadzanie węgla pierwiastkowego w porach węgla aktywnych lub różnych typu karbonizatów na drodze karbonizacji smół lub żywic, co prowadzi do zmniejszenia wymiarów porów.
3. Kontrolowana aktywacja materiałów węglowych w wysokich temperaturach, prowadząca do zwiększenia wymiarów porów.
4. Osadzanie metodą chemiczną par substancji organicznych (np. benzen, toluen) wewnątrz porów karbonizowanych materiałów węglowych, prowadzące do redukcji rozmiarów porów.

Metody 2—4 mają na celu modyfikację porów materiałów węglowych wytworzonych w procesie karbonizacji. Ponieważ struktura porowata materiałów węglowych jest silnie zależna od materiału wyjściowego, wybór odpowiedniego surowca jest kluczowym czynnikiem w produkcji węglowych sit cząsteczkowych o pożądanej strukturze porów.

Poniżej omówiono reprezentatywne przykłady otrzymywania adsorbentów węglowych o właściwościach sitowo-molekularnych w oparciu o surowce pochodzące z węgla kopalnych względnie produktów ich przetwarzania.

Miura i współpracownicy [20—21] zaproponowali oryginalną metodę produkcji węglowych sit cząsteczkowych z węgla kamiennego. Ideą tej metody jest modyfikacja materiału wyjściowego przez dodanie do niego substancji organicznych. Prowadzi to w konsekwencji do zmiany rodzaju surowca, a kontrolowane warunki procesu karbonizacji umożliwiają uzyskanie produktu o żądanej strukturze porowatej poprzez dobór odpowiedniego modyfikatora i typu węgla, jak również kombinacje obu powyższych czynników. Jako modyfikatory dodawane do węgla kamiennego autorzy proponują żywice fenolowo-formaldehadowe, smołę węglową lub inne substancje organiczne (antracen, dihydroantracen, alkohol poliwinylowy, pak smołowy). Schemat otrzymywania węglowych sit cząsteczkowych według powyższej metody przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat otrzymywania węglowych sit cząsteczkowych z węgla kamiennego przez modyfikację związkami organicznymi

Fig. 3. Preparation of carbon molecular sieves by modification of hard coal with organic compounds

Węgiel rozdrobniony do średnicy mniejszej niż 10 μm mieszano ze smołą, fenolem i formaldehydem w temperaturze 368 K w obecności katalizatora — wody amoniakalnej. Mieszanina była termostатовana w tej temperaturze przez 5 godzin w celu zapewnienia całkowitej polimeryzacji fenolu do żywicy fenolowo-formaldehydowej. Próbki aglomeratów kruszono na ziarna o średnicy 0,9—1,1 mm i ogrzewano w atmosferze azotu z prędkością 10 K/min do temperatury końcowej 673—1273 K, w której były utrzymywane przez określony czas (5—60 minut). Przez zmiany temperatury karbonizacji, doboru różnych ilości węgla, smoły, fenolu i formaldehydu oraz czasu przebywania próbki w końcowej temperaturze karbonizacji uzyskiwano w sposób kontrolowany sита cząsteczkowe o średnicach porów w zakresie 0,37—0,43 nm. Stwierdzono, że żywica fenolowo-formaldehydowa modyfikuje węgiel, lecz produkt jest zbyt kruchy, by mógł być używany do celów praktycznych, natomiast dodatek smoły powoduje poprawę własności sitowo-molekularnych węgla. Ze wzrostem zawartości smoły do około 40% wagowych próbki wymiary porów zmniejszają się o wielkość równą dziesiątym częściom nanometra, jednocześnie ulegają poprawie fizyczne właściwości materiału.

Wykazano przydatność jednej z próbek do otrzymywania z powietrza azotu o wysokiej czystości. Otrzymane tą metodą sита molekularne przewyższają znacznie stosowane dotychczas zeolity pod względem zdolności rozdzielania prostych węglowodorów. W pracy [21] podano przykłady rozdziału n-butanu i izo-butanu oraz propenu i propanu przez zeolity i WSC otrzymane wyżej opisaną metodą. Porównanie efektów rozdziału wypada zdecydowanie na korzyść materiałów węglowych.

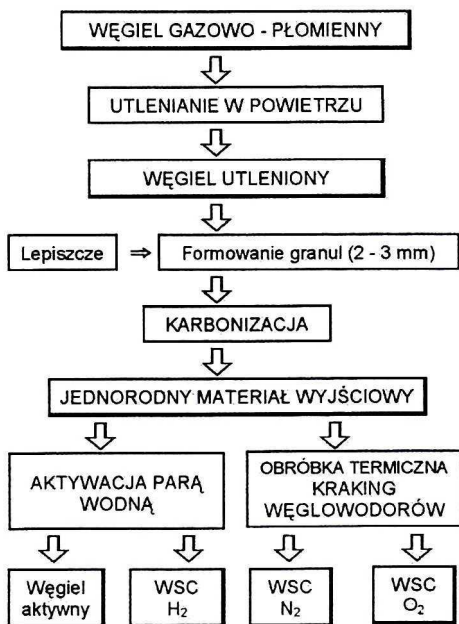
Autorzy wielu prac wykazali, że struktura mikroporowata węgla kamiennych [22—26], węgla aktywnych [27—28] i węgla na bazie polimerów [29—31] może ulegać zmianom pod

wplywem wysokiej temperatury. Ze wzrostem temperatury wygrzewania do około 1273 K struktura mikroporowata tych adsorbentów zmienia się, co uwidacznia się wzrostem objętości porów. W wyższych temperaturach objętość porów maleje na skutek spiekania materiału.

Verma i współpracownicy [32] badali zmiany właściwości sitowo-molekularnych różnych węgla aktywnych pod wpływem wysokiej temperatury i wpływ wygrzewania na strukturę porowatą i szybkość dyfuzji (efektywność rozdzielu) cząsteczek O_2 i Ar. Przedmiotem badań były węgle aktywne wąsko- i szerokoporowate oraz węgiel z alkoholu polifurfurylowego otrzymany według Walkera [33]. Węgle poddawano działaniu temperatury do 1327 K pod ciśnieniem 10^{-4} Pa w atmosferze gazu obojętnego i/lub reaktywnego (O_2 , H_2). W tych warunkach zmienia się rozkład wymiarów porów i dzięki temu można tak dobrać parametry procesu, aby zmaksymalizować ilość porów o średnicy pomiędzy 0,28—0,38 nm, gdyż materiały o takim właśnie rozkładzie mikroporów są przydatne do procesu selektywnego rozdzielu tlenu i argonu. Autorzy stwierdzili, że najlepsze sita molekularne otrzymuje się z węgla wąskoporowatego przy temperaturze karbonizacji 973 K i czasie wygrzewania nie przekraczającym 30 minut.

Jüntgen i współpracownicy [16] zaproponowali metodę produkcji WSC z gazowo-płomiennego węgla kamiennego, której schemat przedstawiono na rysunku 4. Tą metodą otrzymuje się dwa typy węglowych sit molekularnych znajdujące zastosowanie w procesach rozdzielu azotu i tlenu oraz w procesach oczyszczania i wydzielania wodoru z mieszanin gazowych.

Podobny sposób opisali Vyas i współpracownicy [34], którzy uzyskiwali węglowe sita cząsteczkowe z bitumicznego węgla kamiennego jako surowca wyjściowego. Po procesie



Rys. 4. Schemat produkcji węglowych sit cząsteczkowych (WSC) według Jüntgena i wsp. [16]

Fig. 4. Preparation of carbon molecular sieves according to Jüntgen et al. [16]

kruszenia, mielenia i formowania granul z lepiszczem smołowym próbki karbonizowano w 1073 K w atmosferze azotu przez 60 minut. W wyniku krakingu benzenu w 1073 K otrzymywano węglowe sita cząsteczkowe wykazujące dobry efekt kinetycznego rozdziału mieszanin CO_2/CH_4 i O_2/N_2 .

Watanabe i współpracownicy [35] jako surowców do produkcji WSC z niskojakościowych materiałów węglowych użyli kory bukowej, węgla kamiennego i paku mezofazowego. Każdy z surowców poddawano karbonizacji w atmosferze azotu przy ogrzewaniu z szybkością 3 K/min do maksymalnej temperatury 973 K. Karbonizaty modyfikowano przez poddanie ich działaniu wodnego roztworu żywicy fenolowej w ciągu 1—12 godzin w temperaturze 383 K, a następnie również karbonizowano w tych samych warunkach co surowiec.

Jak stwierdzono, objętość porów i powierzchnia właściwa próbek nasycanych żywicą maleją w stosunku do ich wartości dla próbek karbonizatów. Rozmiary porów maleją, gdy rośnie stężenie żywicy i czas przebywania karbonizowanego materiału w kąpeli żywicznej, przy czym tendencja ta jest bardziej widoczna w przypadku kory bukowej, mniej dla pozostałych surowców. Autorzy stwierdzają, że metoda ta jest odpowiednia dla preparatyki MSC z materiałów charakteryzujących się niskim stopniem uwęglenia.

Przytoczone przykłady świadczą o dużym zainteresowaniu problematyką otrzymywania węglowych sit cząsteczkowych i uzasadniają celowość podejmowania badań nad opracowaniem nowych metod preparatyki, doбором surowców, metodami charakteryzowania i zastosowania tej grupy sorbentów węglowych [36].

1.3. Aktywowane włókna węglowe

Aktywowane włókna węglowe są stosunkowo nowym włóknistym adsorbentem otrzymywanym, podobnie jak węgle aktywne i węglowe sita molekularne, poprzez karbonizację i aktywację zwykle makromolekularnych prekursorów w postaci włókien naturalnych, syntetycznych oraz pozostałości naftowych i węglowych. Do najczęściej wykorzystywanych surowców do wytwarzania aktywowanych włókien węglowych należą: włókna wiskozowe i celulozowe, żywice fenolowe i poliakrylowe oraz pak naftowy, a ostatnio pak mezofazowy ze smoły węglowej [37—40].

W procesie karbonizacji najczęściej prowadzonej w atmosferze gazu obojętnego otrzymywane są nieporowate włókna węglowe, które charakteryzują się wysoką wytrzymałością mechaniczną oraz elastycznością. Struktura porowata włókien węglowych rozwijana jest podczas aktywacji poprzez częściową gazyfikację przy użyciu pary wodnej lub dwutlenku węgla, a na jej wielkość wpływa wiele czynników, m.in. stopień przereagowania i warunki procesu aktywacji oraz karbonizacji. Pomimo że porowatość aktywowanych włókien węglowych zależy głównie od czynnika aktywującego i warunków prowadzenia procesu, natura surowca wyjściowego również wpływa na własności produktu finalnego.

Aktywowane włókna węglowe są mikroporowatymi adsorbentami węglowymi o wąskim rozkładzie mikroporów najczęściej szczelinowych oraz o nieznacznie rozwiniętej strukturze mezoporowatej. Te cechy są przyczyną wysokiej zdolności adsorpcyjnej włókien węglowych, często występującymi własnościami sitowo-molekularnymi, przez co stają się one doskonałym adsorbentem, katalizatorem czy wreszcie nośnikiem katalizatorów [41]. Do najważniejszych

zalet aktywowanych włókien węglowych w porównaniu z granulowanymi węglami aktywnymi należą: mały wymiar włókien, który minimalizuje opory dyfuzyjne i pozwala na szybką adsorpcję i desorpcję, niskie opory przepływu, które są szczególnie korzystne przy filtracji gazu z dużymi szybkościami przepływu, czy wreszcie utrzymująca się częściowo wysoka wytrzymałość mechaniczna pochodząca od nieporowatych włókien węglowych.

Aktywowane włókna węglowe znajdują zastosowanie w filtrach powietrza, maskach przeciwgazowych, klimatyzatorach powietrza, w urządzeniach do uzdatniania wody oraz do wytworzenia odzieży ochronnej [42]. Za ich pomocą odzyskuje się rozpuszczalniki organiczne ze strumieni gazowych, wydziela ozon, dezodoryzuje powietrze, usuwa cyjanowodor, dwutlenek siarki, amoniak, tlenki azotu, fluoro- i chlorowcopochodne oraz oczyszcza wodę pitną z zanieczyszczeń. Włókna mogą być nośnikiem katalizatorów (platyny, palladu, rutenu i rodu) osadzonych w postaci metalicznej lub jako związki chemiczne tychże metali [43]. Specjalnie preparowane aktywowane włókna węglowe wykazują własności antybakteryjne w procesach uzdatniania wody [44] oraz katalityczne w procesach utleniającego odzyskiwania dwutlenku siarki i tlenku azotu [45].

Większość włóknistych adsorbentów węglowych ma włókna o wymiarach 7–15 μm , które są równie małe jak cząstki proszkowego węgla aktywnego. Aktywowane włókna węglowe dostarczane są w formie włóknistych mat tkaninowych i ciętych włókien różnych wymiarów. Dostępne są również włókna aktywowane w postaci tkanin i arkuszy [46].

2. Kierunki badań nad adsorbentami węglowymi i przykłady nowych technologii adsorpcyjnych

Wykorzystanie adsorbentów (karbonizowanego drewna, węgla drzewnego) znane jest od starożytności. W Egipcie około 1500 r. p.n.e. stosowano je do celów medycznych, podobnie w starożytnych Indiach używano ich do oczyszczania wody pitnej. Węgiel aktywny jako produkt handlowy zaoferowano na początku XX wieku zastępując nim węgiel kostny w procesie

TABELA 2

Stopień wykorzystania węgla aktywnego w różnych zastosowaniach

TABLE 2

Use of active carbon in different applications

Zastosowanie	%	Rodzaj węgla aktywnego
Przemysł spożywczy (np. odbarwianie cukru, oczyszczanie olejów i tłuszczów)	34	pylisty
Uzdatnianie wód (głównie wody pitnej)	23	pylisty, granulowany
Oczyszczanie gazów przemysłowych (np. odzyskiwanie rozpuszczalników organicznych i benzyny)	19	granulowany
Medycyna, przemysł farmaceutyczny	5	pylisty
Inne	19	pylisty, granulowany

rafinacji cukru. Dalszy rozwój związany jest z zastosowaniem węgla aktywnego w maskach przeciwgazowych, a w okresie po drugiej wojnie światowej w procesach oczyszczania i rozdzielania mieszanin gazowych i ciekłych [47].

W tabeli 2 podano strukturę wykorzystania węgla aktywnego (procentowy udział całkowitej produkcji), zaś w tabeli 3 przytoczono aktualne kierunki prac badawczych w zakresie produkcji, badania właściwości i zastosowań adsorbentów węglowych.

TABELA 3

Kierunki badań nad adsorbentami węglowymi

TABLE 3

Main objects of research and development for carbonaceous adsorbents

Wytwarzanie	<ul style="list-style-type: none"> — dobór nowych typów surowców: antracyty, smoły i paki węglowe, polimery — wprowadzanie nowych typów adsorbentów: sferyczne węgle aktywne, impregnowane polimerami węgle aktywne, węglowe sita cząsteczkowe, aktywowane włókna węglowe, membrany z węgla aktywnego
Badania	<ul style="list-style-type: none"> — doskonalenie metod opisu struktury mikroporowatej — badania kinetyki adsorpcji i desorpcji par i gazów — modelowanie procesów adsorpcyjnych
Zastosowania	<ul style="list-style-type: none"> — nowe procesy oczyszczania powietrza i wód — nowe techniki rozdzielania mieszanin gazowych — adsorpcyjne magazynowanie paliw gazowych — adsorbenty węglowe w układach magazynowania energii cieplnej — nowe metody regeneracji adsorbentów węglowych

W kolejnym rozdziale przedstawiono klasyczne i nowe technologie adsorpcyjne z wykorzystaniem omówionych wcześniej rodzajów adsorbentów węglowych.

2.1. Odzyskiwanie rozpuszczalników organicznych metodą adsorpcyjną

Rozpuszczalniki organiczne stosuje się w wielu gałęziach przemysłu chemicznego. Zużywane są one (benzyny, benzen, toluen, ksyleny, aceton, niższe alkohole i n-alkany, chlorowcopochodne węglowodorów, dwusiarczek węgla) w rozmaitych procesach technologicznych. Nieodłączną operacją towarzyszącą tym procesom jest odparowanie rozpuszczalnika, którego pary uchodzą wraz z powietrzem zazwyczaj w dużym rozcieńczeniu.

Najlepszą współcześnie metodą odzyskiwania rozpuszczalników jest adsorpcja na węglu aktywnym [48—49]. Metoda jest szczególnie odpowiednia w przypadku mieszanin charakteryzujących się niskim stężeniem rozpuszczalnika. Koszty operacji zależą od rodzaju rozpuszczalnika, warunków prowadzenia procesu, rozmiarów i konstrukcji aparatury oraz stopnia odzysku [50—51].

Znane i stosowane są różne rozwiązania konstrukcyjne umożliwiające realizację procesu w sposób periodyczny (adsorbery z nieruchomym złożem adsorbentu) lub ciągły (adsorbery z ruchomym lub fluidalnym złożem adsorbentu).

2.1.1. Adsorpcja w nieruchomym złożu adsorbentu

Największe znaczenie posiada sposób periodyczny w nieruchomym złożu adsorbentu w tzw. wariacie czterostopowym. Cykl adsorpcyjny składa się z czterech faz: nasywanie adsorbentu pochłanianą parą, desorpcja zaadsorbowanego składnika, suszenie adsorbentu, chłodzenie adsorbentu.

W tym procesie powietrze zawierające pary rozpuszczalników przetłacza się z miejsca emisji przez adsorber z węglem aktywnym. Po pojawieniu się śladów rozpuszczalnika za warstwą węgla aktywnego przetłacza się strumień gazowy do następnego adsorbera, a nasycony węgiel poddaje desorpcji parą wodną, suszeniu i chłodzeniu. Rozpuszczalnik odzyskuje się w postaci kondensatu i poddaje dalszej przeróbce. Po zakończeniu chłodzenia adsorber gotowy jest do następnego cyklu adsorpcyjnego. Wybór metody pracy w każdym przypadku zależy od warunków prowadzenia procesu, wskaźników ekonomicznych i charakteru układu adsorbent–adsorbowany składnik.

Dla zilustrowania skuteczności metody adsorpcyjnej w tabeli 4 podano przykładowo parametry pracy instalacji do odzyskiwania alkoholu etylowego z mieszaniny powietrznej.

Odzyskiwanie rozpuszczalników w procesie adsorpcyjnym jest uzasadnione ekonomicznie. W dobrze zaprojektowanym aparacie koszt odzyskiwania nie przekracza 5–20% ceny rozpuszczalnika. Metoda jest szczególnie odpowiednia dla stężeń par rozpuszczalników 1–20 g/m³

TABELA 4

Parametry techniczne instalacji do odzyskiwania etanolu z mieszaniny powietrznej

TABLE 4

Technical parameters for ethanol recovery from mixture with air

Stężenie adsorbowanego składnika [g/m ³]	2,5–30
Temperatura adsorpcji [°C]	15–30
Średnica adsorbera [m]	3
Wysokość warstwy węgla aktywnego[m]	1,5
Czas adsorpcji [h]	10–11
Ciśnienie pary desorbującej [atm]	2
Temperatura desorpcji [°C]	100–110
Zużycie pary na desorpcję [kg/kg etanolu]	6–7
Temperatura gazu suszącego [°C]	110–120
Czas suszenia [h]	4
Czas chłodzenia [h]	2

i korzystna dla urządzeń odzyskujących 8—15 kg rozpuszczalnika/godz. Koszty operacji w dużym stopniu zależą od rodzaju rozpuszczalnika, warunków prowadzenia procesu, rozmiarów i konstrukcji aparatury oraz stopnia odzysku. Jak się ocenia, czas zwrotu nakładów inwestycyjnych nie przekracza 1—2 lat.

TABELA 5

Zużycie mediów w procesie odzyskiwania rozpuszczalników organicznych

TABLE 5

Consumptions of power, electricity and water in solvents recovery process

Para wodna [t]	3—4
Energia elektryczna [kW·h]	50—250
Woda [m ³]	40—60
Węgiel aktywny [kg]	0,5—1,0

W tabeli 5 podano przykładowo zużycie energii i materiałów na 1 t odzyskiwanego rozpuszczalnika.

Z przytoczonych danych wynika, że koszty odzysku rozpuszczalników są niższe od ich wartości, co sprawia, że rekuperacja rozpuszczalników jest jak dotąd faktycznie jedynym procesem ochrony atmosfery, który jest bezpośrednio opłacalny.

Interesującym przykładem wykorzystania węgla aktywnego do adsorpcji par węglowodorów jest układ pochłaniania benzyny w samochodowych zbiornikach paliwa [52].

Gdy silnik nie pracuje, pary benzyny dyfundują przez przewód do filtra wypełnionego granulowanym węglem aktywnym, gdzie adsorbują się. Podczas pracy silnika do warstwy węgla aktywnego zasysane jest świeże powietrze desorbujące benzynę, która jest następnie spalana w silniku. Takie stosunkowo proste rozwiązanie pozwala na ograniczenie emisji par węglowodorów do atmosfery.

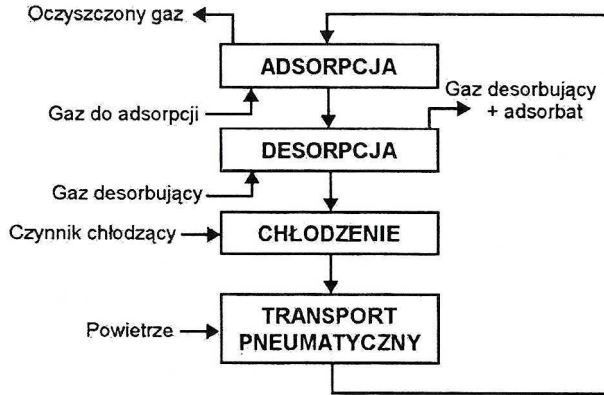
Podobne rozwiązania w większej skali umożliwiają zmniejszenie strat będących wynikiem parowania produktów naftowych podczas transportu, magazynowania i dystrybucji paliw płynnych.

2.1.2. Odzyskiwanie rozpuszczalników w procesach ciągłych

Specyficzne własności przerabianych strumieni gazowych — duże objętościowe przepływy gazu przy niskich stężeniach adsorbowanych substancji — czynią bardziej uzasadnionym stosowanie aparatów o działaniu ciągłym. W ostatnim okresie obserwuje się przechodzenie od klasycznych urządzeń z nieruchomą warstwą adsorbentu o pracy periodycznej do urządzeń z ruchomymi i fluidalnymi warstwami. Adsorpcja w warstwie fluidalnej przebiega znacznie intensywniej, co przyczynia się do budowy bardziej zwartej aparatury oraz możliwości prowadzenia procesu w sposób ciągły [53]. Prowadzenie procesu w sposób ciągły, niezależnie od przyjętego schematu technologicznego, stawia nowe wymagania w stosunku do adsorbentów węglowych. Jednymi z ważniejszych są dostatecznie duża wytrzymałość mechaniczna oraz odporność na ścieranie adsorbentu. Adsorbent węglowy stosowany w ciągłym procesie adsorpcyjnym winien wykazywać taką wytrzymałość, która nie powodowałaby jego nadmiernego zużycia oraz erozji aparatury [54].

W latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku w ówczesnym Instytucie Energochemii Węgla i Fizykochemii Sorbentów Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie opracowano metodę prowadzenia procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego w sposób ciągły, w zastosowaniu do odzys-

kiwania rozpuszczalników organicznych na węglach aktywnych. Metoda umożliwiała przerób dużych objętości gazów o niskim stężeniu rozpuszczalnika i odzyskiwania go ze stężonego strumienia gazu desorbującego [55]. Schemat blokowy procesu przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat blokowy ciągłego procesu adsorpcyjnego odzyskiwania rozpuszczalników

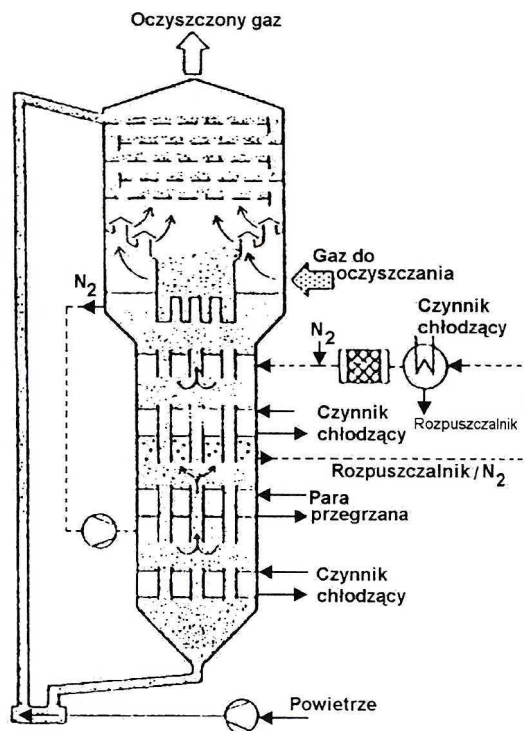
Fig. 5. Schematic diagram of continuous adsorption process of organic solvents recovery

Instalacja odzysku rozpuszczalników pracująca według tej metody posiada tę zaletę, iż proces prowadzi się w sposób ciągły w zamkniętym cyklu: adsorpcja–desorpcja–chłodzenie adsorbentu–transport pneumatyczny. Adsorber pracujący w warstwie fluidalnej o przeciwpłdowym przepływie faz pozwala na przerób dużych strumieni gazowych o niskim stężeniu adsorbowanego składnika. Desorber oraz wymiennik ciepła, również pracujące w przeciwpłdnie, pozwalają z jednej strony na otrzymywanie stężonego desorbowanego składnika w gazie obojętnym, z drugiej zaś na takie ochłodzenie adsorbentu, aby bezpośrednio po operacji chłodzenia mógł być zawracany przy użyciu transportu pneumatycznego do adsorbera.

Powyższy proces został zrealizowany i przebadany w skali wielkolaboratoryjnej dla kilku typów węgla aktywnych otrzymywanych z węgla kamiennego, torfu, pestek owoców. Stwierdzono, że najniższą odporność na ścieranie wykazują handlowe węgle aktywne o wysokiej zawartości substancji mineralnej wytwarzane z węgla kamiennego, natomiast najwyższą — adsorbenty z pestek owoców. Niezależnie od rodzaju surowca używanego do produkcji węgla aktywnego, wysoka podatność na ścieranie i straty węgla aktywnego były zasadniczą przeszkodą w przemysłowym wdrożeniu procesu.

Trudności związane z doбором adsorbentu do pracy w ruchomym i fluidalnym złożu adsorbentu w latach osiemdziesiątych przezwyciężyła firma LURGI, opracowując niemal analogiczny z opisanym powyżej proces o nazwie KONTISORBON® [56]. W procesie zastosowano sferyczny, odporny na ścieranie węgiel aktywny o średnicy ziarna 0,7 mm i powierzchni właściwej 1200 m²/g. Powierzchnia zewnętrzna kulistych cząstek węgla jest na tyle twarda, że nie obserwuje się ich zużycia i emisji pyłu węglowego do oczyszczonego gazu.

Schemat procesu przedstawiono na rysunku 6. Stwierdzono, że proces jest szczególnie efektywny w zastosowaniu do odzyskiwania rozpuszczalników organicznych, takich jak: alko-



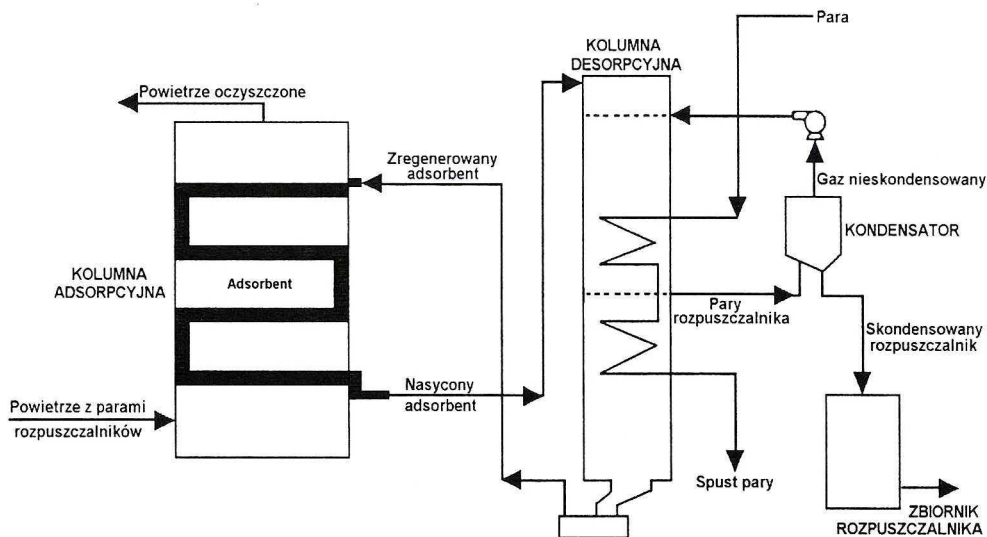
Rys. 6. Schemat procesu KONTISORBON[®] [56]

Fig. 6. Flowsheet for of KONTISORBON[®] process [56]

hole, ketony, estry, węglowodory aromatyczne i chloroalkany. Jedną z jego zalet jest zastosowanie jako czynnika desorbującego azotu krążącego w zamkniętym obiegu. Inne to możliwość wykorzystania procesu do odzyskiwania substancji rozpuszczalnych w wodzie, łatwopalnych i nietrwałych termicznie.

Innym przykładem ciągłego procesu adsorpcyjnego jest POLYAD [57], proces (rozwinięty przez szwedzką firmę Chematur Engineering AB) przedstawiony na rysunku 7. Stosuje się w nim porowate polimerowe kulki w układzie warstwy fluidalnej do adsorpcji lotnych związków organicznych z mieszanin powietrznych. Lotne związki organiczne są następnie desorbowane z adsorbentu w instalacji termicznej desorpcji i mogą być albo odzyskiwane, albo spalane. W procesie stosuje się adsorbent o dużej wytrzymałości mechanicznej (Bonopore 1120 styren/dwuwinilobenzen o średnicy 0,5 mm, średnim promieniu porów 8,0 nm i powierzchni właściwej 800 m²/g).

Jednostka adsorpcyjna składa się z jednej lub więcej warstw fluidalnych. Nasycone rozpuszczalnikiem powietrze wchodzi pod dno fluidyzującej warstwy. Rozpuszczalnik jest adsorbowany na adsorbencie w czasie gdy strumień przepływa ku górze. Adsorbent nasycony rozpuszczalnikiem przepływa z dołu kolumny adsorpcyjnej poprzez układ desorpcyjny, gdzie jest regenerowany, i następnie powraca na szczyt kolumny adsorpcyjnej. W ten sposób realizowany jest ciągły przepływ adsorbentu.



Rys. 7. Schemat procesu POLYAD [57]

Fig. 7. Flowsheet for POLYAD process [57]

Do procesu regeneracji, nasycony adsorbent jest transportowany pneumatycznie na szczyt desorbera. W miarę jak adsorbent przesuwa się (opada) w desorberze jest on ogrzewany do temperatury, w której rozpuszczalnik uwalniany jest z polimeru. Ciepło jest dostarczone przez parę przepływającą przez wymiennik ciepła wewnątrz desorbera. Uwolniony rozpuszczalnik jest odprowadzony z desorpcyjnej kolumny do kondensatora (wykraplacza). Wykroplony rozpuszczalnik zbiera się w zbiorniku magazynowym, podczas gdy niekondensowany gaz zasila na powrót kolumnę desorpcyjną. Zregenerowany adsorbent jest pneumatycznie przenoszony na szczyt adsorbera zamykając cykl.

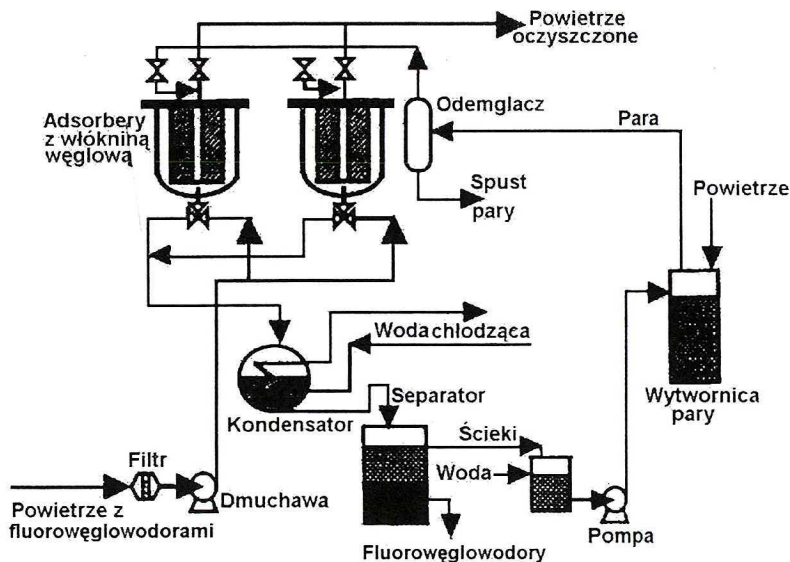
Układy POLYAD mogą być stosowane do oczyszczania powietrza zawierającego węglowodory aromatyczne, alkany, alkohole, aldehydy, ketony i niektóre chlorowane związki, a zalecane są dla stężeń rozpuszczalnika pomiędzy 0,1 a 10 g/m³. Nie są zalecane dla rozpuszczalników o niskiej temperaturze wrzenia (poniżej 30°C) lub rozpuszczalników polarnych, jak metanol bądź chlorek metylu. Efektywność oczyszczania strumieni gazowych sięga ponad 90%, większość układów projektowana jest do odzyskiwania pomiędzy 90 a 95% wchodzącego rozpuszczalnika, ponieważ okazuje się, że koszt osiągnięcia efektywności przewyższającej 95% jest nieproporcjonalnie wysoki.

2.1.3. Procesy odzyskiwania rozpuszczalników z zastosowaniem aktywowanych włókien węglowych

Aktywne włókna węglowe dzięki swej strukturze porowatej pozwalają na znaczne zwiększenie szybkości wewnątrzcząsteczkowej dyfuzji w porównaniu z adsorbentami granulowanymi. Ma to szczególne znaczenie dla zmniejszenia wymiarów aparatury adsorpcyjnej.

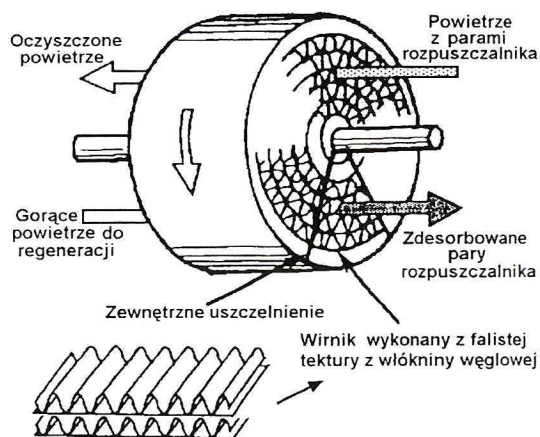
Poniżej przedstawiono przykłady zastosowania włókien węglowych w aparaturze do odzyskiwania fluorowanych węglodorów oraz rozpuszczalników organicznych [42, 58].

W pierwszej z nich wykorzystywano aktywowane włókny otrzymywane z paków węglowych w postaci płyt filcowych o powierzchni właściwej rzędu 1000—2000 m²/g. Rysunek 8



Rys. 8. Proces odzyskiwania fluorowęglodorów z zastosowaniem aktywowanych włókien węglowych [42]

Fig. 8. Recovery of fluorohydrocarbons with activated carbon fibre [42]



Rys. 9. Schemat adsorbiera o pracy ciągłej z wirnikiem wypełnionym aktywowaną włókniną węglową [42]

Fig. 9. Schematic diagram of rotating wheel adsorption system with activated carbon fibre [42]

przedstawia małą jednostkę do odzyskiwania fluorowęglowodorów z powietrza, pracującą w układzie analogicznym jak adsorbent z nieruchomym złożem węgla aktywnego. Instalacja może być skojarzona z okresowymi procesami usuwania rozpuszczalników, jak np. czyszczenie chemiczne.

Na kolejnym rysunku (rys. 9) przedstawiono obrotowy adsorbent wypełniony tekturą z aktywnej włókniny węglowej, pracujący w sposób ciągły w cyklu adsorpcja–regeneracja adsorbentu [42].

Prace poznawcze i aplikacyjne nad metodami otrzymywania, badania struktury oraz zastosowaniem włókien węglowych wydają się obecnie jednym z bardziej atrakcyjnych kierunków rozwoju technologii adsorpcyjnej.

2.2. Metody adsorpcyjne w usuwaniu śladowych ilości substancji z powietrza

2.2.1. Dezodoryzacja powietrza atmosferycznego

Ochrona powietrza atmosferycznego stanowi jedno z najbardziej istotnych zagadnień w całościach ochrony środowiska naturalnego. Nie jest chyba przesadą stwierdzenie, że żyjemy w czasach, gdy czyste powietrze przestało istnieć, a otaczająca nas atmosfera zawiera składniki naruszające równowagę biologiczną między człowiekiem a środowiskiem. Zanieczyszczenia zmieniające naturalny skład powietrza mogą powodować przykre i szkodliwe efekty. Przykre zapachy różnego pochodzenia stanowią specyficzny rodzaj zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego występując w ilościach śladowych wyczuwalnych węchem. Przyczyną ich uciążliwości jest niezwykła wrażliwość zmysłu powonienia człowieka, który w wielu przypadkach odbiera wrażenia zapachowe przy stężeniu wynoszącym nawet pojedyncze części na miliard (ppb) [8]. Nieprzyjemne zapachy pochodzą od dziesiątków czy nawet setek różnych substancji tak organicznych, jak i nieorganicznych. I tak przykładowo w gazach pochodzących z utylizacji odpadów komunalnych zidentyfikowano ponad 30 substancji zapachowych, w gazach odpadowych przemysłu tłuszczowego ponad 300 składników. Znany jest pogląd, że ilość substancji zapachowych w niektórych gałęziach przemysłu może dochodzić do tysiąca, przy czym każdy ze składników dopełnia lub nasila efekt pochodzący od pozostałych.

W zakresie filtracji powietrza połączonej z dezodoryzacją znaczenie mają zasadniczo dwie grupy związków: składniki przemysłowych gazów odlotowych oraz substancje szkodliwe powstające wskutek działalności i przyzwyczajęń (źródłami takich zanieczyszczeń są zapachy nikotyny i smoły z dymu tytoniowego, kosmetyki, środki żywnościowe, alkohole, bielizna, pot, środki farmaceutyczne, rozpuszczalniki, przyprawy do potraw itp.).

Rozwiązanie problemu usuwania substancji zapachowych komplikuje także fakt, że występują one najczęściej w niskich stężeniach, znacznie niższych niż stężenia uznane za niebezpieczne pod względem toksyczności.

Metody usuwania nieprzyjemnych zapachów można podzielić na:

— metody absorpcyjne (w tym absorpcja z reakcją chemiczną lub w kombinacji z biodegradacją);

— ozonizacja oparta na procesie tlenowego rozkładu substancji zapachowych np. w świetle UV. W zależności od stopnia zanieczyszczenia stężenie ozonu waha się od 0,02 do 0,8 mg/m³. Ozon działa także jako czynnik sterylizujący. Ponieważ nawet przy niskich stężeniach ozon atakuje błony śluzowe, ta metoda dezodoryzacji polecana jest tylko dla miejsc nie zajmowanych stale przez ludzi, np. magazyny żywności;

— maskowanie zapachów przez dodatek silniej pachnących substancji (p-dwuchlorobenzen, perfumy z igieł sosnowych, gorzkie migdały). Metody te likwidują oczywiście tylko wrażenie zapachu, nie usuwają zaś samej substancji ani efektów jej działania;

— termiczne i termokatalityczne spalanie;

— metody adsorpcyjne.

W tabeli 6 zestawiono reprezentatywne przykłady zastosowania adsorbentów węglowych do usuwania szkodliwych zapachów z mieszanin powietrznych.

TABELA 6

Zastosowanie adsorbentów węglowych w dezodoryzacji

TABLE 6

Application of carbonaceous adsorbents in deodorization process

Przykład zastosowania	Rodzaj zanieczyszczenia
Przemysł farmaceutyczny	Siarkowódór, aldehydy, kwas masłowy, nikotyna, nitrobenzen, pirydyna, fenol, kamfora, benzaldehyd
Zakłady gospodarki komunalnej	Amoniak, aminy, siarkowódór
Hale produkcyjne	Dwutlenek siarki, śladowe ilości substancji organicznych i nieorganicznych
Pomieszczenia gospodarcze	Kwas palmitynowy, kwas stearynowy, kwas waleryanowy, kwas kaprylowy, akroleina
Reaktory atomowe	Jodek metylu
Prażalnie kawy	Dwuacetyl, alkohol furfurylowy

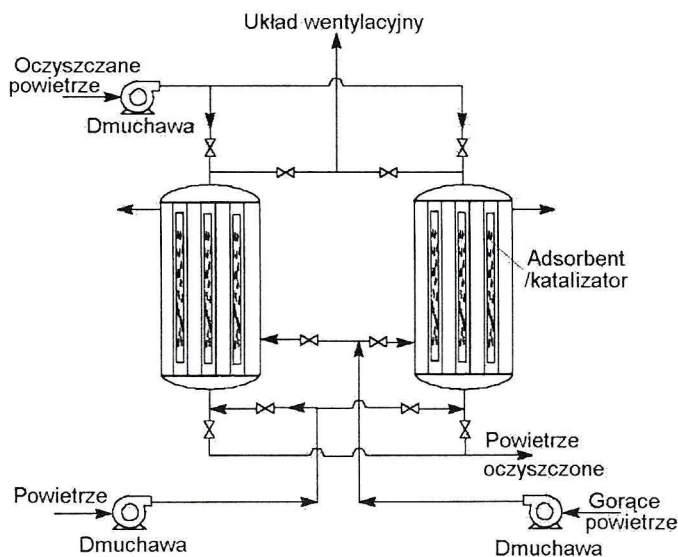
W procesie filtracji powietrza z równoczesną jego dezodoryzacją stosuje się różnego rodzaju rozwiązania filtrów: filtry z granulowanym węglem aktywnym, masy filtracyjne z naniesionym węglem aktywnym, aktywowane włókna węglowe. Efektywny czas trwałości filtra zależy od warunków stosowania, temperatury i wilgotności powietrza, a przede wszystkim od ilości i charakteru usuwanych zanieczyszczeń.

2.2.2. Adsorpcyjno-katalityczny proces oczyszczania powietrza

Wymogi ochrony środowiska naturalnego powodują poszukiwanie nowych sposobów usuwania lotnych substancji organicznych (głównie węglowodorów) z powietrza atmosferycznego. Odzyskiwanie węglowodorów jest praktycznie niemożliwe, jeśli występują one w ilościach śladowych. Najczęściej stosuje się ich utlenianie do dwutlenku węgla i pary wodnej przez

termiczne lub katalityczne spalanie. Obie metody wymagają znacznych ilości energii na ogrzanie do temperatury spalania dużych ilości powietrza zawierającego śladowe ilości węglowodorów.

Zaproponowany przez Air Products & Chemicals (USA) proces [59] pozwala na obniżenie zużycia energii przy oczyszczaniu powietrza. Na rysunku 10 przedstawiono schemat blokowy procesu realizowanego w układzie 2 adsorberów wypełnionych mieszaniną adsorbentu selektywnie usuwającego węglowodory z powietrza oraz katalizatora utleniania. Katalizator może być również naniesiony na adsorbent. Wypełnienie adsorberów dzięki zastosowaniu reaktorów płaszczowo-rurowych może być ogrzewane przeponowo. Etapy procesu są następujące: adsorpcja, utlenianie (po ogrzaniu złoża sorbentu następuje desorpcja i utlenienie *in situ* desorbowanych substancji), chłodzenie.



Rys. 10. Schemat adsorpcyjno-katalitycznego procesu usuwania śladowych ilości substancji organicznych z powietrza [59]

Fig. 10. Adsorption — catalytic process for removal of trace impurity from air [59]

Taki sposób prowadzenia procesu zmniejsza zużycie energii, gdyż ogrzewane są jedynie adsorbery i adsorbent, a nie duże objętości zanieczyszczonego powietrza. Równocześnie, ponieważ proces jest okresowy, łatwiejszy jest dobór optymalnego czasu spalania i obniżenie temperatury spalania desorbowanych substancji.

Proces został z powodzeniem przetestowany do usuwania śladowych ilości chlorku winylu przy zastosowaniu szerokoporowatego węgla aktywnego z naniesionym chlorkiem palladu jako katalizatorem utleniania. Jak wykazano, możliwe jest zmniejszenie zużycia energii o rzęd wielkości w porównaniu z procesem katalitycznego spalania.

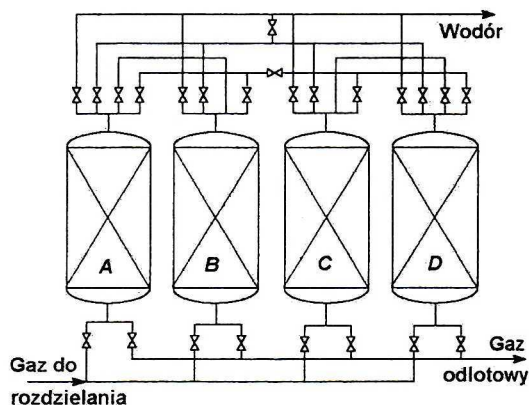
2.3. Rozdzielanie mieszanin gazowych na węglowych sitach cząsteczkowych

Wykorzystanie wyjątkowych właściwości węglowych sit molekularnych umożliwia ich szerokie zastosowanie do rozdzielania mieszanin gazowych, w tym przede wszystkim w cyklicznych procesach PSA (Pressure Swing Adsorption) [60—61]. Podstawą procesu PSA jest wykorzystanie zdolności składników mieszaniny do selektywnej adsorpcji na adsorbencie. W trakcie procesu strumień gazowy zostaje wzbogacony w składnik gorzej sorbujący się („lekki”). Składniki zaadsorbowane zostają następnie zdesorbowane wskutek obniżenia ciśnienia, a produkowany gaz wzbogacony jest w składnik lepiej sorbujący się („ciężki”).

Podstawowe zalety cyklu PSA to brak stadiów związanych z ogrzewaniem i chłodzeniem sorbentu, dzięki czemu można skrócić czas cyklu. Czas potrzebny do adsorpcji, obniżenia ciśnienia, desorpcji i ponownego podwyższenia ciśnienia jest rzędu sekund do minut, co sprawia, że metoda jest szczególnie atrakcyjna dla procesów objętościowego rozdzielania mieszanin gazowych.

Do typowych procesów PSA rozdzielania różnych mieszanin gazowych z zastosowaniem węglowych sit cząsteczkowych można zaliczyć wydzielanie wodoru z gazu koksowniczego lub gazów rafineryjnych, rozdzielanie powietrza na składniki, wydzielanie dwutlenku węgla z biogazu, osuszanie gazów, rozdzielanie izomerów.

Poniżej omówiono wydzielanie wodoru z gazów rafineryjnych z zastosowaniem węglowych sit cząsteczkowych [62]. Proces polega na przepuszczaniu strumienia gazu pod ciśnieniem do 4 MPa w temperaturze 20—40°C przez nieruchomą warstwę adsorbentu. Na powierzchni adsorbentu adsorbują się wszystkie składniki gazu oprócz wodoru, dzięki czemu opuszczający adsorber strumień gazu zawiera 95—99% obj. wodoru. Czystość wodoru jest bardzo duża w początkowym okresie pracy adsorbera. W miarę upływu czasu następuje częściowe „przebicie” innych składników gazu przez warstwę adsorbentu i czystość uzyskiwanego wodoru się pogarsza. Z tego względu proces prowadzi się z zastosowaniem krótkich cykli adsorpcji, trwających 3—6 minut.



Rys. 11. Schemat wielokolumnowej instalacji PSA do wydzielania wodoru z mieszanin gazowych

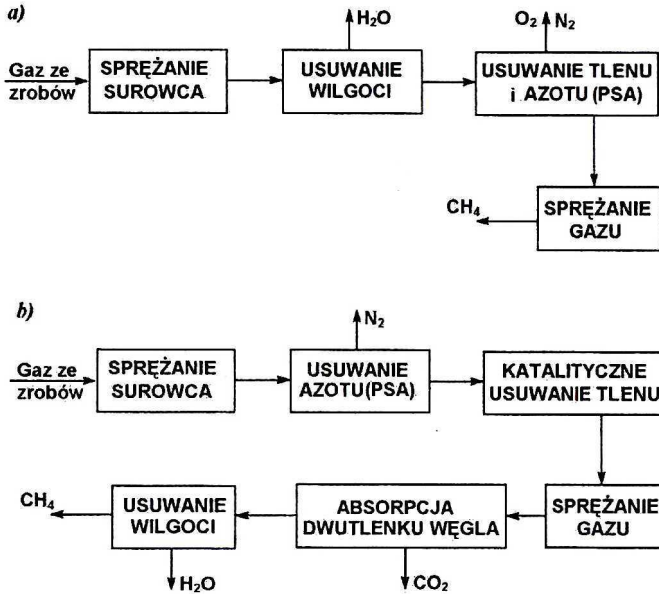
Fig. 11. Schematic diagram of multicolumn PSA unit for hydrogen separation from gaseous mixtures

Schemat instalacji PSA przedstawiono na rysunku 11. Składa się ona z czterech adsorberów wypełnionych adsorbentem w postaci granulek o średnicy 1—5 mm. Proces przebiega cyklicznie w kolejnych adsorberach. Po trwającym kilka minut cyklu adsorpcji w danym adsorberze strumień gazu jest automatycznie przełączany do adsorbera zawierającego zregenerowany adsorbent. Regeneracja polega na obniżeniu ciśnienia w adsorberze do ciśnienia atmosferycznego. Podczas tego rozprężania z adsorbera odbiera się gaz węglowodorowy C_1-C_3 , który może być użyty jako gaz opałowy. Po rozprężeniu adsorber przełącza się na kolejny (trzeci) cykl roboczy, w którym przedmucha się adsorbent czystym wodorem w celu usunięcia resztek zaadsorbowanych składników. Wodór z przedmuchiwaną zawraca się zwykle do strumienia gazu kierowanego do adsorpcji. Po przedmuchianiu wodorem adsorber przełącza się na czwarty cykl roboczy, w którym napełnia się go czystym wodorem do ciśnienia roboczego, po czym rozpoczyna się znów pierwszy cykl pracy, tj. właściwa adsorpcja.

Interesująca — zarówno z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia — wydaje się analiza możliwości wydzielania metanu z mieszanin gazowych. Metan przedostający się do atmosfery w wyniku eksploatacji pokładów węglowych stanowi 15—20% całkowitej jego emisji, na którą poza tym składają się głównie gazy powstające na wysypiskach śmieci oraz w gospodarce rolno-hodowlanej. Z uwagi na rozproszenie źródeł emisji biogazów, a przez to trudności w ich zagospodarowaniu, wzrasta zainteresowanie odzyskiwaniem i wzbogacaniem metanu z gazów kopalnianych. Gazy kopalniane to wieloskładnikowe mieszaniny zawierające: metan, azot, tlen, dwutlenek węgla oraz parę wodną. O ile wzbogacenie strumienia gazu zanieczyszczonego jednym tylko niepożądanym składnikiem jest stosunkowo proste, to usunięcie wielu składników wymaga zastosowania kilku technologii, o różnym stopniu złożoności. Do najbardziej efektywnych metod rozdziału gazów trudnoskraplających się należy proces zmiennociśnieniowej adsorpcji. Jego zastosowanie do wzbogacania gazów kopalnianych o stężeniu metanu wynoszącym 30—50% daje możliwość uzyskania paliwa o wartości opałowej porównywalnej z gazem ziemnym. W dotychczasowych badaniach nad pozyskiwaniem metanu z gazów kopalnianych zaproponowane zostały niezależnie przez Sahashitę i Deo [63] oraz Pilarczyka i Knoblaucha [64] dwie różne technologie, które związane są z wykorzystaniem techniki PSA. Ich schematy blokowe przedstawiono na rysunku 12.

Pierwsza z nich wykorzystuje proces zmiennociśnieniowej adsorpcji do usuwania azotu ze strumienia gazu na sitach cząsteczkowych typu 5A, proces katalitycznego spalania dla usuwania tlenu, usuwanie dwutlenku węgla poprzez absorpcję w aminach lub metodą separacji membranowej i konwencjonalne techniki do usuwania wilgoci. Druga zaś, znacznie mniej skomplikowana, umożliwia usuwanie równocześnie obu składników powietrza, tzn. azotu i tlenu, na węglowym sicie molekularnym. Gaz pozbawiany jest wilgoci poprzez jej wykraplanie w operacji sprężania surowca. Dwutlenek węgla, jeśli znajduje się w gazie w większych ilościach, adsorbowany jest na węglu aktywnym, przed sprężaniem surowca, w filtrze wstępnym.

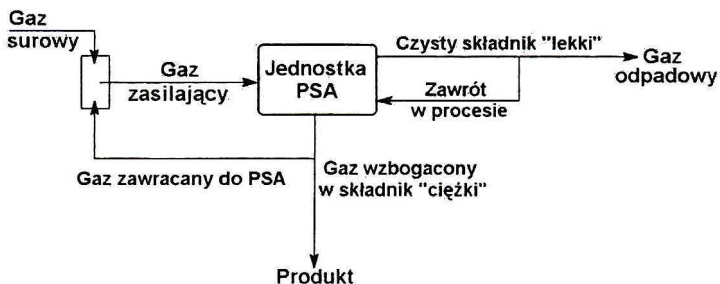
Na Wydziale Paliw i Energii AGH prowadzone są prace nad technologią pozyskiwania metanu z wykorzystaniem adsorbentów węglowych, które umożliwiają usuwanie tlenu i azotu z gazów kopalnianych w jednej operacji metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej. Modelowano proces wydzielania metanu z mieszanin gazowych [65]. Przedstawiono model równowagowy procesu uwzględniający związek pomiędzy zasadniczymi parametrami procesowymi. Zaproponowano sposób prowadzenia procesu, w którym można uzyskać strumień gazowy znacznie



Rys. 12. Schematy blokowe pozyskiwania gazu wzbogaconego w metan
 a — z zastosowaniem procesu PSA do usuwania azotu na sitach molekularnych typu 5A;
 b — z wykorzystaniem procesu PSA do usuwania tlenu i azotu na węglowych sitach molekularnych

Fig. 12. PSA process for production of gas enriched with methane
 a — version with zeolitic molecular sieves 5A; b — version with carbon molecular sieves

wzbogacony w metan, nawet gdy jego zawartość w gazie surowym jest niewielka. Schemat blokowy procesu przedstawiono na rysunku 13. Opracowano procedury numeryczne opisujące zachowanie się kolumn adsorpcyjnych w dowolnym etapie procesu PSA i wykonano program obliczeniowy symulujący cały proces. Program pozwala na analizę wpływu wybranych parametrów procesowych. Uzyskane rezultaty umożliwiają prognozowanie zakresu optymalnych parametrów pracy instalacji PSA do wzbogacania gazów kopalnianych w metan [66—70].



Rys. 13. Schemat procesu PSA dla wydzielania metanu z mieszaniny z azotem

Fig. 13. PSA process for separation methane — nitrogen mixture

W końcowym efekcie zarówno prace doświadczalne, jak i teoretyczne pozwoliły na opracowanie koncepcji doświadczalnej instalacji odzyskiwania metanu w warunkach kopalnianych.

2.4. Adsorpcyjne magazynowanie paliw gazowych

Względy ekonomiczne (obniżenie zużycia paliw ciekłych) i ekologiczne (poprawa jakości powietrza atmosferycznego) powodują konieczność poszukiwania alternatywnych źródeł energii dla rozlicznych zastosowań, w tym także dla zasilania silników pojazdów mechanicznych. Przyszłościowym paliwem gazowym, stosowanym jako zamiennik paliw ciekłych, może stać się metan (z gazu ziemnego, gazów uzyskiwanych w procesie zgazowania węgla, rozkładu biomasy). Zainteresowanie metanem wynika z jego dostępności i relatywnie niskiej ceny. Już obecnie istnieją realne możliwości wykorzystania tego paliwa w motoryzacji (jak się szacuje, ponad 700 000 pojazdów różnego typu, głównie we Włoszech i USA, zasilanych jest sprężonym gazem ziemnym). Do niewątpliwych zalet paliw gazowych należy zaliczyć zmniejszenie zagrożenia środowiska naturalnego, dłuższą żywotność silnika oraz większe bezpieczeństwo podczas wypadków. Wadą natomiast jest większy ciężar, ze względu na zbiorniki gazu, mniejsze przyspieszenia pojazdów oraz bardziej niż dla paliw ciekłych skomplikowany system dystrybucji [71].

Ograniczone zastosowanie gazu ziemnego jako paliwa wynika również z jego niskiej gęstości magazynowej. Przy typowym ciśnieniu magazynowania sprężonego gazu (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 stosunkowo duże straty parowania czynią ten sposób praktycznie nieprzydatnym dla celów motoryzacji. Realnych możliwości wykorzystania gazu ziemnego jako paliwa należy zatem szukać w obniżeniu kosztów sprężania bez równoczesnego zmniejszania gęstości magazynowej w zbiornikach. Istotną rolę może tu odegrać zastosowanie technologii adsorpcyjnej [47].

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 podwyższona gęstość fazy zaadsorbowanej w porównaniu z fazą objętościową. Ta cecha, jakkolwiek mniej istotna dla procesów rozdziału, jest decydująca w zastosowaniach związanych z adsorpcyjnym magazynowaniem substancji.

Z badań nad adsorpcją trudnoskraplających się 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. Ciała o rozwiniętej strukturze porowatej z zaadsorbowanym w nich gazem można zatem traktować jako potencjalne źródło energii [72–73]. Ten sposób wykorzystania adsorbentów pozwala na obniżenie masy i wymiarów zbiorników magazynowych, jak również zmniejszenie strat energii dzięki możliwości sprężania gazu do niższych wartości ciśnienia.

Stwierdzono, że najbardziej efektywnymi adsorbentami w procesach adsorpcyjnego magazynowania są różne rodzaje węgla aktywnego o silnie rozwiniętej strukturze mikroporowatej. Dla węgla aktywnych o zróżnicowanej strukturze porowatej w zakresie ciśnień 2—5 MPa gęstość magazynowa rośnie ponad 3-krotnie w porównaniu ze zbiornikiem bez wypełnienia. O przydatności węgla aktywnych dla celów adsorpcyjnego magazynowania decydują charakterystyki adsorpcyjne, energetyczne i densymetryczne. Magazynowanie adsorpcyjne 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 [74—77].

Optymalizacja adsorpcyjnych układów magazynowania związana jest głównie z doбором typu adsorbentu zapewniającego maksymalną pojemność magazynową. W ramach badań prowadzonych na Wydziale Paliw i Energii AGH analizowano możliwości polepszenia właściwości węgla aktywnych stosowanych w układach adsorpcyjnego magazynowania paliw gazowych. Dla podwyższenia stopnia upakowania materiału w zbiorniku, ziarna węgla aktywnego poddawano ścieraniu w złożu fontannowym zewnętrznych, nadmiernie przereagowanych warstw [3, 78—83].

Jako materiał wyjściowy do badań wybrano próbki węgla aktywnego typu A oraz N otrzymywane z węgla kamiennego (typ 32 i 34 wg klasyfikacji polskiej) oraz lepiszcza przez aktywację parą wodną. Z obu próbek węgla aktywnego przygotowano serię modyfikatorów.

Dla węgla aktywnego typu A o średnicy granул 1,7 mm, modyfikacja obejmowała obróbkę przez ścieranie w złożu fontannowym zewnętrznych warstw węgla w celu podwyższenia stopnia upakowania materiału w zbiorniku. W wyniku modyfikacji uzyskano serię próbek oznaczonych odpowiednio symbolami A20, A40, A60 i A80, gdzie liczba oznacza procentową ilość węgla startego z powierzchni granул wyjściowych w postaci pyłu. Preparat A40 poddano dodatkowo zmieleniu i wyodrębniono frakcję ziarnową 0,1—0,2 mm (A_n). Z obu preparatów przygotowano następnie próbkę mieszaną A_{mix} złożoną z 75% wag. preparatu A40 i 25% wag. preparatu A_n . Celem tego etapu przygotowania próbek było uzyskanie materiału o podwyższonej gęstości nasypowej. Schemat blokowy procesu przygotowania próbek przedstawiono na rysunku 14.

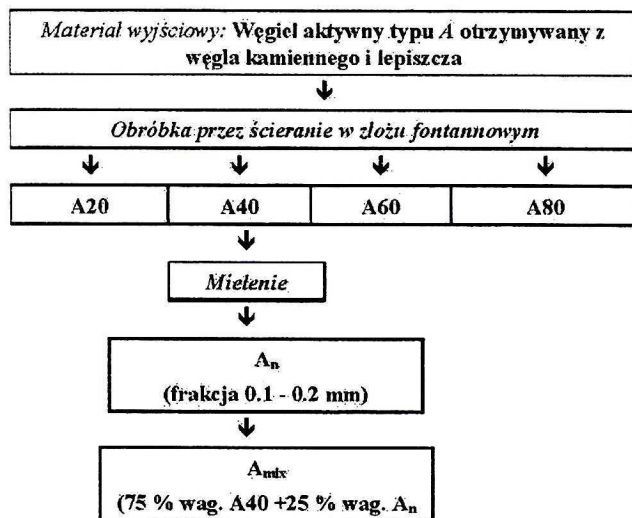
Dla węgla aktywnego typu N o średnicy granул 3,5 mm modyfikacja obejmowała następujące etapy:

- obróbka przez ścieranie w złożu fontannowym (próbki N33, N66),
- odpopielenie otrzymanego produktu przy użyciu kwasów: solnego i fluorowodorowego do zawartości popiołu około 0,5% (próbki N0D, N33D, N66D).

Schemat blokowy procesu przygotowania próbek przedstawiono na rysunku 15.

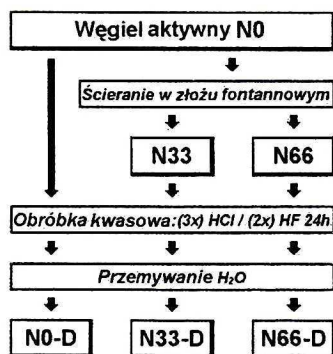
Dla scharakteryzowania tekstury badanych adsorbentów wykonano pomiary adsorpcyjne (izotermi adsorpcji i desorpcji par argonu w 77 K) i densymetryczne (gęstość pozorna — metodą piknometrii rtęciowej, gęstość rzeczywista — metodą helową, gęstość nasypowa).

Ziarna węgla aktywnego poddawane procesowi ścierania w warstwie fontannowej zmieniają swój kształt (tendencja do owalizacji) oraz wymiary geometryczne. Obróbka węgla aktywnego w warstwie fontannowej powoduje również wyraźne zmiany parametrów densymetrycznych. Analiza zmian gęstości pozornej, rzeczywistej i nasypowej pozwala na stwierdzenie, że stopień konwersji w warstwach powierzchniowych ziarna węgla aktywnego jest większy niż w jego



Rys. 14. Schemat modyfikacji węgla aktywnego typu A przez obróbkę w złożu fontannowym

Fig. 14. Modification of active carbon (type A) by attrition in spouted bed



Rys. 15. Schemat modyfikacji węgla aktywnego typu N przez obróbkę w złożu fontannowym

Fig. 15. Modification of active carbon (type N) by attrition in spouted bed

wnętrzu. Znaczne przereagowanie warstw powierzchniowych, przy równoczesnym stosunkowo niewielkim przereagowaniu wnętrza ziarna, wynika przede wszystkim ze specyfiki procesu aktywacji karbonizatu parą wodną [84]. Ścieranie w złożu fontannowym poprawia zarówno właściwości adsorpcyjne węgla aktywnego, jak i podwyższa stopień upakowania materiału w zbiorniku.

W celu wyznaczenia pojemności magazynowej badanych adsorbentów względem metanu posłużono się metodą desorpcyjną [85] umożliwiającą pomiar ilości zmagazynowanego gazu

od założonej wartości ciśnienia początkowego. W pomiarach przyjęto dla ciśnienia początkowego wartość 3,4 MPa. Wartość tę wybrano kierując się względami utylitarnymi. W adsorpcyjnym układzie magazynowania 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).

Miarą pojemności magazynowej jest całkowita ilość gazu zawartego w układzie. W wielkości tej mieszczą się gaz zaadsorbowany oraz gaz sprężony w ziarnie adsorbentu, porach nieadsorpcyjnych i przestrzeni międzyziarnowej. Oczywiście dla adsorpcyjnego układu magazynowania należy również uwzględnić zmniejszenie objętości wynikające z obecności adsorbentu.

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, V_0 — pojemność magazynowa zbiornika bez wypełnienia w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury. Pojemność magazynową wyrażano jako objętość gazu w warunkach normalnych przypadającą na jednostkę objętości zbiornika.

Charakterystyki badanych próbek oraz wyniki pomiarów pojemności magazynowej zestawiono w tabeli 7. Przytoczone dane potwierdzają spostrzeżenie, że to parametry densymetryczne w powiązaniu z rozwinięciem układu mikroporów decydują o efektywności magazynowania. Jak łatwo wykazać [75], dla badanych próbek węgla aktywnego maksymalny udział gazu zaadsorbowanego w pojemności magazynowej jest rzędu 75%. Ponieważ wielkość składowej związanej z udziałem adsorpcji w pojemności magazynowej zależy od ilości adsorbentu w zbiorniku, dla osiągnięcia wyższej pojemności magazynowej celowe jest minimalizowanie martwych przestrzeni złoża przez zwiększenie stopnia upakowania adsorbentu. Nie musi się to odbywać poprzez poszukiwanie adsorbentu o wyjątkowo rozwiniętej mikroporowatości (powierzchni właściwej), ale przez wykorzystanie sposobów zwiększenia jego upakowania w złożu: dobór kształtu ziarna adsorbentu, stosowanie polidispersyjnych frakcji ziarnowych, usunięcie inertej substancji mineralnej.

Przykładowo węgiel aktywny A40 pozbawiony w 40% warstw powierzchniowych charakteryzuje się najlepszym współczynnikiem nadmiaru gazu. Z kolei procedura przygotowania bidispersyjnej mieszaniny ziaren węgla aktywnego (A_{mix}) pozwala na zwiększenie gęstości nasypowej wypełnienia zbiornika metanu i podwyższa pojemność magazynową o około 25% w porównaniu z wyjściowym węglem aktywnym A.

Równocześnie zaproponowana metodyka przygotowania próbek daje możliwość usunięcia inertej substancji mineralnej, a łagodne utlenienie powierzchni węgla aktywnego sprzyja rozwinięciu najbardziej istotnej dla procesu adsorpcyjnego magazynowania struktury mikroporów węgla aktywnego.

Biorąc pod uwagę warunki jakie powinien spełniać układ magazynowania gazu, a mianowicie:

- wysoka pojemność magazynowania tak na jednostkę masy, jak objętości,
- nieograniczona trwałość magazynowania,
- łatwe wydzielanie związanego gazu (np. bez konieczności podgrzewania zbiornika),
- umiarkowane ciśnienie magazynowania,

Właściwości badanych próbek węgla aktywnego i parametry magazynowania metanu pod ciśnieniem 3,4 MPa w 298 K

TABLE 7

Characteristics of active carbons under study and parameters of methane storage (3.4 MPa, 398 K)

Modyfikaty węgla aktywnego typu A						
Parametr	A	A20	A40	A60	A80	A _{mix}
Gęstość rzeczywista, d_{Hc} [gcm^{-3}]	2,402	2,366	2,314	2,289	2,254	2,314
Gęstość pozorna, d_{Hg} [gcm^{-3}]	0,630	0,726	0,800	0,828	0,845	0,805
Gęstość nasypowa, d_{nas} [gcm^{-3}]	0,447	0,467	0,507	0,515	0,530	0,625
Objętość mikroporów, V_{mi} [cm^3g^{-1}]	0,304	0,300	0,295	0,291	0,285	0,295
Powierzchnia właściwa, S_{BET} [m^2g^{-1}]	886	855	837	802	769	837
Współczynnik nadmiaru gazu, F	2,03	2,08	2,18	2,17	2,15	2,46
Modyfikaty węgla aktywnego typu N						
Parametr	N0	N33	N66	N0-D	N33-D	N66-D
Gęstość rzeczywista, d_{Hc} [gcm^{-3}]	2,209	2,180	2,134	2,099	2,063	2,056
Gęstość pozorna, d_{Hg} [gcm^{-3}]	0,851	0,949	0,951	0,701	0,791	0,945
Gęstość nasypowa, d_{nas} [gcm^{-3}]	0,437	0,463	0,466	0,336	0,380	0,431
Objętość mikroporów, V_{mi} [cm^3g^{-1}]	0,328	0,305	0,253	0,387	0,355	0,272
Powierzchnia właściwa, S_{BET} [m^2g^{-1}]	803	724	597	944	838	615
Popiół, A ² [%]	20,67	20,28	15,20	0,38	0,42	0,61
Współczynnik nadmiaru gazu, F	1,86	1,94	1,73	2,08	2,15	1,67

— długa żywotność wypełnienia zbiornika zapewniająca możliwość przeprowadzenia znacznej ilości cykli adsorpcja/desorpcja (napełnianie/oprózniczenie zbiornika) bez konieczności regenerowania adsorbentu,

— umiarkowany koszt zbiornika,

można zauważyć, że badane układy węgiel aktywny–gaz ziemny spełniają większość powyższych wymagań i pod względem technicznym oraz ekonomicznym są konkurencyjne w stosunku do innych metod magazynowania. Wciąż aktualnym i atrakcyjnym kierunkiem badawczym jest poszukiwanie efektywnego adsorbentu węglowego o właściwościach stanowiących dobry kompromis pomiędzy optymalną strukturą porowatą a najbardziej efektywnym sposobem upakowania adsorbentu.

Na zakończenie należy stwierdzić, że technologia adsorpcyjna z wykorzystaniem szerokiej gamy adsorbentów węglowych może być niezwykle pomocna w rozwiązywaniu wielu prob-

lemów oczyszczania i rozdzielania mieszanin gazowych i ciekłych. Wciąż istnieją jeszcze możliwości w zakresie doboru i modyfikacji adsorbentów, wprowadzania nowych rozwiązań aparaturowych i optymalizacji procesów.

LITERATURA

- [1] Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. — Active Carbon, Marcel Decker Inc, New York 1988.
- [2] Fornwalt H.J., Helbig W.A., Scheffer G.H. — Brit. Chem. Eng., 8 (8), 546—550, 1963.
- [3] Buczek B. — Langmuir 9, 2509—2512, 1993.
- [4] Dubinin M.M. — Characterization of Porous Solids, Red. S.J.Gregg, K.S.W.Sing, F.Stoeckli, Soc.Chem.Ind., London 1979.
- [5] IUPAC (Manual of Symbols and Terminology for Physico-Chemical Quantities and Units) — Butterworths, London 1972.
- [6] IUPAC (Recommendations for the Characterization of Porous Solids) — Pure & Appl. Chem., 66 (8), 1739, 1994.
- [7] Siedlewski J., Śmigiel W. — Chem. Stos., 21, 175, 1977.
- [8] Smisek M., Cerny S. — Active Carbon, Elsevier, Amsterdam—London—New York 1970.
- [9] Jankowska H. in. — Przem. Chem., 59, 567, 1980.
- [10] Garten V.A., Weiss D.E. — Revs. Pure & Appl. Chem., 7, 69, 1957.
- [11] Jankowska H., Świątkowski A., Choma J. — Węgiel aktywny, WNT, Warszawa 1985.
- [12] Foley H.C. — Microporous Materials, 4, 407, 1995.
- [13] Schmitt J.L. — Carbon, 19, 743, 1991.
- [14] Kane M.S. in. — Ind. Eng. Chem. Res., 35, 3319, 1996.
- [15] Burchell T.D. in. — Carbon, 35, 1279, 1996.
- [16] Jüntgen H., Knoblauch K., Hander K. — Fucl, 60, 817, 1981.
- [17] Tengler S., Gierulska D. — Chemik, 30(12), 370, 1977.
- [18] Ciembroniewicz A., Brzóška K. — Koks, Smoła, Gaz, 27(10), 112, 1982.
- [19] Emmet P.H. — Chem. Ref., 43, 69, 1948.
- [20] Miura K., Hayashi J., Hashimoto K. — Carbon, 29(4/5), 653, 1991.
- [21] Miura K., Hayashi J., Hashimoto K. — Proc. of International Conference on Coal Science, Newcastle, 1991, 560.
- [22] Walker P.L.Jr, Geller I. — Nature, 178, 1001, 1956.
- [23] Nandi S.P., Ramadass V., Walker P.L.Jr. — Carbon, 2, 199, 1964.
- [24] Marsh H., Siemieniowska T. — Fucl, 46, 441, 1964.
- [25] Chiche P., Duriff F., Pregermain S. — Fucl, 44, 5, 1964.
- [26] Toda Y., Hatami M., Yoshida Y., Honda H. — Carbon, 8, 565, 1970.
- [27] Vesterdal H.G. — U.S. Patent No. 2.556.859, 1951, June 12.
- [28] Toda Y., Yuki N., Toyoda S. — Carbon, 10, 13, 1972.
- [29] Marsh H., Wynne-Jones W.F.K. — Carbon, 1, 269, 1964.
- [30] Lamond T.G., Metcalfe J.E., Walker P.L.Jr. — Carbon, 3, 59, 1963.
- [31] Walker P.L.Jr., Oya A., Mahajan O.P. — Carbon, 18, 378, 1980.
- [32] Verma S.K., Walker P.L.Jr. — Carbon, 28, 175, 1990.
- [33] Walker P.L.Jr, Lamond T.G., Metcalfe J.E. — III, Proc. 2nd Conf. on Industrial Carbon and Graphite, Society for Chemical Industry, London, 1966, 380.
- [34] Vyas S.N., Patwardhan S.R., Bathula G. — Carbon, 30(4), 605, 1992.
- [35] Watanabe F., Ozaki J., Kumita M., Hasatani M. — Proc. of World Congress of Chemical Engineering, Karlsruhe 1991, Sekcja 10.5 — 18.
- [36] Czepirski L., Łaciak B. — Przemysł Chemiczny, 72(4), 135, 1993.
- [37] Neffe S., Stankiewicz R. — Przemysł Chemiczny, 79(8), 255—260, 2000.

- [38] Osmond N.M. — *Adsorption Science and Technology*, 18(6), 529—539, 2000.
- [39] Donet J.B., Bansal R.C. — *Carbon Fibres, International Fiber Science and Technology Series* (Ed. by M.Lewin) Vol. 10, Marcel Dekker, New York and Basel 1990.
- [40] Kaneko K. i in. — *Carbon*, 30, 1075, 1992.
- [41] Alcaniz-Monge J. i in. — *Carbon*, 32, 1277, 1994.
- [42] Suzuki M. — *Carbon*, 32(1), 577, 1994.
- [43] Choma J., Jaroniec M., Kaneko K. — *Przemysł Chemiczny*, 69, 218, 1990.
- [44] Yoshida S. i in. — *Carbon'94*, 3 — 7.07. 1994, Granada, Spain, Extended Abstracts pp. 652—653.
- [45] Derbyshire F. i in. — *International Workshop: Novel Technology for DeSOx and Nox*, Fukuoka, Japan, January 1994.
- [46] Suzuki M. — *Adsorption Engineering*, Elsevier, Amsterdam 1990.
- [47] Patrick J.W. (ed.) — *Porosity in carbons: characterization and applications*, Edward Arnold, London 1995.
- [48] Canson T.S. — *Pollut. Eng. Technol.*, 2, 421, 1977.
- [49] Keller G.E. II — *Chem. Eng. Progress*, 10, 56, 1995.
- [50] Barnaby H.L. — *J. Air Pollution Control Assoc.*, 15, 422, 1965.
- [51] Stenzel M.H. — *Chem. Eng. Progress*, 4, 36, 1995.
- [52] Mohr U. — *Filtration and Separation*, No. 12, 1016—1018, 1997.
- [53] Buczek B., Czaplinski A., Czepirski L. — *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 6, 8, 1978.
- [54] Buczek B., Czaplinski A., Czepirski L. — *Koks, Smoła, Gaz*, 2, 39, 1980.
- [55] Buczek B., Czaplinski A., Czepirski L. — *Indian Journal of Technology*, 21, 287, 1983.
- [56] Schneider M., Steiner R. — *Fundamentals of Adsorption*, Ed. A.B.Mersmann, S.E.Scholl, Engineering Foundation, New York 1991, 773.
- [57] McInnes R.G. — *Chem. Eng. Progress*, 11, 36—48, 1995.
- [58] Lai S.M., Tseng P.C., Chuah Y.K. — *Fundamentals of Adsorption*, Ed. M.Suzuki, Kodansha, Tokyo 1993, 349.
- [59] Sircar S., Golden T.C., Rao M.B. — *Carbon*, 34(1), 1, 1996.
- [60] Baron G.V., *Separation Technology* (Proc. Of the 3rd International Symposium on Separation Technology), Ed. E.F.Vansant, Elsevier Science B.V., Amsterdam 1994, 201.
- [61] Knaebel K., Hill F. — *Chem. Eng. Sci.*, 40, 2351, 1985.
- [62] Molenda J., Rutkowski A. — *Procesy wodorowe w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym*, WNT Warszawa 1980.
- [63] Sahashita B.J., Deo M.D. — *Metan Pokładów Węgla*, nr 6, marzec 1994, 4—6.
- [64] Pilarczyk E., Knoblauch K. — *Separation Technology, Proc. of the Engineering Foundation Conference Schloss Elmau Bawaria 1987*, 522—550.
- [65] Bałys M. i in. — *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 4, 601, 1993.
- [66] Buczek B., Czepirski L. — *Proc. International Conference Energy Systems and Ecology, ENSEC'93*. Kraków 5—9.07.1993, 677—684.
- [67] Bałys M., Buczek B., Ziętkiewicz J., *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 3, 393, 1995.
- [68] Bałys M., Buczek B., Ziętkiewicz J., — *Materiały XV Ogólnopolskiej Konferencji Inżynierii Chemicznej i Procesowej*, Gdańsk 1995.
- [69] Bałys M., Buczek B., Ziętkiewicz J., — *Układ węgiel kamienny-metan w aspekcie desorpcji i odzyskiwania metanu z gazów kopalnianych, UWN-D AGH, Kraków 2000*, str. 201—263.
- [70] Buczek B. — *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 21, 385, 2000.
- [71] Ikoku C.U. — *Natural gas reservoir engineering*, John Wiley and Sons, New York 1984.
- [72] Matranga K.R., Myers A.L., Glandt E.D. — *Chem. Eng. Sci.* 47, 1569, 1992.
- [73] Quinn D.F., MacDonald J.A. — *Carbon*, 30, 1097, 1992.
- [74] Czepirski L. — *Indian J. Technol.*, 29, 266, 1991.
- [75] Buczek B., Czepirski L. — *Przemysł Chemiczny*, 79(7), 234—236, 2000.
- [76] Czepirski L., Bałys M. — *FUNDAMENTALS OF ADSORPTION*, Kluwer Academic Publishers, Boston-Dordrecht—London 1996, 219—226.
- [77] Bałys M., Czepirski L. — *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 16(4), 551—562, 1995.
- [78] Buczek B. — *Powder Technology*, 35, 113, 1983.
- [79] Buczek B., Czepirski L. — *Adsorption Science and Technology*, 4, 217, 1987.

- [80] Buczek B., Czepirski L. — 23rd Conference on Carbon CARBON'97, The Pennsylvania State University, USA, Ext. Abstracts, 1997, vol. 1, 338—339
- [81] Buczek B., Czepirski L. — 5th Int. Symp. (Characterization of Porous Solids — COPS-V), Heidelberg, Germany, Book of Abstracts, P-309, 1999.
- [82] Buczek B., Czepirski L. — Adsorption Science and Technology Editor: Duong D.Do, 2000, World Scientific Publishing, Singapore—New Jersey—London—Hong Kong, 96—100.
- [83] Buczek B., Czepirski L. — Inżynieria i Ochrona Środowiska, 3(3—4), 299—306, 2000.
- [84] Buczek B. — Adsorption and its Application in Industry and Environmental Protection, A. Dąbrowski (ed.), Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 120A, 507, 1999.
- [85] Czepirski L. in. — Adsorption Science and Technology, 14, 77—81, 1996.

BRONISŁAW BUCZEK, LESZEK CZEPIRSKI

CARBONACEOUS ADSORBENTS — RAW MATERIALS, MANUFACTURE, APPLICATION

Key words

Active carbons, carbon molecular sieves, activated carbon fibres, porous structure, adsorption process

Abstract

Carbonaceous adsorbents are highly porous materials containing mostly of carbon and exhibiting a large internal surface, and which due, to their surface properties, adsorb organic and inorganic substances from gaseous or the liquid phase. This group of adsorbents contains: active carbons, carbon molecular sieves, activated carbon fibres. The methods for production of carbonaceous adsorbents are discussed. They can, essentially, be made from all carbon — containing precursors by so-called activation process. The ability to vary the type of activation (gas activation or chemical activation) permits production of a wide range of products having adsorption properties most suited for the intended application. Main objects of research and development in this area are described. The examples of typical applications of carbonaceous adsorbents (solvents recovery, air deodorization) is given. Development of new processes (pressure swing adsorption for gas separation and natural gas storage) is presented. By improved adsorption properties of carbonaceous adsorbents it became possible to come up to the requirements for increased throughput and efficiency of processes. The future prospects for carbonaceous adsorbents call increasing sophistication in the production of the tailored products as well as to model and design complete adsorber systems based on improved understanding of the basic adsorption process.