

**Dorota DOWNAROWICZ, Elżbieta GABRUŚ**

e-mail dorota.downarowicz@zut.edu.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin**Ocena efektywności regeneracji węgla aktywnych metodą bezpośrednią rezystancyjną****Wstęp**

Węgiel aktywny jest powszechnie stosowany do oczyszczania powietrza z par lotnych związków organicznych (LZO). Właściwości tego adsorbentu zależą od rodzaju użytego surowca oraz warunków prowadzenia procesu karbonizacji i aktywacji. Węgłe pochodzenia naturalnego są na ogół heterogeniczne, to znaczy mają niejednorodną strukturę wewnętrzną i skład chemiczny powierzchni, efektem tego są zróżnicowane ich właściwości adsorpcyjne, termofizyczne i elektryczne [Downarowicz, 2015]. Proces adsorpcji prowadzi się najczęściej w instalacjach złożonych z kilku kolumn z nieruchomym złożem pracujących na przemian w trybie adsorpcji i regeneracji. Oczyszczanie gazu prowadzi się do momentu wyczerpania zdolności adsorpcyjnych węgla aktywnego. Zużyty adsorbent poddaje się regeneracji połączonej z desorpcją par adsorbentu. Wybrana do tego celu metoda powinna zagwarantować przywrócenie pierwotnych właściwości adsorbentu oraz zapewnić opłacalny odzysk par LZO. Regeneracja metodą bezpośrednią rezystancyjną może stanowić alternatywę do klasycznych metod termicznych z użyciem pary wodnej lub gazu obojętnego. W procesie tym złożo węgla aktywnego stanowi oporowy element grzejny, który nagrzewa się w wyniku przepływu prądu elektrycznego (efekt *Joule'a*). Metodą tą można regenerować adsorbenty o odpowiednich właściwościach elektrycznych [Paderewski i Downarowicz, 2002].

Celem pracy jest porównanie efektywności regeneracji dwóch typów węgla aktywnych użytych do adsorpcji par propan-2-olu (IPA) z powietrza. W analizie uwzględniono wpływ właściwości elektrycznych adsorbentu na przebieg procesu.

**Badania doświadczalne**

Pomiary adsorpcji par IPA na węglach aktywnych przeprowadzono w jednokolumnowej instalacji adsorpcyjnej omówionej w pracy [Downarowicz, 2015].

**Materiały.** Do badań zastosowano dwa typy adsorbentów: *Sorbonorit 4* (S4) i *Sorbonorit B4* (SB4). Są to ekstrudowane węgle aktywne wyprodukowane z torfu przez firmę *Norit* (Holandia). Do ich aktywacji zastosowano parę wodną. W tab. 1 zestawiono wartości wybranych właściwości fizykochemicznych obu węgla aktywnych [Hung i Lin, 2007; Downarowicz, 2015; Downarowicz i Aleksandrak, 2016]

**Metodyka.** Badania prowadzono w dwóch seriach pomiarowych obejmujących łącznie 18 cykli adsorpcyjnych. Każdy z cykli składał się z następujących etapów: adsorpcja par IPA, desorpcja elektrotermiczna i chłodzenie złoża. Etap adsorpcji prowadzono do momentu całkowitego nasycenia złoża, po czym następował etap desorpcji, w którym odzyskiwano ciekły rozpuszczalnik. Po zakończeniu każdego etapu ważono kolumnę adsorpcyjną, co pozwoliło na określenie rzeczywistych stężeń adsorbentu w węglu.

Tab. 1. Właściwości fizykochemiczne węgla aktywnych

Parametr	Typ węgla aktywnego	
	S4	SB4
Średnica ziaren, m	0,0038	0,0037
Gęstość pozorną	360÷400	380÷420
Dominująca frakcja mikroporów, Å	10÷20	6÷10
Stopień utlenienia powierzchni (O/C)	0,046	0,053

Przed rozpoczęciem badań właściwych przeprowadzono serię pomiarów kinetyki ogrzewania złoża czystych węgla S4 i SB4 mających na celu wyznaczenie charakterystyk elektrotermicznych procesu. Wartości wybranych parametrów procesowych zestawiono w tab. 2.

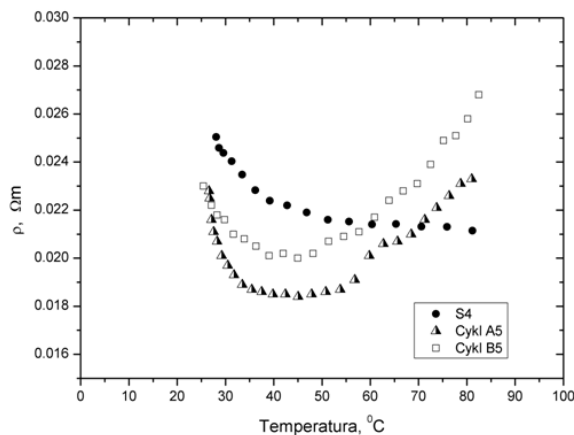
Tab. 2. Zakresy parametrów operacyjnych procesu

Parametr	Typ węgla aktywnego		
	S4	SB4	
Złożo adsorbentu	Średnica D, [m]	0,034	0,034
	Wysokość H, [m]	0,095	0,1
	Gęstość usypowa, [kg/m <sup>3</sup> ]	394	417
Adsorpcja	Stężenie wlotowe, [g/m <sup>3</sup> ]	9÷15	13
	Prędkość pozorną, [m/s]	0,24	0,24
Desorpcja	Strumień objętościowy azotu V, [m <sup>3</sup> /h]	0,06	0,09
	Napięcie elektryczne U, [V]	15÷20	15÷20
	Temperatura regulacyjna TR, [°C]	140÷150	115÷125
	Temperatura kondensacji, [°C]	-30	-25/-30

**Wyniki i dyskusja**

Rys. 1 przedstawia wykresy zależności rezystywności węgla aktywnych S4 i SB4 od temperatury dla napięcia  $U = 20$  V. Krzywą S4 wyznaczono w procesie ogrzewania czystego węgla S4, a pozostałe w początkowej fazie regeneracji węgla S4 i SB4 całkowicie nasyconych parami IPA (cykle A5 i B5).

Jak wynika z rys. 1 rezystywność czystego adsorbentu maleje wraz ze wzrostem temperatury. Jest to charakterystyczna cecha materiałów półprzewodnikowych. W przypadku regenerowanych węgla S4 i SB4, tego typu zależność obserwowana jest tylko w początkowej fazie procesu, gdy temperatura złoża nie przekracza 60 °C. W tych warunkach zaadsorbowany w porach alkohol obniża rezystywność węgla, o czym świadczy układ krzywych dla węgla S4. W wyniku dalszego ogrzewania złoża zaczyna wzrastać rezystywność, co jest oznaką rozpoczęcia się desorpcji par IPA, w wyniku, której obniża się zawartość adsorbentu a przez to zmieniają się warunki przewodzenia prądu elektrycznego w regenerowanym węglu. Z analizy danych wynika, że w tych samych warunkach prowadzenia regeneracji, węgiel SB4 wykazuje



Rys. 1. Zależność rezystywności węgla S4 i SB4 od średniej temperatury złoża

wyższą rezystywność niż S4. Jest to najprawdopodobniej efekt bardziej rozwiniętej struktury wewnętrznej, w której dominują pory o mniejszych średnicach (Tab. 1). Oba węgle aktywne są heterogeniczne, a obecne na ich powierzchni tlenowe grupy funkcyjne mogą wchodzić w różnego rodzaju interakcje, które wpływają na ich zdolności adsorpcyjne względem polarnych cząsteczek alkoholu a przez to na właściwości elektryczne [Downarowicz i Aleksandrak, 2016].

Do oceny efektywności ogrzewania rezystancyjnego węgla aktywnych S4 i SB4 posłużyły charakterystyki czasowe mocy grzewczej ( $P$ ). Ilość wygenerowanego w złożu ciepła *Joule'a* określa równanie [Downarowicz, 2006]:

$$Q = \int_0^{\tau} P d\tau = \int_0^{\tau} U^2 \left( \rho \frac{H}{S} \right)^{-1} d\tau \quad (1)$$

Z równania (1) wynika, że przy ustalonym napięciu zasilającym ( $U$ ), ilość wytworzonego ciepła ( $Q$ ) zależy od rezystywności adsorbentu ( $\rho$ ) oraz od wysokości złoża ( $H$ ) i jego pola poprzecznego ( $S$ ). Ze względu na niższą rezystywność węgla S4 od SB4 w złożu wytwarza się więc więcej ciepła, co wpływa na sprawność desorpcji i odzysku par IPA.

Do oceny efektywności procesu zastosowano następujące wskaźniki [Downarowicz, 2006]:

- stopień desorpcji ( $\eta_{des}$ ) będący ilorazem masy zdesorbowanego alkoholu ( $m_{des}$ ) do masy zaadsorbowanej ( $m_{ads}$ ) w tym samym cyklu:

$$\eta_{des} = \frac{m_{des}}{m_{ads}} \quad (2)$$

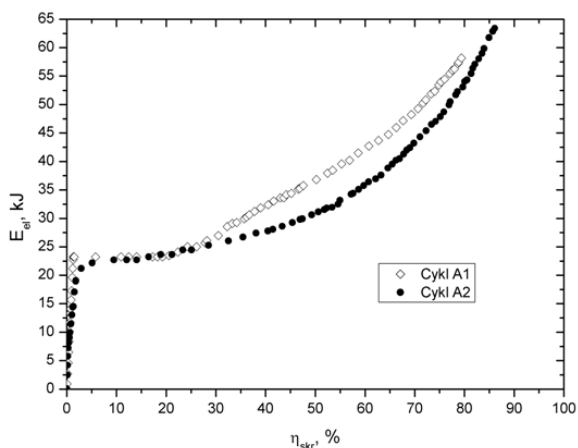
- stopień odzysku rozpuszczalnika ( $\eta_{skr}$ ) wyznacza iloraz masy odebranych skroplin ( $m_{skr}$ ) do masy adsorbentu ( $m_{ads}$ ):

$$\eta_{skr} = \frac{m_{skr}}{m_{ads}} \quad (3)$$

- wskaźnik efektywności energetycznej ( $\eta_{el}$ ) określony jest, jako stosunek ilości pobranej energii elektrycznej  $E_{el}$  [kJ] do liczby moli zdesorbowanego alkoholu ( $n_{des}$ ):

$$\eta_{el} = \frac{n_{des}}{E_{el}} \quad (4)$$

Na rys. 2 przedstawiono zależność ilości pobranej energii elektrycznej od stopnia odzysku par IPA dla cykli A1 i A2. Kształt krzywych wskazuje na istnienie trzech faz procesu desorpcji. Zgodnie z wcześniejszą analizą, w fazie początkowej procesu zachodzi głównie ogrzewanie adsorbentu a w niewielkim stopniu desorpcja. Odbywa się to kosztem poboru około 35% całkowitej ilości energii. Punkt przegięcia na krzywych odpowiada momentowi rozpoczęcia się właściwego procesu desorpcji, który zachodzi w temperaturze powyżej punktu wrzenia IPA (82,3 °C). W tej fazie procesu odzyskiwane jest około 40-50% masy adsorbentu przy poborze około 25 kJ energii, co stanowi 15÷20% całkowitego jej zużycia.



Rys. 2. Zapotrzebowanie energii elektrycznej w etapie desorpcji

Wzrost sprawności odzysku alkoholu o kolejne 20% wymaga dostarczenia ponad dwa razy więcej energii niż w fazie drugiej. Znacznie wydłuża się też czas trwania desorpcji. Proces staje się, więc bardziej energochłonny a przez to maleje opłacalność odzyskiwania par IPA. W tab. 3 zestawiono wartości wskaźników efektywności procesu dla wybranych cykli pomiarowych.

Tab. 3. Wartości parametrów równ. (1) oraz wskaźników efektywności

Adsorbent	Numer cyklu	$U$ [V]	$T$ [K]	$\eta_{des}$ [%]	$\eta_{skr}$ [%]	$\eta_{el}$ [kJ/mol]
S4	A1	15	140	94,5	74,1	378
	A2	19	140	93,5	79,8	356
	A3	19	150	95,3	67,1	316
	A4	20	150	97,1	88,5	366
	A5	20	150	95,1	83,2	345
SB4	B1	15	125	97,1	77,4	333
	B2	15	115	95,6	86,7	316
	B3	15	115	98,2	70,5	302
	B4	15	125	96,5	77,3	332
	B5	20	125	98,3	81,3	290

Stopień desorpcji par IPA dla obu układów adsorpcyjnych wynosił od 93 do 98%. Oznacza to, że w zregenerowanym złożu pozostaje niewielka ilość adsorbentu. Zapewnia to wystarczająco długi czas użytkowania złoża w kolejnym cyklu adsorpcyjnym. Większą sprawność desorpcji uzyskano w wyższych temperaturach prowadzenia procesu oraz przy wyższych wartościach napięć zasilającego. Ze względu na dużą lotność par IPA, pomimo prowadzenia kondensacji w ujemnej temperaturze (do -30°C), stopień odzysku alkoholu kształtował się na poziomie 70-89%. Wartości wskaźnika efektywności energetycznej w przypadku regeneracji węgla SB4 są na ogół niższe niż dla S4, co może świadczyć o mniejszym powinowactwie tego węgla względem adsorbowanego alkoholu. Potwierdzają to wartości izosterycznego ciepła adsorpcji par IPA na węglach S4 i SB4 wynoszące odpowiednio 66.57 i 56.98 kJ/mol [Downarowicz i Aleksandrak, 2016]. Z porównania tych danych wynika, że do regeneracji obu typów węgla aktywnego bierze się około 5÷6 razy więcej energii w stosunku do izosterycznego ciepła adsorpcji.

## Wnioski

Analiza wyników wykazała, że sprawność regeneracji metodą bezpośrednią rezystancyjną zależy od właściwości elektrycznych węgla aktywnego oraz wartości parametrów operacyjnych w tym procesie.

Adsorbenty o bardziej rozbudowanej strukturze wewnętrznej mają wyższą rezystywność, co obniża efektywność generacji ciepła *Joule'a* w fazie początkowej desorpcji. Proces ten przebiega bardziej efektywnie w wyższej temperaturze i przy wyższych napięciach. Efektywność tę można znacząco zwiększyć poprzez ograniczenie strat ciepła do otoczenia oraz skrócenie czasu trwania desorpcji.

## LITERATURA

- Downarowicz D. (2015). Adsorption characteristics of propan-2-ol vapours on activated carbon Sorbonorit 4 in ETSAprocess. *Adsorption*, 21, 87-98. DOI: 10.1007/s10450-015-9652-1
- Downarowicz D., Aleksandrak T. (2016). Adsorption of propanol isomer vapors on Sorbonorit B4 activated carbon: Equilibrium and spectroscopic studies. *J. Chem. Eng. Data*, 61, 3652-3665. DOI: 10.1021/acs.jced.6b00583.
- Downarowicz D., (2006). Ocena efektywności desorpcji par 2-propanolu w procesie ETSA. *Inż. Ap. Chem.* 45(5s), 37-38
- Paderewski M., Downarowicz D., (2002). Ocena możliwości zastosowania bezpośredniego ogrzewania oporowego do regeneracji wybranych węgla aktywnych. *Przem. Chem.* 81, 391-394
- Hung H.H., Lin T.-F., (2007). Prediction of the adsorption capacity for volatile organic compounds onto activated carbons by the Dubinin-Radushkevich-Langmuir model. *J. Air. & Waste Manage. Assoc.* 57, 497-506. DOI:10.3155/1047-3289.57.4.497