

MAREK TAŃCZYK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, JOLANTA JASCHIK, ARTUR WOJDYŁA, ELŻBIETA SOŁTYS

TEORETYCZNA ANALIZA ZATĘŻANIA METANU W POWIETRZU WENTYLACYJNYM KOPALŃ W PROCESACH ADSORPCJI ZMIENNOCIŚNIENIOWEJ I MEMBRANOWYM

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Celem pracy było określenie, poprzez wielowariantowe obliczenia symulacyjne, możliwości zateżenia metanu w mieszaninie z azotem w procesie adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) i procesie membranowym. W przypadku procesu PSA, w którym adsorbentem był węgiel aktywny Takeda G2X7/12, określono zależność stężenia metanu w gazie wzbogaconym i sprawności odzysku CH_4 od podstawowych parametrów ruchowych. Stwierdzono, że w symulowanym procesie można z bardzo dużą sprawnością odzysku (~90%) uzyskiwać strumień gazowy o stężeniu metanu wynoszącym około 1% obj., co umożliwia jego wykorzystanie w turbinach gazowych na paliwo ubogie. W przypadku procesu membranowego symulowano pracę modułu UBE CO-C05, określając zależność między stężeniem metanu, sprawnością jego odzysku, ciśnieniem po stronie zasilania i liczbą permeacji. Stwierdzono, że w module tym można uzyskać gaz wzbogacony o stężeniu metanu 0,5%, które jest wystarczające z punktu widzenia produkcji użytecznego ciepła w autotermicznym reaktorze rewersyjnym.

Słowa kluczowe: adsorpcja zmiennociśnieniowa, separacja membranowa, metan z powietrza wentylacyjnego kopalń (VAM)

In this study the enrichment of methane in ventilation air by pressure swing adsorption (PSA) and by membrane separation was investigated theoretically. In the case of the PSA process, which uses Takeda G2X7/12 activated carbon, the impact of various process parameters on the concentration of CH_4 in the enriched gas and methane recovery was determined. It was found that the PSA process can provide a gaseous stream containing ~1 vol. % of CH_4 with a high methane recovery (~90%). Such a stream may be used in lean-fuel turbines. In the case of the membrane process the UBE CO-C05 module was used and the relationship between the concentration of methane and its recovery, the pressure of feed gas and the permeation number was determined. It was found that in such a process the enriched stream containing ~0.5 vol. % of methane can be produced, which should ensure the recovery of heat when fed to a thermal reverse-flow reactor.

Keywords: pressure swing adsorption, membrane separation, ventilation air methane (VAM)

1. WPROWADZENIE

Jedną z bardziej istotnych kwestii o znaczeniu ekologicznym i gospodarczym, będącą przedmiotem zainteresowania wielu ośrodków badawczych, jest sprawa zagospodarowania metanu emitowanego z powietrzem wentylacyjnym, opuszczającym szyby kopalń węgla kamiennego. Zasadnicza trudność związana jest w tym przypadku z faktem, że metan występuje w bardzo małych stężeniach w potężnej masie balastu. W kopalniach krajowych z pojedynczego szybu odprowadza się od 270 000 do 1 400 000 $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$ mieszaniny powietrzno-metanowej o średnim stężeniu metanu wynoszącym około 0,3% obj. [1-2]. W ICh PAN opracowano technologię utleniania metanu z powietrza wentylacyjnego w niekatalitycznym, termicznym reaktorze rewersyjnym [2-3]. Wykazano, że reaktor taki może pracować autotermicznie już przy stężeniach metanu wynoszących 0,2% obj., jednak utylizacja wydzielanego ciepła jest możliwa przy stężeniach CH_4 wyższych od 0,4% obj. [2]. Wykorzystanie w tym przypadku energii zawartej w metanie emitowanym z powietrzem wentylacyjnym wiąże się zatem z koniecznością podwyższenia stężenia CH_4 w gazie zasilającym reaktor rewersyjny do poziomu wyższego niż 0,4% obj. Naturalnym sposobem zwiększenia stężenia CH_4 w powietrzu wentylacyjnym wydawać się może mieszanie go z wysokostężonym strumieniem gazu z odmetanowania. Metan z odmetanowania jest jednak już w polskich kopalniach wykorzystywany na szereg sposobów [4]. Alternatywą jest mieszanie powietrza wentylacyjnego z gazem ziemnym bądź zateżanie metanu metodami separacyjnymi. W tym drugim przypadku interesującą opcją wydają się procesy membranowe [5-6] lub proces adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA – pressure swing adsorption), opracowany w Instytucie na potrzeby wydzielania CO_2 ze strumieni spalin [7], przystosowany do zateżania niskostężonych zanieczyszczeń w powietrzu [8].

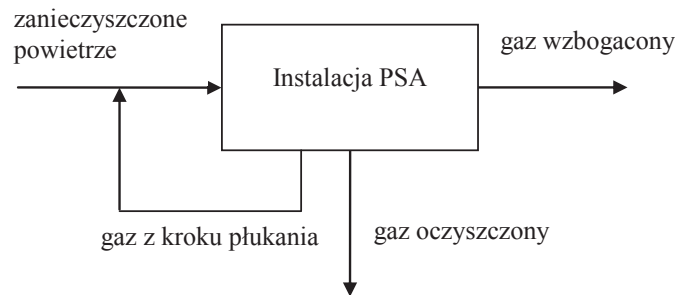
Celem zaprezentowanych w tej pracy badań było określenie możliwości zateżania metanu w mieszaninie z azotem w procesie PSA i membranowym. Przedstawiono w związku z tym wyniki wielowariantowych obliczeń symulacyjnych procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej z węglem aktywnym Takeda G2X7/12 jako adsorbentem oraz procesu membranowego opartego o komercyjny moduł CO–C05 firmy UBE, w których gazem zasilającym była sucha mieszanina azotu (99,8% obj.) i metanu (0,2% obj.) o natężeniu przepływu $2000 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$.

2. ZATEŻANIE METANU W PROCESIE PSA

2.1. ZAŁOŻENIA DO OBLICZEŃ

Schemat blokowy symulowanego procesu PSA do zateżania metanu w powietrzu wentylacyjnym przedstawiono na rysunku 1. Biorąc pod uwagę zbliżone pojemności adsorpcyjne azotu i tlenu na węglach aktywnych [9] założono, że rozdzielana będzie dwuskładnikowa mieszanina zawierająca azot i 0,2% obj. metanu, o nominalnym natężeniu przepływu $2000 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ i ciśnieniu 110 kPa. Instalację PSA opuszcza stru-

mieñ gazu oczyszczonego oraz strumieñ gazu wzbogaconego, którego część wykorzystuje się w procesie PSA, a reszta jest odprowadzana jako produkt. Założono, że ta część gazu oczyszczonego, która jest odprowadzana w krokach płukania gazem wzbogaconym, będzie zawracana na wlot instalacji PSA w celu poprawy sprawności odzysku metanu.



Rys. 1. Schemat blokowy symulowanego procesu PSA do zateżania metanu w powietrzu
Fig. 1. Block diagram of the simulated PSA process for the enrichment of methane in air

Przyjęto, że na cykl procesu PSA składają się następujące, realizowane sekwencyjnie kroki: zasilanie mieszaniną CH_4/N_2 , współprądowe rozprężanie, płukanie złoża strumieniem gazu wzbogaconego, przeciwprądowe rozprężanie, próżniowa regeneracja złoża adsorbentu oraz sprężanie częścią strumienia gazu oczyszczonego. Kroki zasilania, płukania i regeneracji próżniowej są prowadzone pod stałym ciśnieniem. W pozostałych krokach ciśnienie rośnie lub maleje. Założono też, że proces będzie prowadzony w instalacji PSA składającej się z 4 kolumn o średnicy 2 m i wysokości 4 m, wypełnionych węglem aktywnym Takeda G2X7/12. W obliczeniach wykorzystano model matematyczny procesu PSA przedstawiony w pracy [10], który został zaimplementowany w środowisku gPROMS. Do opisu równowagi adsorpcji składników rozdzielanej mieszaniny zastosowany został model multi-site Langmuir:

$$\frac{q_i^*}{q_{si}^*} = n_i b_i y_i p \left[1 - \sum_{j=1}^2 \frac{q_j^*}{q_{sj}^*} \right]^{n_i} \quad (1)$$

$$b = b_0 \cdot \exp\left(\frac{Q_{mL}}{T}\right) \quad (2)$$

W tabelach 1-3 przedstawiono podstawowe dane do obliczeń (parametry złoża adsorbentu, współczynniki izoterm adsorpcji i transportu masy oraz ciepła adsorpcji). Schemat instalacji PSA oraz przebieg cyklu przedstawiono w pracy [8].

Tab. 1. Współczynniki izotermy multi-site Langmuir
Tab. 1. Coefficients of the multi-site Langmuir isotherm

Gaz	q_s mol kg^{-1}	b_0 bar^{-n}	Q_{mL} K	n
N ₂	5,718	$3,712 \cdot 10^{-5}$	1948,9	2,822
CH ₄	6,633	$2,207 \cdot 10^{-5}$	2501,3	3,187

Tab. 2. Współczynniki transportu masy i całkowite ciepła adsorpcji
Tab. 2. Mass transfer coefficients and integral heats of adsorption

Gaz	CH ₄	N ₂
k, s ⁻¹	$2,40 \cdot 10^{-2}$	$2,17 \cdot 10^{-2}$
ΔH , kJ mol ⁻¹	15,61	13,16

Tab. 3. Właściwości złoża adsorbentu
Tab. 3. Properties of the adsorbent bed

ρ_u , kg m ⁻³	518,5
d_s , mm	2,0
ϵ	0,433
ϵ_s	0,567
c_s , J kg ⁻¹ K ⁻¹	1046,5

2.2. WYNIKI SYMULACJI NUMERYCZNYCH

Wyniki symulacji numerycznych procesu zatężania CH₄ w mieszaninie z powietrzem przy zastosowaniu węgla aktywnego Takeda G2X7/12 przedstawiono zbiorczo w tabeli 4 oraz na rysunkach 2-6. Podane tam wartości dotyczą cyklicznego stanu ustalonego, który był osiągany po około 100 cyklach PSA. Sprawność odzysku metanu była definiowana następująco:

$$\eta_{CH_4} = \frac{(V_{Prod} - V_{PŁ}^{wlot}) [CH_4]_{Rl+Reg}^{wylot}}{(V_Z^{wlot} - V_{PŁ}^{wylot}) [CH_4]_{VAM}^{wlot}} \quad (3)$$

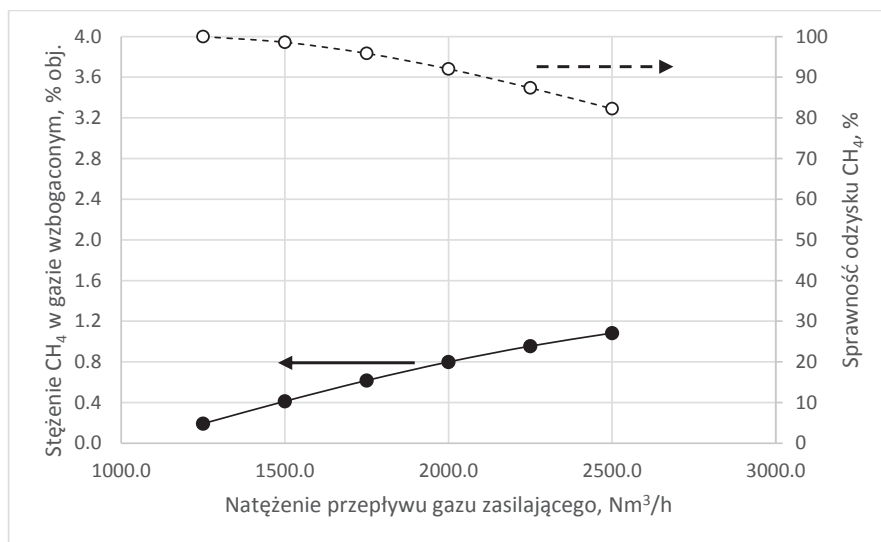
Na rysunku 2 przedstawiono stężenie metanu w gazie wzbogaconym oraz sprawność odzysku CH₄ w funkcji natężenia przepływu gazu zasilającego przy ustalonym natężeniu przepływu gazu w krokach płukania i regeneracji (przypadki 5 oraz 10-14 w tabeli 4). Jak widać na tym rysunku, dwukrotny wzrost natężenia przepływu przynosi prawie sześciokrotny wzrost stężenia metanu w gazie wzbogaconym przy stosunkowo niewielkim spadku sprawności odzysku (z blisko 100 do 80%).

Na rysunku 3 przedstawiono stężenie metanu w gazie wzbogaconym oraz sprawność odzysku CH₄ w funkcji natężenia przepływu gazu regenerującego przy ustalonym natężeniu przepływu gazu w kroku płukania oraz na wlocie do instalacji PSA (przypadki 1-7 w tabeli 4). Jak widać na tym rysunku, w analizowanym procesie można uzyskać ponad sześciokrotne wzbogacenie w metan przy sprawności odzysku przekraczającej 85%. Gdyby założyć, że stężenie metanu ma być zwiększone tylko do

około 1% obj., co mogłoby być wystarczające z punktu widzenia opłacalności generowania energii elektrycznej w turbinach na paliwo ubogie [11], to w przypadku węgla Takeda G2X7/12 odzyskiwano by już 90% metanu doprowadzanego do procesu.

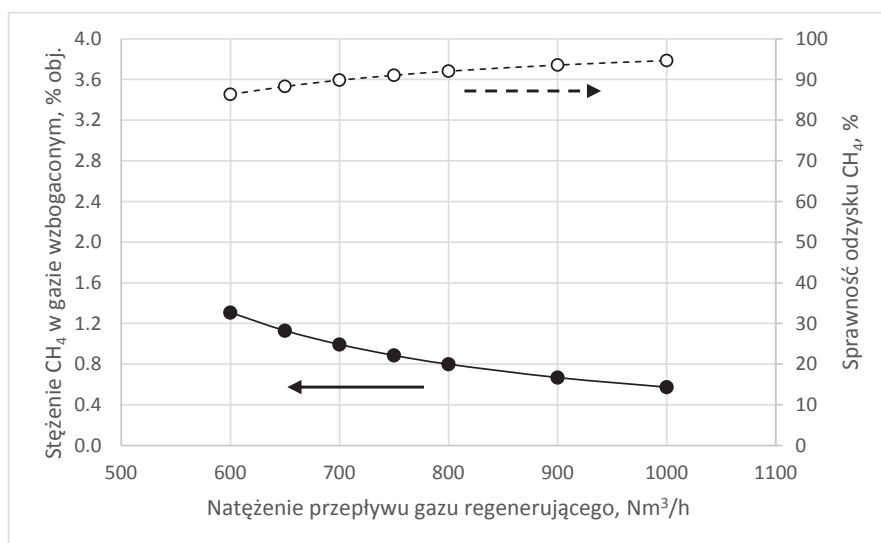
Tab.4. Wyniki symulacji numerycznych procesu zażęzania metanu
Tab.4. Results of simulations concerning the PSA process for the enrichment of methane

L.p.	Krok	p_{Reg}	V_Z^{wlot}	V_{Reg}^{wlot}	V_{PL}^{wlot}	$[CH_4]_{Rj+Reg}^{wylot}$	V_{Prod}	V_{PL}^{wylot}	η_{CH_4}
	s	kPa	$Nm^3 \cdot h^{-1}$	$Nm^3 \cdot h^{-1}$	$Nm^3 \cdot h^{-1}$	% obj	$Nm^3 \cdot h^{-1}$	$Nm^3 \cdot h^{-1}$	%
1	120	10	2000	600	1000	1,31	1127,4	1036,4	86,4
2	120	10	2000	650	1000	1,13	1150,7	1037,4	88,3
3	120	10	2000	700	1000	0,99	1174,2	1038,0	89,8
4	120	10	2000	750	1000	0,88	1197,9	1038,1	91,0
5	120	10	2000	800	1000	0,80	1221,7	1039,9	92,0
6	120	10	2000	900	1000	0,67	1269,5	1039,6	93,6
7	120	10	2000	1000	1000	0,57	1317,4	1039,9	94,7
8	120	15	2000	800	1000	0,96	1166,3	1038,5	83,4
9	120	5	2000	800	1000	0,66	1278,8	1039,3	96,4
10	120	10	2250	800	1000	0,95	1222,1	1038,3	87,4
11	120	10	2500	800	1000	1,08	1222,4	1037,8	82,3
12	120	10	1750	800	1000	0,62	1221,1	1039,7	95,9
13	120	10	1500	800	1000	0,41	1220,2	1040,5	98,6
14	120	10	1250	800	1000	0,19	1218,3	1041,1	100,0
15	100	10	2000	800	1000	0,52	1349,9	1048,3	95,3
16	80	10	2000	800	1000	0,35	1524,5	1057,4	97,6
17	60	10	2000	800	1000	0,24	1780,5	1058,7	99,4
18	140	10	2000	800	1000	1,35	1125,1	1029,6	87,0
19	120	10	2000	600	950	1,04	1123,3	988,3	88,9
20	120	10	2000	600	900	0,87	1120,1	939,5	90,5
21	120	10	2000	600	850	0,76	1117,4	890,3	91,5



Rys. 2. Stężenie i sprawność odzysku CH₄ w gazie wzbogaconym w funkcji natężenia przepływu gazu zasilającego na wlocie do instalacji PSA (przypadki 5,10-14 w tabeli 4)

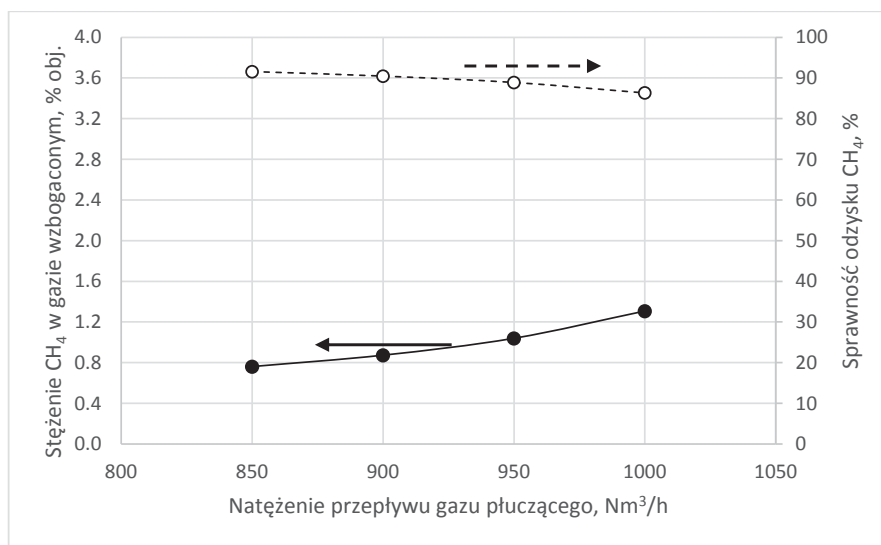
Fig. 2. Recovery and concentration of CH₄ in the enriched gas vs. feed gas flowrate at the inlet to the PSA installation (Runs 5,10-14 in Table 4)



Rys. 3. Stężenie i sprawność odzysku CH₄ w gazie wzbogaconym w funkcji wlotowego natężenia przepływu gazu regenerującego (przypadki 1-7 w tabeli 4)

Fig. 3. Recovery and concentration of CH₄ in the enriched gas vs. inlet gas flowrate in the regeneration step of PSA cycle (Runs 1-7 in Table 4)

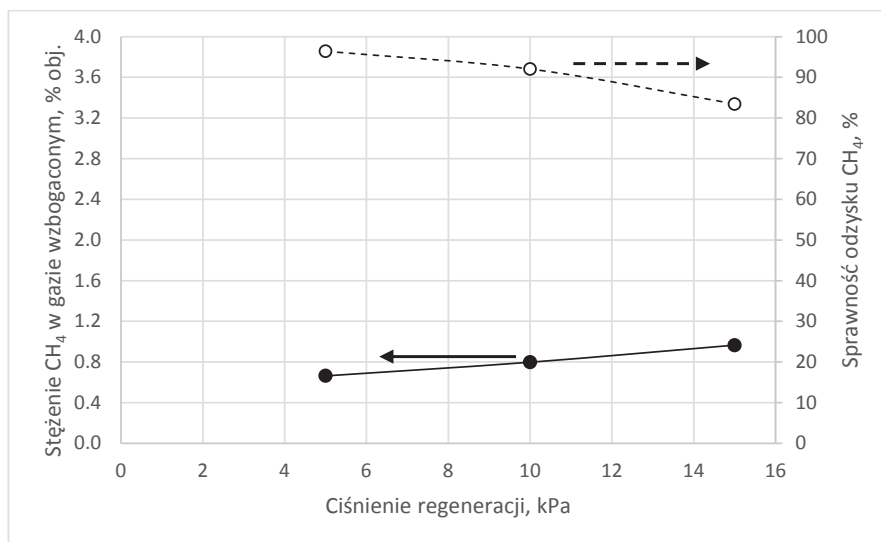
Na rysunku 4 przedstawiono z kolei stężenie i sprawność odzysku CH_4 w funkcji natężenia przepływu gazu płuczącego przy ustalonym natężeniu przepływu gazu w kroku regeneracji oraz na wlocie do instalacji PSA (przypadki 1 oraz 19-21 w tabeli 4). Jak można zauważyć, przepływ gazu wzbogaconego na wlocie w kroku płukania bardzo silnie wpływa na stężenie metanu. Zwiększenie tego parametru o około 18% prowadzi do wzrostu stężenia metanu w produkcie o ponad 72% przy spadku sprawności odzysku o niespełna 6 punktów procentowych.



Rys. 4. Stężenie i sprawność odzysku CH_4 w gazie wzbogaconym w funkcji wlotowego natężenia przepływu gazu płuczącego (przypadki 1, 19-21 w tabeli 4)

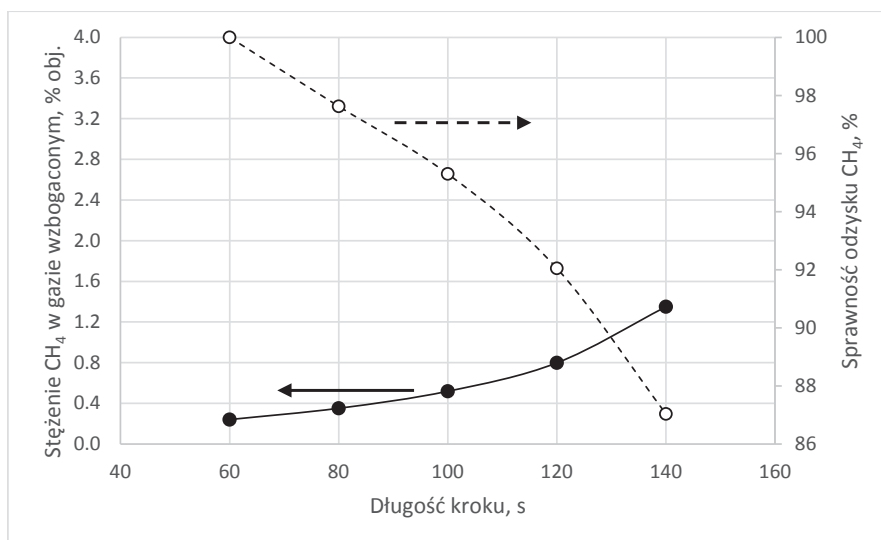
Fig. 4. Recovery and concentration of CH_4 in the enriched gas vs. inlet gas flowrate in the purge step of PSA cycle (Runs 1, 19-21 in Table 4)

Zależność stężenia metanu w gazie wzbogaconym oraz sprawności odzysku CH_4 od ciśnienia regeneracji przedstawiono na rysunku 5 (przypadki 5, 8 i 9 w tabeli 4). Jak można zaobserwować, wzrost ciśnienia regeneracji, którego wartość będzie znacząco wpływać na zużycie energii elektrycznej w procesie, prowadzi jednocześnie do zwiększenia stężenia CH_4 i spadku sprawności odzysku metanu, co jest bezpośrednio związane ze znacznym zmniejszeniem się ilości gazu wzbogaconego. Jednak dla węgla Takeda G2X7/12 zwiększenie ciśnienia regeneracji w celu obniżenia nakładu energetycznego związanego z zateżaniem metanu wydaje się uzasadnione, gdyż stężeniu CH_4 wynoszącym ok. 1% obj. towarzyszy sprawność odzysku metanu na stosunkowo wysokim poziomie ok. 83%.



Rys. 5. Stężenie i sprawność odzysku CH₄ w gazie wzbogaconym w funkcji ciśnienia regeneracji (przypadki 5, 8, 9 w tabeli 4)

Fig. 5. Recovery and concentration of CH₄ in the enriched gas vs. regeneration pressure (Runs 5, 8, 9 in Table 4)



Rys. 6. Stężenie i sprawność odzysku CH₄ w gazie wzbogaconym w funkcji długości kroku cyklu PSA (przypadki 5, 15-18 w tabeli 4)

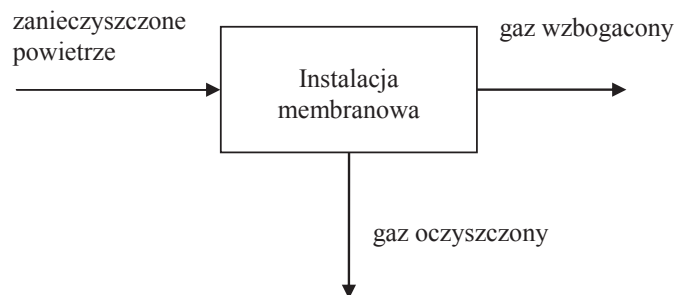
Fig. 6. Recovery and concentration of CH₄ in the enriched gas vs. the length of a single step of PSA cycle (Runs 5, 15-18 in Table 4)

Na rysunku 6 zaprezentowano wpływ długości kroku cyklu PSA na stężenie i sprawność odzysku CH_4 przy ustalonym natężeniu przepływu gazu w krokach regeneracji, płukania oraz na wlocie do instalacji PSA (przypadki 5 oraz 15-18 w tabeli 4). Jak widać na tym rysunku, wydłużanie czasu trwania kroku w instalacji PSA od 60 do 100 s prowadzi z jednej strony do monotonicznego wzrostu wzbogacenia w metan, a z drugiej do spadku sprawności odzysku metanu. Gdy długość kroku przekracza 100 s, następuje znaczący skok stężenia metanu, jednak przy znaczącym spadku sprawności odzysku.

3. ZATEŻANIE METANU W PROCESIE MEMBRANOWYM

3.1. ZAŁOŻENIA DO OBLICZEŃ

Schemat blokowy symulowanego procesu membranowego do zateżania metanu w powietrzu wentylacyjnym przedstawiono na rysunku 7. Założono, że rozdzielana będzie mieszanina o natężeniu przepływu $2000 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ ($89,206 \text{ kmol/h}$) zawierająca azot (99,8% obj.) i metan (0,2% obj.), a moduł membranowy opuszcza strumień gazu oczyszczonego (permeat) oraz strumień gazu wzbogaconego (retentat).



Rys. 7. Schemat blokowy symulowanego procesu membranowego do zateżania metanu w powietrzu
Fig. 7. Block diagram of the simulated membrane process for the enrichment of methane in air

W obliczeniach wykorzystano model matematyczny i symulator numeryczny, opracowane w latach ubiegłych dla przypadku tłokowego przepływu po stronie zasilania i swobodnego odpływu permeatu [12]. Założono, że ciśnienie po stronie permeatu będzie wynosić 1 bar, a idealny współczynnik rozdziału CH_4/N_2 jest równy 0,529. Współczynnik ten został wyznaczony doświadczalnie dla modułu UBE CO-C05 [5-6]. Zmienianymi w symulacjach parametrami były ciśnienie po stronie zasilania oraz bezwymiarowa liczba permeacji (R):

$$R = \frac{A \cdot Q_{\text{N}_2} \cdot p_z}{N_z} \quad (4)$$

Przy ustalonych wartościach współczynnika permeacji (Q_{N_2}), ciśnienia po stronie zasilania (p_z) oraz natężenia przepływu gazu zasilającego (N_z) zmiana liczby permeacji

obrazuje zmianę powierzchni modułu membranowego. Ciśnienie zasilania zmieniano w zakresie od 1,25 do 3 bar z krokiem 0,25 bar, a jego wartość obrazuje też bezpośrednio w tym przypadku wartość stosunku ciśnień po stronie zasilania i permeatu.

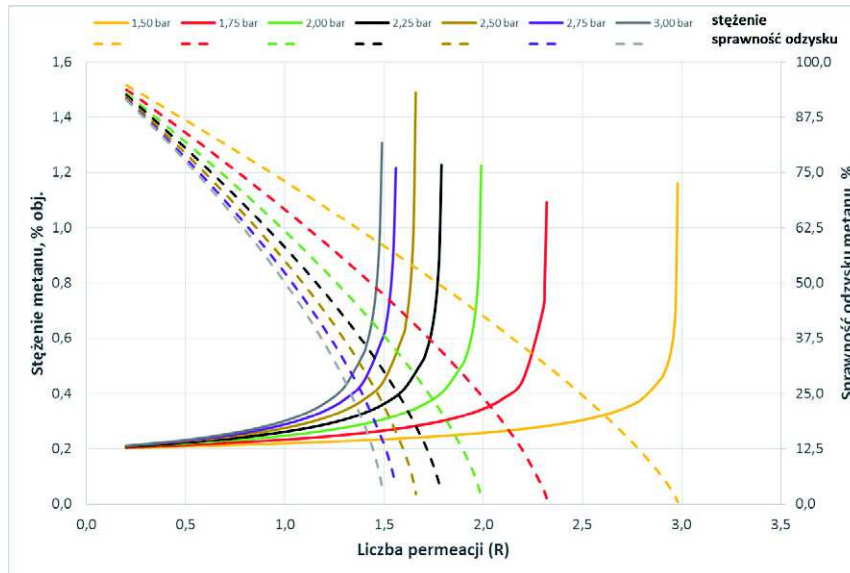
3.2. WYNIKI SYMULACJI NUMERYCZNYCH

Wyniki symulacji numerycznych procesu zateżnienia CH_4 w mieszaninie z powietrzem przy zastosowaniu modułu UBE CO-C05 przedstawiono na rysunkach 8 i 9. Sprawność odzysku metanu jest wyrażona równaniem:

$$\eta_{\text{CH}_4} = \frac{N_{\text{Ret}}^{\text{wylot}}[\text{CH}_4]_{\text{Ret}}^{\text{wylot}}}{N_{\text{Z}}^{\text{wylot}}[\text{CH}_4]_{\text{Z}}^{\text{wylot}}} \cdot 100\% \quad (5)$$

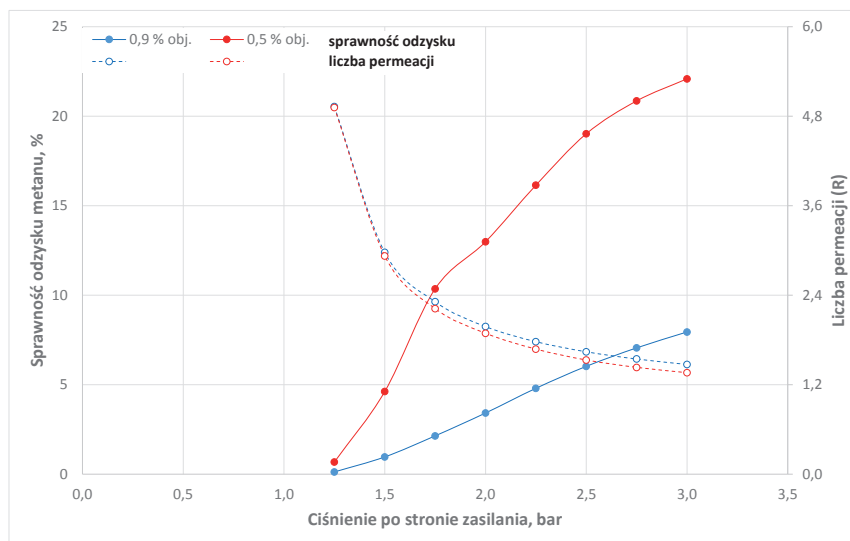
Rysunek 8 obrazuje związek między stężeniem metanu, sprawnością jego odzysku, ciśnieniem po stronie zasilania i liczbą permeacji. Jak widać na tym rysunku, dzięki zwiększaniu liczby permeacji (powierzchni modułu membranowego) przy zadanym ciśnieniu po stronie zasilania można doprowadzić do zwiększenia stężenia metanu w gazie wzbogaconym, którym w tym przypadku jest retentat, do wartości przekraczającej 1% obj. Odbywa się to jednak kosztem radykalnego spadku sprawności odzysku CH_4 . Niezależnie od ciśnienia po stronie zasilania stężenie metanu w retentacie początkowo rośnie łagodnie ze wzrostem liczby permeacji do poziomu 0,35 - 0,4% obj., po czym zaczyna wzrastać bardzo silnie. Przyrost stężenia staje się asymptotyczny w pobliżu liczb permeacji odpowiadających powierzchni, przy której cały gaz przeszedłby na stronę permeatu. Odcinki łagodnego wzrostu stężenia znacznie się wydłużają, gdy spada ciśnienie po stronie zasilania. Oznacza to, że zmniejszenie ciśnienia zasilania z 1,75 do 1,5 bar wymagałoby zwiększenia powierzchni membrany o ponad 30%, by utrzymać stężenie CH_4 w retentacie na poziomie 0,4% obj. Natomiast w przypadku podobnej zmiany ciśnienia z 3 do 2,75 bar powierzchnia membrany musiałaby wzrosnąć już tylko o około 8%.

Na rysunku 9 zobrazowano zależność między sprawnością odzysku metanu, liczbą permeacji i ciśnieniem po stronie zasilania w sytuacji, gdy stężenie CH_4 w gazie wzbogaconym wynosi 0,5 i 0,9% obj. Jak widać wprost na tym rysunku, w rozważanym zakresie ciśnień zasilania 1,25-3 bar sprawność odzysku metanu rośnie ze wzrostem tego ciśnienia. Wzrostowi ciśnienia zasilania towarzyszy spadek liczby permeacji (czyli powierzchni membrany), zbliżony w przypadku obu poziomów wzbogacenia. Jakkolwiek jest możliwe uzyskanie w module UBE CO-C05 znaczącego wzbogacenia w metan (z 0,2 do 0,9% obj.), to sprawność odzysku jest bardzo mała i nie przekracza 10%. Znaczne zwiększenie sprawności odzysku uzyskuje się ograniczając stężenie metanu w retentacie do poziomu 0,5%, który mógłby być już wystarczający z punktu widzenia produkcji użytecznego ciepła w autotermicznym reaktorze rewersyjnym [2]. Jak można też zauważyć na rysunku 9, innym korzystnym aspektem ograniczenia stopnia wzbogacenia jest niewielkie zmniejszenie powierzchni membrany przy ciśnieniach zasilania wyższych od 2 bar.



Rys. 8. Wpływ ciśnienia i liczby permeacji na stężenie i sprawność odzysku metanu

Fig. 8. The effect of pressure and the permeation number on the concentration and recovery of methane



Rys. 9. Zależność między sprawnością odzysku metanu, liczbą permeacji i ciśnieniem po stronie zasilania przy stężeniu metanu w gazie wzbogaconym wynoszącym 0,5 i 0,9% obj.

Fig. 9. Relationship between methane recovery, permeation number and feed gas pressure at methane concentration in the enriched gas of 0.5 and 0.9 vol. %

WNIOSKI

- Przeprowadzono obliczenia symulacyjne procesu zateżenia metanu (0,2% obj.) w mieszaninie z azotem (99,8% obj.) w czterokolumnowej instalacji do adsorpcji zmienności ciśnieniowej (PSA), wypełnionej węglem aktywnym Takeda G2X7/12. Określono zależność stężenia metanu w gazie wzbogaconym oraz sprawności odzysku CH₄ od takich parametrów ruchowych jak natężenia przepływu kluczowych strumieni gazowych, ciśnienie regeneracji oraz czas trwania kroku cyklu PSA. Stwierdzono, że w symulowanym procesie można, ze sprawnością odzysku przekraczającą 85%, uzyskać gaz wzbogacony zawierający ponad 1,2% obj. metanu.
- Na podstawie wykonanych symulacji numerycznych stwierdzono także, że dla różnych kombinacji parametrów ruchowych można z bardzo dużą sprawnością odzysku (~90%) uzyskiwać strumień gazowy o stężeniu metanu wynoszącym około 1% obj., co w świetle doniesień literaturowych umożliwia wykorzystanie takiego gazu w turbinach gazowych na paliwo ubogie.
- Przeprowadzono obliczenia symulacyjne procesu zateżenia metanu (0,2% obj.) w mieszaninie z azotem (99,8% obj.) w module membranowym UBE CO-C05, określając zależność między stężeniem metanu, sprawnością jego odzysku, ciśnieniem po stronie zasilania i liczbą permeacji. Stwierdzono, że w module tym, poprzez odpowiedni dobór stosunku ciśnień po stronie zasilania i permeatu oraz powierzchni modułu (obrazowanej przez liczbę permeacji), można uzyskać gaz wzbogacony o stężeniu 0,9% obj. lub wyższym, jednak przy bardzo niskiej sprawności odzysku, nie przekraczającej 10%. Stwierdzono ponadto, że sprawność odzysku można znacząco zwiększyć ograniczając stężenie CH₄ w gazie wzbogaconym do poziomu 0,5%, który mógłby być już wystarczający z punktu widzenia produkcji użytecznego ciepła w autotermicznym reaktorze rewersyjnym.
- W wyniku przeprowadzonych badań dopracowano narzędzia obliczeniowe oraz zgromadzono dane, które będą pomocne przy dalszych badaniach procesu zateżenia metanu w powietrzu wentylacyjnym emitowanym z szybów kopalń węglowych, w tym przy określaniu jego opłacalności energetycznej.

OZNACZENIA – SYMBOLS

A	– powierzchnia membrany, m ² membrane area
b_0	– współczynnik w równaniu izotermy multisite Langmuir, bar ⁻ⁿ coefficient of the multisite Langmuir isotherm
c	– ciepło właściwe, J kg ⁻¹ K ⁻¹ specific heat capacity
d_s	– średnica ziarna adsorbentu, mm

N	particle diameter of adsorbent bed – natężenie przepływu gazu, kmol h^{-1} gas flow rate
k	– współczynnik przenikania masy, s^{-1} mass transfer coefficient
n	– wykładnik w równaniu izotermi multisite Langmuir coefficient of the multisite Langmuir isotherm
p	– ciśnienie, bar lub kPa pressure
Q_{N_2}	– współczynnik permeacji azotu, $\text{kmol h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$ permeability coefficient
Q_{mL}	– współczynnik w równaniu izotermi multisite Langmuir, K coefficient of the multisite Langmuir isotherm
q^*	– stężenie równowagowe w fazie zaadsorbowanej, mol kg^{-1} lub kmol kg^{-1} equilibrium concentration of adsorbed phase
q_s	– stężenie równowagowe w fazie zaadsorbowanej przy $p \rightarrow \infty$, mol kg^{-1} lub kmol kg^{-1} equilibrium concentration of adsorbed phase at $p \rightarrow \infty$
R	– liczba permeacji ($= A \cdot Q_{N_2} \cdot p_z / N_z$) permeation number
T	– temperatura, K temperature
V	– natężenie przepływu gazu, $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$ volumetric gas flow rate
y	– udział molowy mole fraction
ΔH	– ciepło adsorpcji, J kmol^{-1} lub kJ mol^{-1} heat of adsorption
ϵ	– porowatość złoża bed porosity
ϵ_s	– porowatość ziarna particle porosity
η_{CH_4}	– sprawność odzysku metanu w procesie, % methane recovery
ρ_u	– gęstość usypowa złoża, kg m^{-3} bed density

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

i, j	– składnik i, j i, j - component
$P\bar{L}$	– krok płukania strumieniem gazu wzbogaconego purge with the enriched gas stream
$Prod$	– produkt, gaz wzbogacony w CH_4 product, gas enriched in CH_4
$R\downarrow$	– krok rozprężania przeciwnieprądowego countercurrent depressurization
Reg	– krok regeneracji próżniowej vacuum regeneration
Ret	– dotyczy retentatu retentate
s	– faza stała (złoże lub ziarno adsorbentu)

	solid phase (bed or particle of the bed)
Z	– krok zasilania (adsorpcji), zasilanie w procesie membranowym feed (adsorption), feed in the membrane process
VAM	– powietrze wentylacyjne, gaz surowy ventillation air, raw gas
wlot	– dotyczy parametrów gazu doprowadzanego do kolumny/modułu membranowego inlet gas parameters
wylot	– dotyczy parametrów gazu wyprowadzanego z kolumny/modułu membranowego outlet gas parameters

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Nawrat S., Gatnar K., 2008. Ocena stanu i możliwości utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego podziemnych kopalń węgla kamiennego, *Polityka Energetyczna*, 11 (Zeszyt 2), 69-83, <https://min-pan.krakow.pl/Wydawnictwa/PE112/08-nawrat-gatnar.pdf>.
- [2] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., 2011. Spalanie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń w termicznym reaktorze rewersyjnym, *Przem. Chem.*, 90/10, 1917-1923.
- [3] Gosiewski K., Pawlaczyk A., 2014. Catalytic or thermal reversed flow combustion of coal mine ventilation air methane: What is better choice and when? *Chem. Eng. J.*, 238, 78-85, DOI: 10.1016/j.cej.2013.07.039
- [4] Gatnar K. 2006. Metan pokładów węgla jako paliwo alternatywne – przykłady rozwiązań w Jastrzębskiej Spółce Węglowej S.A., *Polityka Energetyczna*, 9 (Zeszyt specjalny), 423-437, https://se.min-pan.krakow.pl/pelne_teksty20/k20_gatnar.pdf.
- [5] Warmuziński K., Jaschik M., Tańczyk M., Wojdyła A., Janusz-Cygan A., Sołtys E., 2016. Badania procesu rozdziału mieszaniny metan – azot w komercyjnych modułach membranowych, *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk*, 20, 117-125, <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-20-2016.pdf>.
- [6] Jaschik M., Tańczyk M., Wojdyła A., Janusz-Cygan A., Warmuziński K., Sołtys E., 2017. Zastosowanie separacji membranowej do zateżnienia metanu pochodzącego z powietrza wentylacyjnego kopalń, *Prace Naukowe ICh PAN*, 21, 5-14, <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-21-2017.pdf>.
- [7] Warmuziński K., Tańczyk M., Jaschik M., 2015. Experimental study on the capture of CO₂ from flue gas using adsorption combined with membrane separation, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 37, 182-190, DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.03.009.
- [8] Tańczyk M., Jaschik M., Warmuziński K., Wojdyła A., Piech D., Janusz-Cygan A., Sołtys E., 2015. Zateżnienie niskostężonych zanieczyszczeń gazowych w strumieniu powietrza w doświadczalnej instalacji do adsorpcji zmienności ciśnieniowej, *Prace Naukowe ICh PAN*, 19, 49-59, <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-19-2015.pdf>.
- [9] Ruthven D. M., 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York.
- [10] Tańczyk M., Warmuziński K., Jaschik M., Wojdyła A., Gielzak K., 2010. Separation of carbon dioxide from flue gases by pressure swing adsorption, *Chemical and Process Engineering*, 31, 359-372.
- [11] Bałys M., Szczurkowski J., Czepirski L., 2016. Adsorption technology for ventilation air methane enrichment, in: Eds. Borowski M., Swolkień J., *Selected issues related to mining and clean coal technology*, AGH University of Science and Technology, 253-257.
- [12] Tańczyk M., Warmuziński K., Janusz-Cygan A., Jaschik M., 2011. Investigation of membrane performance in the separation of carbon dioxide, *Chem. Process Eng.*, 32, (4), 291-298. DOI: 10.2478/v10176-011-0023-5.

MAREK TAŃCZYK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, JOLANTA JASCHIK, ARTUR WOJDYŁA, ELŻBIETA SOŁTYS

THEORETICAL ANALYSIS OF THE ENRICHMENT OF METHANE IN VENTILATION AIR
BY PRESSURE SWING ADSORPTION AND MEMBRANE SEPARATION

The removal of ventilation air methane (VAM) is an important ecological and economic issue. The main difficulty in this case is related to the fact that methane occurs in a very small concentration in a huge amount of ballast. In Polish coal mines, from 270,000 to 1,400,000 m³ (STP) h⁻¹ of the air-methane mixture with the average methane concentration of about 0.3 vol.% is discharged from a single shaft [1-2]. The ICE PAS has developed a technology for oxidizing methane from ventilation air in a non-catalytic, thermal reverse-flow reactor [2-3]. It has been shown that this reactor can work auto-thermally already at methane concentrations of 0.2% vol., However, the utilization of the released heat is possible at concentrations of methane higher than 0.4% vol. [2]. Therefore, PSA and membrane processes for the enrichment of methane in ventilation air were investigated theoretically in this study.

A four-column PSA installation, presented in details in [7-8] and schematically in Fig.1, was fed with a mixture of methane (0.2 vol.%) and nitrogen (99.8 vol.%) with a pressure of 110 kPa and flowrate of 2000 m³ (STP) h⁻¹. Activated carbon Takeda G2X7/12 was used as an adsorbent. The mathematical model used in the simulations is presented in [10] and the basic data for calculations are given in Tables 1-3. The process produces a stream of purified air and a stream enriched in CH₄. The latter is partially used in the purge step of the PSA cycle.

The results of numerical simulations are presented in Table 4 and in Figures 2-6. It was found that a two-fold increase in the feed gas flowrate leads to a rise in the concentration of methane by a factor of 6 (Fig. 2) with a relatively small decrease (from ~100 to 80%) of CH₄ recovery (defined by Eq.3). As was shown in Fig. 3 it is possible to attain almost 6-fold rise of CH₄ concentration with a recovery exceeding 85% by properly choosing a flow rate of the purified stream during vacuum regeneration step of the PSA cycle.

A block diagram of the simulated membrane process for the enrichment of methane in air is presented in Fig.7. As in the case of PSA, the process was fed with a mixture of methane (0.2 vol.%) and nitrogen (99.8 vol.%) with a flowrate of 2000 m³ (STP) h⁻¹. The mathematical model used in the simulations is presented in [12]. The UBE CO-C05 membrane module was considered in the analysis which provides an CH₄/N₂ ideal selectivity of 0.529 [5-6]. It was assumed that the pressure at the permeate side is equal to 1 bar and the parameters changed in the simulations are the feed gas pressure and the permeation number (Eq. 4). Recovery of methane was defined in this case by Eq. 5.

Figure 8 shows the relationship between the methane concentration and recovery, the pressure of feed gas and the permeation number. As can be seen, a rise of permeation number (and consequently of membrane area) at a given feed gas pressure may lead to an increase of CH₄ concentration even up to 1 vol.%, however, at the expense of a significant reduction of its recovery. Reducing the level of methane enrichment to 0.5 vol.% (sufficient from the point of view of the generation of heat in a thermal reverse-flow reactor) may assure methane recovery >20% at a moderate feed gas pressure (~3 bar) and a low membrane area (Fig.9).

Received: 25.09.2018

Accepted: 22.10.2018