

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

## ANALIZA PRZYDATNOŚCI MATERIAŁÓW MEMBRANOWYCH DO PROCESU ZATEŻANIA METANU Z POWIETRZA WENTYLACYJNEGO KOPALŃ

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

Przeprowadzono analizę możliwości wykorzystania istniejących materiałów membranowych na potrzeby separacji metanu zawartego w mieszaninach gazowych. Wytypowano grupę materiałów, które potencjalnie można zastosować do procesów zateżania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń. Przeprowadzono także obliczenia symulacyjne procesu permeacji dla jednej wytypowanej membrany. Stwierdzono, że w procesie membranowym, wykorzystującym taką membranę, można uzyskać gaz wzbogacony o stężeniu metanu co najmniej 0,5%, które jest wystarczające z punktu widzenia produkcji użytecznego ciepła w autotermicznym reaktorze rewersyjnym.

*Słowa kluczowe:* metan z powietrza wentylacyjnego kopalń (VAM), separacja membranowa, membrany polimerowe, membrany nieorganiczne, membrany MMMs

An analysis of the possibilities of using existing membrane materials for the separation of methane contained gas mixtures was carried out. A group of materials was selected that could potentially be used for the recovery of methane from mine ventilation air. Simulation of the permeation process for the selected membrane were also carried out. It was found that in such a process the enriched stream containing at least 0.5 vol% of methane can be produced, which should ensure the heat recovery when fed to a thermal reverse-flow reactor.

*Keywords:* ventilation air methane (VAM), membrane separation, polymeric membranes, inorganic membranes, MMMs membranes

### 1. WPROWADZENIE

Jedną z bardziej istotnych kwestii o znaczeniu ekologicznym i gospodarczym jest zagospodarowanie metanu emitowanego z powietrzem wentylacyjnym, opuszczającym szyby kopalń węgla kamiennego i określanego w literaturze jako VAM (ventilation air methane). Metan wydzielający się z pokładów węgla jest odprowadzany na powierzchnię w procesach przewietrzania i odmetanowania. Usuwanie metanu w kopalniach ma przede wszystkim wyeliminować zagrożenie eksplozji mieszanki powietrzno-metanowej. Z drugiej strony metan to wysokoenergetyczne paliwo, które

może być wykorzystane do produkcji energii elektrycznej i ciepłej. W kopalniach krajowych z pojedynczego szybu odprowadza się od 270 000 do 1 400 000 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> mieszaniny powietrzno-metanowej o średnim stężeniu metanu wynoszącym około 0,3% obj. [1,2]. Zasadnicza trudność w wykorzystaniu tego gazu związana jest z faktem, że metan w powietrzu wentylacyjnym kopalń występuje w bardzo małym stężeniu w potężnej masie balastu. W ostatnich latach opracowano wiele urządzeń i technologii pozwalających gospodarczo wykorzystywać w instalacjach ciepłowniczo-energetycznych metan odprowadzany w procesach odmetanowania kopalń węgla kamiennego. Jednak urządzenia te wymagają ustabilizowanego stężenia metanu na poziomie co najmniej 0,5% obj. [1–7]. W 2016 roku prowadzono na świecie 13 projektów dotyczących VAM [8]. Prawie wszystkie te projekty dotyczyły spalania metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym kopalń w różnego typu reaktorach czy turbinach gazowych, a tylko jeden projekt dotyczył wzbogacania VAM w metan metodami adsorpcyjnymi [9].

W ICh PAN opracowano technologię utleniania metanu z powietrza wentylacyjnego w niekatalitycznym, termicznym reaktorze rewersyjnym [2,10]. Wykazano, że reaktor taki może pracować autotermicznie już przy stężeniach metanu wynoszących 0,2% obj., jednak utylizacja wydzielanego ciepła jest możliwa przy stężeniach CH<sub>4</sub> 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<sub>4</sub> w gazie zasilającym reaktor rewersyjny do poziomu wyższego niż 0,4% obj. Naturalnym sposobem zwiększenia stężenia CH<sub>4</sub> 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 [11]. Alternatywą jest mieszanie powietrza wentylacyjnego z gazem ziemnym bądź zateżanie metanu metodami separacyjnymi. W tym drugim przypadku interesującymi opcjami mogą być albo proces hybrydowy adsorpcyjno-membranowy, opracowany w Instytucie na potrzeby wydzielania CO<sub>2</sub> ze strumieni spalin [12] i przystosowany do zateżania niskostężonych zanieczyszczeń w powietrzu [13] albo sama technologia membranowa.

Na świecie istnieje już wiele przemysłowych instalacji membranowych do separacji gazów. Są to przede wszystkim instalacje do odzyskiwania wodoru po syntezie amoniaku, rozdziału powietrza, usuwania CO<sub>2</sub> z gazu ziemnego i biogazu czy wychwytu lotnych związków organicznych [14–17]. Procesy membranowe cechują się zwartą zabudową modułów, łatwym powiększaniem skali procesu prowadzonego w sposób ciągły, niskim zużyciem energii (co wynika z braku przejść międzyfazowych) oraz brakiem konieczności stosowania dodatkowych sorbentów, co czyni je niezwykle atrakcyjnym, niskoenergetycznym rozwiązaniem w wielu procesach [16–19]. Jako ograniczenia w upowszechnianiu procesów membranowych do podwyższania stężenia metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym kopalń wymienia się zarówno konieczność sprężania ogromnej ilości gazu o niskiej zawartości CH<sub>4</sub>

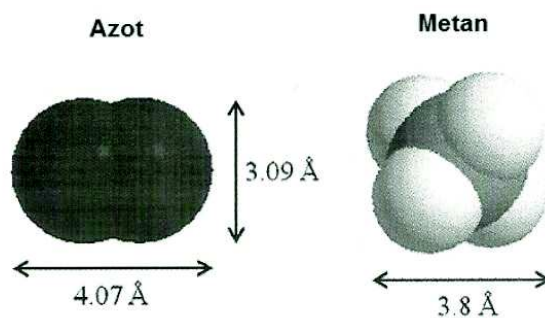
(<0,3% obj.), jak i stosowania membran o bardzo dużych powierzchniach, narażonych przy tym na obecne w powietrzu wentylacyjnym zanieczyszczenia.

Od układów stosowanych do podwyższania stężenia metanu w VAM oczekuje się stabilnego stężenia  $\text{CH}_4$  na poziomie 0,5% obj. przy jak najmniejszej energochłonności procesu. Dostępne obecnie komercyjne membrany stosowane do rozdzielania metanu, ze względu na znikomą zawartość metanu w VAM, nie gwarantują uzyskania odpowiedniego stężenia w pojedynczym układzie (procesie), a wielostopniowe układy membranowe mogą być ekonomicznie nieopłacalne. Dlatego większość badań skierowana jest na poszukiwanie nowych materiałów membranowych do separacji metanu, a ich krótki przegląd można znaleźć m.in. w pracach Bakera i Lowa [16], Ninga i Korosa [17], Carreona [18,19] oraz Sanyala i współpracowników [20].

Celem pracy było określenie przydatności tradycyjnych i nowo opracowywanych materiałów membranowych na potrzeby separacji metanu z mieszanin gazowych, a w szczególności wytypowanie grupy materiałów membranowych do zateżniania  $\text{CH}_4$  pochodzącego z powietrza wentylacyjnego kopalń. Dla wytypowanej membrany MMM – Matrimid 5218/CMS (800°C) przeprowadzono obliczenia symulacyjne procesu permeacji.

## 2. SEPARACJA MEMBRANOWA $\text{N}_2/\text{CH}_4$

Separacja  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  jest trudna do przeprowadzenia ze względu na podobną wielkość cząsteczek azotu i metanu, por. rys.1.

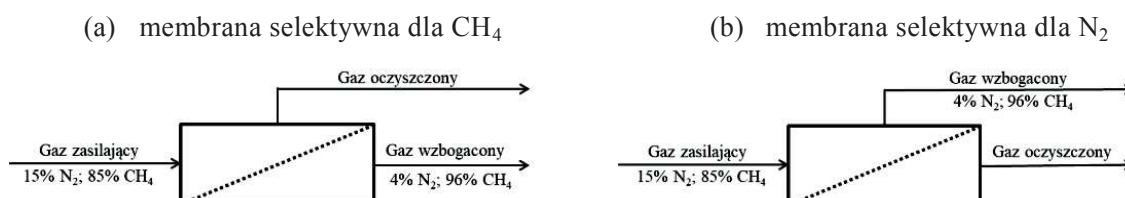


Rys. 1. Rozmiary i kształty cząsteczek  $\text{N}_2$  i  $\text{CH}_4$  [17]  
Fig. 1. Sizes and shapes of  $\text{N}_2$  and  $\text{CH}_4$  molecule [17]

Membrany stosowane do rozdzielania mieszaniny  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  mogą być selektywne zarówno dla metanu, jak i dla azotu. Na rys. 2 pokazano tego typu membrany.

O przydatności danej membrany w procesach separacji gazów świadczą zarówno wartości współczynników permeacji (determinujące wymaganą powierzchnię membrany), jak i współczynniki separacji, wpływające na czystość produktu. Obie te wielkości powinny być jak najwyższe. Jednak w procesach separacyjnych działających na podstawie selektywności dyfuzyjnej obserwowany jest efekt odwrotnej zależności

między przepuszczalnością i selektywnością, tzn. lepiej przepuszczalne membrany są zwykle mniej selektywne i odwrotnie. W przypadku wielostopniowej separacji membranowej bardziej opłacalne ekonomicznie będą membrany lepiej separujące azot, gdyż w tym przypadku gaz bogaty w  $\text{CH}_4$  pozostanie pod podwyższonym ciśnieniem i nie będzie konieczne jego ponowne sprężanie przed kolejnym stopniem.



Rys. 2. Moduł membranowy do separacji mieszaniny  $\text{N}_2/\text{CH}_4$ ;

(a) membrana selektywna dla metanu; (b) membrana selektywna dla azotu [18]

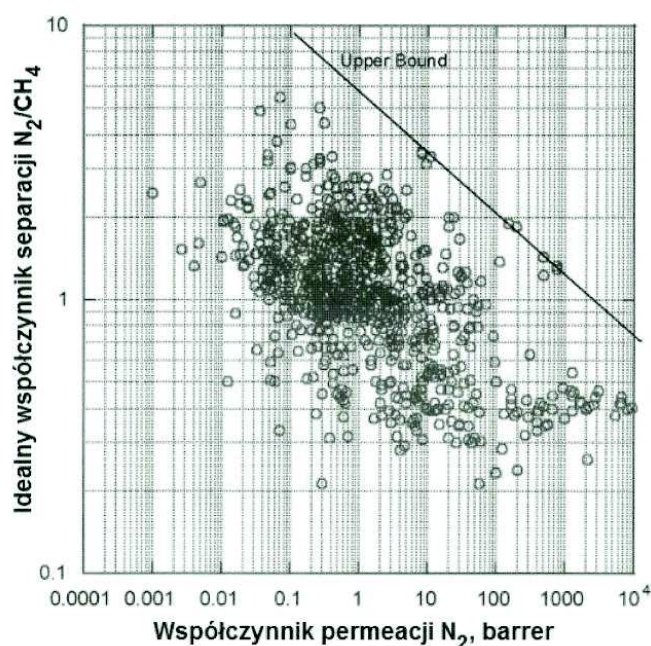
Fig. 2. Membrane module for the separation of  $\text{N}_2/\text{CH}_4$ ;

(a)  $\text{CH}_4$ -selective membrane; (b)  $\text{N}_2$ -selective membrane [18]

## 2.1 MEMBRANY POLIMEROWE

Separacja mieszaniny gazowej w membranach polimerowych opiera się na rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnym transporcie masy. Na rys. 3 i w tabeli 1 przedstawiono parametry transportowe wybranych polimerowych materiałów membranowych stosowanych do separacji  $\text{N}_2/\text{CH}_4$ . Rys. 3 jest wykresem poglądowym. Każdy symbol umieszczony na tym wykresie oznacza inny materiał membranowy, dla którego określono współczynnik separacji  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  w funkcji współczynnika permeacji  $\text{N}_2$  w określonej temperaturze.

Jak można zauważyć selektywność membran polimerowych do separacji  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  nie jest wysoka, co stanowi podstawową ich wadę. Maksymalna selektywność  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  wynosi 2,66 przy bardzo niskiej przepuszczalności azotu – tylko 0,048 barrera (membrana PBI). Natomiast maksymalna selektywność  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  wynosi 4,2 przy przepuszczalności metanu równej 20 barrerów (membrana Pebax 2533).



Rys. 3. Wykres Robesona dla wybranych polimerowych materiałów membranowych [21]  
 Fig. 3. Comparison of membranes presented in Robeson plot for N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> [21]

Tabela 1. Właściwości separacyjne wybranych membran polimerowych [22,23]  
 Table 1. Separation properties of selected polymer membranes [22,23]

Polimer	Przepuszczalność, barrer		Selektywność	
	Azot	Metan	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>
Polyimide (6FDA-m-PDA)	3,10	1,34	2,3	–
Polycarbonate	0,37	0,45	–	1,2
Cellulose acetate	0,35	0,43	–	1,2
Polysulfone	0,14	0,23	–	1,7
Natural rubber	17,3	50,1	–	2,9
PDMS	280	760	–	3,3
Poly(siloxylene siloxane)	91	360	–	4,0
Pebax 2533	4,8	20	–	4,2
PBI	0,0048	0,0018	2,66	–
Matrimid	0,280	0,210	1,33	–
Torlon	0,037	0,030	1,23	–
P84	0,050	0,028	1,78	–

Na właściwości transportowe membran litych wpływ mają zarówno budowa chemiczna, jak i struktura tworzących je polimerów. Obecnie trwają badania nad uzyskaniem nowych membran polimerowych wytworzonych z polimerów krystalicznych, kopolimerów blokowych czy materiałów kompozytowych. Odpowiednia synteza mieszaniny polimerowej zmodyfikowanej termicznie w procesie pirolizy, czy obecność wypełniaczy w matrycy polimerowej może wpływać na właściwości transportowe

membran w różny sposób. Podstawowe właściwości transportowe nowych membran polimerowych dla czystych gazów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Właściwości transportowe wybranych nowych membran polimerowych  
Table 2. Transport properties of selected new polymer membranes

Polimer/Polimer	Przepuszczalność, barrer		Selektyw- ność
	Azot	Metan	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
PBI/Matrimid (50/50 % wag.) w 600°C [23]	15,71	5,84	2,69
PBI/Matrimid (50/50 % wag.) w 700°C [23]	6,30	1,40	4,50
PBI/Matrimid (50/50 % wag.) w 800°C [23]	1,26	0,278	4,53
PANI/PBI (5/95 % wag.) w 300°C [24]	0,009	0,004	2,25
PANI/PBI (10/90 % wag.) w 300°C [24]	0,012	0,005	2,40
PANI/PBI (20/80 % wag.) w 300°C [24]	0,016	0,007	2,29

W przypadku nowych membran polimerowych osiągnięto maksymalną selektywność N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> równą 4,53 dla membrany składającej się z 50% wag. PBI i 50% wag. Matrimidu. Polimery te zostały poddane procesowi pirolizy w temperaturze 800°C. Obniżając temperaturę pirolizy do 700°C można pięciokrotnie zwiększyć przepuszczalność azotu do wartości 6,30 barrera przy niewielkim spadku selektywności (do wartości 4,50).

Jedyną membraną, która znalazła komercyjne zastosowanie w przemyśle do separacji mieszaniny metan-azot, jest membrana firmy MTR typu NitroSep. Selektywność CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> tej kompozytowej membrany polimerowej wynosi w przybliżeniu 3,0-3,5. System NitroSep znalazł zastosowanie w instalacjach do usuwania azotu z małych strumieni gazu ziemnego (od 20 000 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>), czyli w sytuacji kiedy ekonomicznie nieopłacalna jest destylacja kriogeniczna, stosowana często w procesie odazotowania gazu ziemnego [18].

## 2.2 MEMBRANY NIEORGANICZNE

Porowate materiały nieorganiczne, takie jak zeolit, metaloorganiczne struktury szkieletowe i membrany z węglowymi sitami molekularnymi wykazują duży potencjał w procesach separacji gazów. Sztywne i precyzyjnie kontrolowane struktury porów w membranach nieorganicznych mają wyjątkowe zdolności do przesiewania molekularnego i pozwalają na skuteczne prowadzenie procesu rozdziału, w którym istotne są subtelne różnice w wielkości i kształcie penetrantów gazowych. Poza dobrymi właściwościami transportowymi, membrany nieorganiczne mają również bardzo dobre właściwości chemiczne i termiczne. Jednak dużą wadą membran nieorganicznych jest trudność wytworzenia cienkiej, kilkumikronowej warstwy aktywnej, pozbawionej

defektów [18,27]. W tabeli 3 przedstawiono właściwości transportowe wybranych membran nieorganicznych stosowanych do separacji  $N_2/CH_4$ .

Tabela 3. Właściwości transportowe wybranych membran nieorganicznych  
Table 3. Transport properties of selected inorganic membranes

Rodzaj membrany	Przepuszczalność, GPU	Grubość membrany, $\mu m$	Selektywność
	Azot		$N_2/CH_4$
CMS [18]	~0,1	70	7,7
SSZ-13 [18]	66	7,8	13
SAPO-34 [25]	300	2,0-3,0	5-7
SAPO-34 [26]	1728-2591	1,8-2,2	7,4-8,6
SAPO-34 [26]	1160-1801	2,8-3,5	6,2-9,2
AIPO-18 [18]	1356-3076	2,4	3,0-4,6

### 2.3 MEMBRANY Z MIESZANĄ MATRYCĄ MMMs

Membrany z mieszaną matrycą (MMMs) to porowate materiały nieorganiczne zdyspergowane w ciągłej matrycy polimerowej. MMMs wykorzystują zalety materiałów polimerowych i nieorganicznych. Obecność nieorganicznych wypełniaczy pozwala tym membranom na uzyskanie wyższej selektywności, podczas gdy obecność polimerowej fazy rozwiązuje problem wrodzonej kruchości materiałów nieorganicznych. Transport masy w MMMs opisywany jest modelem rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnym [28].

Do wytworzenia membran typu MMMs stosuje się między innymi takie wypełniacze jak zeolity, szkielety metaloorganiczne, nanorurki węglowe, grafen czy węglowe sita molekularne [19]. W tabeli 4 przedstawiono właściwości transportowe wybranych membran MMMs stosowanych w separacji  $N_2/CH_4$ .

Tabela 4. Właściwości transportowe wybranych membran typu MMMs [19]  
Table 4. Transport properties of selected MMMs membranes [19]

MMMs	Przepuszczalność, barrer		Selektywność	
	Azot	Metan	$N_2/CH_4$	$CH_4/N_2$
Polyimide/13X	1,35	4,87	–	3,61
Polyimide/4A	0,45	4,19	–	9,31
Polyvinylacetate/Cu-BDC	0,09	0,8	–	8,8
Matrimid/ZIF-8	0,44	0,1	4,4	–
Matrimid 5218 /CMS	0,38	0,24	1,58	–
Matrimid 5218/CMS w 800°C [17]	6,78	0,88	7,70	–
Ultem 1000/CMS	0,14	0,08	1,75	–
Pebax 1657/MWNTs-NH2	6,0	18,0	–	3,0
Pebax/GO [26]	8,6	2,7	3,19	–

MMMs posiadają ogromny potencjał do oddzielania takich gazów jak ditlenek węgla, azot, metan, wodór, tlen, hel, para wodna, olefiny, parafiny [19]. Obecnie trwają prace związane między innymi z wytwarzaniem cienkich membran tego typu na porowatych nośnikach [17,19].

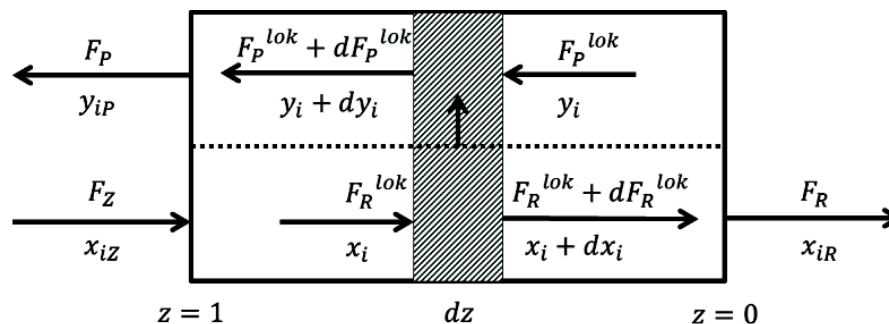
### 3. OBLICZENIA SYMULACYJNE ZATĘŻANIA METANU ZAWARTEGO W POWIETRZU WENTYLACYJNYM KOPALŃ

W celu sprawdzenia przydatności zaprezentowanych materiałów membranowych do zateżenia metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym kopalń, przeprowadzono obliczenia symulacyjne takiego procesu dla membrany MMM – Matrimid 5218/CMS (otrzymanej w temperaturze 800°C). Przy jej wyborze wzięto pod uwagę zarówno wartość współczynnika permeacji ( $N_2$  lub  $CH_4$ ), jak i selektywność względem tych gazów. Obliczenia przeprowadzono za pomocą modelu matematycznego procesu permeacji trójskładnikowej mieszaniny gazowej opracowanego na podstawie Sengupty i Sirakra [30,31] i zaimplementowanego w programie Mathcad.

Rozpatrywany model matematyczny opiera się na następujących założeniach:

- gaz zasilający składa się z 3 składników;
- permeat składa się z 3 składników;
- nie ma interakcji między permeującymi składnikami, a więc współczynniki permeacji są takie same jak dla czystych składników;
- spadki ciśnienia są pomijalnie małe po obu stronach membrany;
- dyspersja osiowa jest nieistotna;
- proces jest izotermiczny;
- polaryzacja stężeniowa jest znikoma po obu stronach membrany.

Na rys. 4 przedstawiono rozkład strumieni gazowych i stężeń w module membranowym o tłokowym przepływie mieszaniny gazowej po stronie zasilania i przeciwnym przepływie permeatu.



Rys. 4. Strumienie i stężenia w module membranowym o tłokowym przepływie mieszaniny gazowej po stronie zasilania i przeciwnym przepływie permeatu

Fig. 4. Gaseous streams and concentrations in a membrane module with plug flow



on the feed side and countercurrent flow on the permeate side

Skład gazu po stronie zasilania wyznaczany jest z równań (1-3):

$$\frac{dx_1}{dz} = \frac{2 \cdot K \cdot [x_1 \cdot (C_1 - B) - \gamma \cdot (C_1 \cdot y_1 - x_1 \cdot E)]}{F_R^*} \quad (1)$$

$$\frac{dx_2}{dz} = \frac{2 \cdot K \cdot [x_2 \cdot (C_2 - B) - \gamma \cdot (C_2 \cdot y_2 - x_2 \cdot E)]}{F_R^*} \quad (2)$$

$$x_3 = 1 - x_1 - x_2 \quad (3)$$

gdzie:

$$K = \left( \sum_{i=1}^3 A \cdot Q_i \right) \cdot \frac{p_Z}{F_Z} \quad (4)$$

$$C_i = \frac{Q_i}{Q_1 + Q_2 + Q_3} \quad (5)$$

$$B = C_3 + (C_1 - C_3) \cdot x_1 + (C_2 - C_3) \cdot x_2 \quad (6)$$

$$E = C_3 + (C_1 - C_3) \cdot y_1 + (C_2 - C_3) \cdot y_2 \quad (7)$$

$$\gamma = \frac{p_P}{p_Z} \quad (8)$$

$$F_R^* = \frac{F_R^{lok}}{F_Z} \quad (9)$$

Bezwymiarowy stosunek lokalnego natężenia przepływu retentatu do natężenia przepływu gazu zasilającego na wlocie do modułu membranowego określony jest wzorem (10):

$$\frac{dF_R^*}{dz} = 2 \cdot K \cdot (B - \gamma \cdot E) \quad (10)$$

Udziały molowe składników po stronie permeatu wyrażone są zależnościami (11-13):

$$\frac{dy_1}{dz} = \frac{2 \cdot K \cdot [(C_1 \cdot x_1 - B \cdot y_1) - \gamma \cdot y_1 \cdot (C_1 - E)]}{F_P^*} \quad (11)$$

$$\frac{dy_2}{dz} = \frac{2 \cdot K \cdot [(C_2 \cdot x_2 - B \cdot y_2) - \gamma \cdot y_2 \cdot (C_2 - E)]}{F_P^*} \quad (12)$$

$$y_3 = 1 - y_1 - y_2 \quad (13)$$

gdzie:

$$F_P^* = \frac{F_P^{lok}}{F_Z} \quad (14)$$

Bezwymiarowy stosunek lokalnego natężenia przepływu permeatu do natężenia przepływu gazu zasilającego na wlocie do modułu membranowego określony jest wzorem (15):

$$\frac{dF_P^*}{dz} = 2 \cdot K \cdot (B - \gamma \cdot E) \quad (15)$$

Warunki brzegowe określone są następującymi równaniami:

dla  $z = 0$  (wylot retentatu):

$$y_1 = \frac{C_1 \cdot (x_{1R} - \gamma \cdot y_1)}{C_3 \cdot (1 - \gamma) + (C_1 - C_3) \cdot (x_{1R} - \gamma \cdot y_1) + (C_2 - C_3) \cdot (x_{2R} - \gamma \cdot y_2)} \quad (16)$$

$$y_2 = \frac{C_2 \cdot (x_{2R} - \gamma \cdot y_2)}{C_3 \cdot (1 - \gamma) + (C_1 - C_3) \cdot (x_{1R} - \gamma \cdot y_1) + (C_2 - C_3) \cdot (x_{2R} - \gamma \cdot y_2)} \quad (17)$$

$$F_P^* = 0 \quad (18)$$

oraz dla  $z = 1$  (wlot gazu zasilającego):

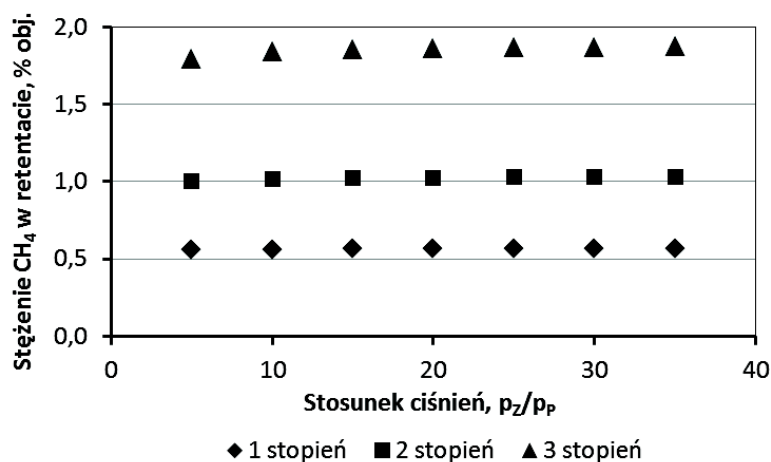
$$x_1 = x_{1Z} \quad (19)$$

$$x_2 = x_{2Z} \quad (20)$$

$$F_R^* = 1 \quad (21)$$

Opracowany model został zaimplementowany w programie Mathcad. W przypadku tego modelu należy rozwiązać układ równań różniczkowych zwyczajnych I rzędu wraz z towarzyszącymi równaniami algebraicznymi oraz warunkami brzegowymi. Całkowanie tego układu po bezwymiarowej długości modułu można przeprowadzić metodą Rungego-Kutty IV rzędu z zadanym krokiem całkowania  $dz$ . Całkowanie należy rozpocząć od wylotu retentatu, a zakończyć na wlocie gazu zasilającego.

W obliczeniach symulacyjnych założono, że rozdzielana będzie mieszanina o natężeniu przepływu równym  $0,05 \text{ kmol h}^{-1}$  zawierająca powietrze (78,76% obj.  $\text{N}_2$  i 20,94% obj.  $\text{O}_2$ ) i metan (0,3% obj.), a ciśnienie po stronie permeatu będzie wynosiło 1 bar. Obliczenia symulacyjne przeprowadzono bazując na grubości warstwy aktywnej membran komercyjnych, która wynosi 0,1-1,0  $\mu\text{m}$  [16,22]; wybrano grubość 1  $\mu\text{m}$ , a więc najmniej korzystny przypadek. Obliczenia przeprowadzono dla zmiennego ciśnienia zasilania w granicach 5-35 bar(a) przy zachowaniu stosunku podziału strumieni 50:50. W obliczeniach przyjęto, że idealny współczynnik separacji  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  wynosi 7,7, przepuszczalność azotu (współczynnik permeacji  $\text{N}_2$ ) jest równa 6,78 barrera, a przepuszczalność tlenu wynosi 66,1 barrera. Wielkości te zaczerpnięto z publikacji Ninga i Korosa [17]. Dodatkowo przeprowadzono badania możliwości zwiększenia stężenia metanu w powietrzu wentylacyjnym w kaskadzie szeregowo połączonych modułów membranowych. Przyjęto, że retentat z każdego modułu membranowego (stopnia kaskady) stanowi zasilanie modułu następnego. Natężenie przepływu i skład gazu zasilającego każdy stopień odpowiadały wartościom retentatu ze stopnia poprzedniego, zaczynając od stężenia 0,3% obj. metanu w gazie zasilającym pierwszy moduł i natężenia przepływu wynoszącego  $0,05 \text{ kmol h}^{-1}$ . Wyniki badań symulujących pracę kaskady trzech modułów membranowych przedstawiono na rys. 5.



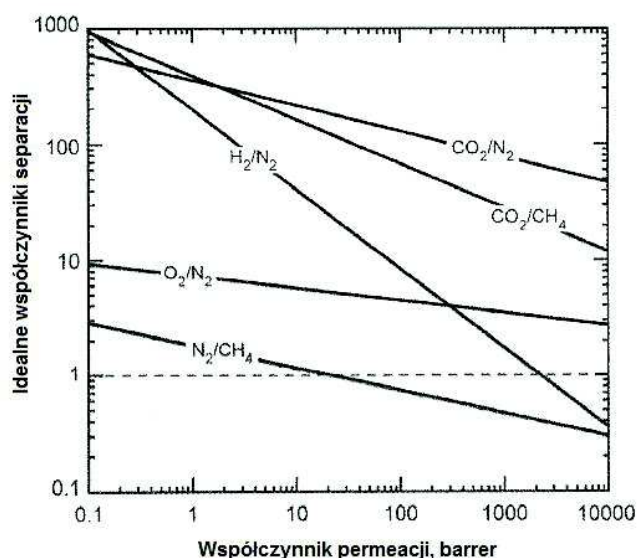
Rys. 5. Zależność stężenia produktu od stosunku ciśnień dla 3 stopni kaskady membranowej  
 Fig. 5. Product concentration vs. pressure ratio for 3 steps of the cascade membrane modules

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że możliwe jest uzyskanie stabilnego stężenia metanu w granicach 0,5% obj. już na pierwszym stopniu kaskady membranowej przy ciśnieniu zasilania równym 5 bar(a). Obliczona powierzchnia membrany potrzebnej do przeprowadzenia tego procesu wynosi ok.  $5 \text{ m}^2$ . Po trzecim stopniu kaskady membranowej, stężenie metanu wynosi już 1,8% obj., a powierzchnia membran potrzebnych do przeprowadzenia tego procesu to około  $10 \text{ m}^2$ . Jednak biorąc pod uwagę przepływ powietrza z jednego szybu wentylacyjnego, który wynosi ok.  $720 \text{ tys. m}^3 \text{ h}^{-1}$ , w celu zatężenia metanu do 0,5% obj. przy ciśnieniu zasilania równym 5 bar(a) przy każdym szybie wentylacyjnym kopalni

musiałaby powstać instalacja membranowa o powierzchni membrany równej około 3 mln m<sup>2</sup>. Jest to więcej niż w przypadku współczesnych przemysłowych procesów separacji membranowej, w których powierzchnia membran wynosi od 1 000 do 500 000 m<sup>2</sup> [16].

#### 4. DROGA DO KOMERCJALIZACJI MEMBRAN

Droga od wytworzenia membrany w laboratorium do jej komercyjnego zastosowania jest bardzo długa. Pomimo syntezy i oceny setek, a może i tysięcy nowych materiałów do separacji gazów, ponad 90% obecnych membran komercyjnych jest wytwarzanych z materiałów używanych od dziesięcioleci [16]. Wynika to z faktu, że sprawdzanie nowych materiałów membranowych przeprowadza się dla czystych gazów, przy niskim ciśnieniu i w temperaturze otoczenia. Jednak przed komercjalizacją nowej membrany należy przeprowadzić badania separacji mieszanin gazowych w rzeczywistych warunkach procesowych dla konkretnego zastosowania [16,18]. Bardzo często membrany, które posiadają bardzo dobre parametry transportowe dla czystych gazów, tracą te właściwości w przypadku separacji rzeczywistych mieszanin gazowych. Wpływ obecność innych gazów na właściwości transportowe membrany pokazano na rys. 6.



Rys. 6. Idealny współczynnik separacji wybranych par mieszanin gazowych [16]

Fig. 6. The ideal separation factor of the selected pairs of gas mixtures [16]

Bardzo ważnym problemem, jest także wytwarzanie cienkich membran o stabilnych właściwościach. Często membrany tracą swoje bardzo dobre właściwości transportowe w ciągu kilku dni jej użytkowania. Dlatego badania żywotności każdej membrany, przed wprowadzeniem jej na rynek, powinny być prowadzone przez okres co najmniej 6 miesięcy [16].

## WNIOSKI

- Zaletą tradycyjnych materiałów membranowych jest możliwość formowania cienkich warstw aktywnych o stabilnych właściwościach transportowych, jednak w kontekście separacji metanu i azotu ich istotną wadą jest niska selektywność.
- Zaletą nowo opracowywanych materiałów membranowych jest ich ogromny potencjał do rozdzielania mieszanin gazowych, składających się z cząsteczek o zbliżonej wielkości. Wadą tych membran są poważne trudności wytworzenia cienkiej i dużej powierzchni membrany o stabilnych właściwościach.
- W wyniku przeprowadzonych obliczeń symulacyjnych dla membrany z mieszaną matrycą (Matrimid 5218/CMS) stwierdzono, że możliwe jest uzyskanie stabilnego stężenia metanu w granicach 0,5% obj. już na pierwszym stopniu kaskady membranowej przy ciśnieniu zasilania równym 5 bar(a) i przy stosunku podziału strumieni 50:50. Jest to poziom stężenia metanu, które jest wystarczające z punktu widzenia produkcji użytecznego ciepła w autotermicznym reaktorze rewersyjnym.

## OZNACZENIA – SYMBOLS

$A$	– powierzchnia membrany, $m^2$ membrane area
$B$	– funkcja, równanie (6) function, Eq. (6)
$C$	– funkcja, równanie (5) function, Eq. (5)
$E$	– funkcja, równanie (7) function, Eq. (7)
$F$	– natężenie przepływu, $kmol\ h^{-1}$ gas flow rate
$F_P^*$	– stosunek przepływów, równanie (14) flow ratio, Eq. (14)
$F_R^*$	– stosunek przepływów, równanie (9) flow ratio, Eq. (9)
$K$	– liczba permeacji, równanie (4) permeation number, Eq. (4)
$p$	– ciśnienie, bar pressure
$Q$	– współczynnik permeacji odniesiony do grubości membrany, $kmol\ m^{-2}h^{-1}bar^{-1}$ permeance
$x$	– udział molowy składnika po stronie zasilania lub retentatu mole fraction on the feed side or retentate side
$y$	– udział molowy składnika po stronie permeatu mole fraction on the permeate side
$\gamma$	– stosunek ciśnień, równanie (8) pressure ratio, Eq. (8)

## INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

i	– składnik <i>i</i> i-component
lok	– wartość lokalna local value
P	– permeat permeate
R	– retentat retentate
Z	– zasilanie feed
1,2,3	– numer składnika the number of component

## 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 (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] Nawrat S., Napieraj S., 2018. Stan i perspektywy gospodarczego wykorzystania metanu pokładów węgla w Polsce. III konferencja METAN KOPALNIANY Energia-Ekologia-Ekonomia. 15.2.2018 r. Katowice [http://metankopalniany.pl/wp-content/uploads/2018/02/Nawrat-Stanislaw\\_AGH.pdf](http://metankopalniany.pl/wp-content/uploads/2018/02/Nawrat-Stanislaw_AGH.pdf), dostęp: 28.10.2019 r.
- [4] Nawrat S., Kuczera Z., Łuczak R., Życzkowski P., Napieraj S., Gatnar K., 2009. Utylizacja metanu z pokładów węgla w polskich kopalniach podziemnych. AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków.
- [5] Kucharczyk B., Tylus W., 2010. Usuwanie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń przez utlenianie na monolitycznych katalizatorach palladowych. *Przem. Chem.*, 89 (4), 448-452.
- [6] Kowalik S., Gajdowska M., 2010. Utylizacja metanu z kopalń węgla kamiennego redukcja zagrożeń dla środowiska naturalnego. *Górnictwo i Geologia* 5 (2), 105-113.
- [7] Stasińska B., 2014. Katalityczne utlenianie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń. Towarzystwo Wydawnictw Naukowych Libropolis, Lublin.
- [8] [https://www.unece.org/fileadmin/DAM/energy/cmm/docs/BPG\\_2017.pdf](https://www.unece.org/fileadmin/DAM/energy/cmm/docs/BPG_2017.pdf), dostęp: 28.10.2019 r.
- [9] [https://www.globalmethane.org/documents/partners\\_cmm\\_tech\\_db\\_2018apr\\_eng.pdf](https://www.globalmethane.org/documents/partners_cmm_tech_db_2018apr_eng.pdf), dostęp: 28.10.2019 r.
- [10] 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.
- [11] 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](https://se.min-pan.krakow.pl/pelne_teksty20/k20_gatnar.pdf).
- [12] Warmuziński K., Tańczyk M., Jaschik M., 2015. Experimental study on the capture of CO<sub>2</sub> from flue gas using adsorption combined with membrane separation. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 37, 182-190, DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.03.009.
- [13] Tańczyk M., Jaschik M., Warmuziński K., Wojdyła A., Piech D., Janusz-Cygan A., Sołtys E., 2015. Zatężanie niskostężonych zanieczyszczeń gazowych w strumieniu powietrza w doświad-

- czalnej instalacji do adsorpcji zmiennociśnieniowej. *Prace Naukowe ICh PAN*, 19, 49-59, <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-19-2015.pdf>.
- [14] Yampolski Y., Freeman B., 2010. *Membrane gas separation*, John Wiley & Sons, Ltd.
- [15] Bernardo P., Drioli E., Golemme G., 2009. Membrane gas separation: a review/state of the art. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 4638-4663.
- [16] Baker R., Low B., 2014. Gas separation membrane materials: a perspective. *Macromolecules*, 47, 6999-7013. DOI: 10.1021/ma501488s.
- [17] Ning X., Koros W., 2014. Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid polyimide for nitrogen/methane separation. *Carbon*, 66, 511-522. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.028.
- [18] Carreon M., 2018. Molecular sieve membranes for N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *J. Mater. Res.*, 33 (1), 32-43. DOI: 10.1557/jmr.2017.297.
- [19] Carreon M., 2018. *Membranes for gas separations*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- [20] Sanyal O., Zhang C., Wenz G., Fu S., Bhuwania N., Xu L., Rungta M., Koros W., 2018. Next generation membranes – using tailored carbon. *Carbon*, 127, 688-698. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.11.031.
- [21] Zong Z., Feng X., Huang Y., Song Z., Zhou R., Zhou S., Carreon M., Yu M., Li S., 2016. Highly permeable N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation SAPO-34 membranes synthesized by diluted gels and increased crystallization temperature. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 224, 36-42. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.11.014.
- [22] Lokhandwala K., Pinnau I., He Z., Amo K., DaCosta A., Wijmans J., Baker R., 2010. Membrane separation of nitrogen from natural gas: a case study from membrane synthesis to commercial deployment. *J. Membrane Sci.*, 346, 270-279. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.09.046.
- [23] Hosseini S., Chung T., 2009. Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation and hydrogen purification. *J. Membrane Sci.*, 328, 174-185. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.12.005.
- [24] Giel V., Moravkova Z., Peter J., Trchova M., 2017. Thermally treated polyaniline/polybenzimidazole blend membranes: structural changes and gas transport properties. *J. Membrane Sci.*, 537, 315-322. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.04.062.
- [25] Wu T., Diaz M., Zheng Y., Zhou R., Funke H., Falconer J., Noble R., 2015. Influence of propane on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations in CHA zeolite membranes. *J. Membrane Sci.*, 473, 201-209. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.09.021.
- [26] Zong Z., Carreon M., 2017. Thin SAPO-34 membranes synthesized in stainless steel autoclaves for N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *J. Membrane Sci.*, 524, 117-123. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.11.011.
- [27] Chang N., Tang H., Bai L., Zhang Y., Zeng G., 2018. Optimized rapid thermal processing for the template removal of SAPO-34 zeolite membranes. *J. Membrane Sci.*, 552, 13-21. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.01.066.
- [28] Rungta M., Wenz G., Zhang C., Xu L., Qiu W., Adams J., Koros W., 2017. Carbon molecular sieve structure development and membrane performance relationships. *Carbon* 115, 237-248. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.01.015.
- [29] Zhang J., Xin Q., Li X., Yun M., Xu R., Wang S., Li Y., Lin L., Ding X., Ye H., Zhang Y., 2019. Mixed matrix membranes comprising aminosilane-functionalized grapheme oxide for enhanced CO<sub>2</sub> separation. *J. Membrane Sci.*, 570-571, 343-354. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.10.075.
- [30] Sengupta A., Sirkar K.K., 1984. Multicomponent gas separation by an asymmetric permeator containing two different membranes. *J. Membrane Sci.* 21, 73-109.
- [31] Sengupta A., Sirkar K.K., 1987. Ternary gas mixture separation in two-membrane permeators. *AIChE Journal* 33(4), 529-539.

ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, MAREK TAŃCZYK, MANFRED JASCHIK, JOLANTA JASCHIK, ARTUR WOJDYŁA, ELŻBIETA SOLTYS

## THE ANALYSIS OF THE SUITABILITY OF MEMBRANE MATERIALS FOR THE ENRICHMENT OF METHANE FROM VENTILATION AIR

The utilization of ventilation air methane (VAM) is an important ecological and economic issue. In Polish coal mines, from 270,000 to 1,400,000 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> of the air-methane mixture with the average methane concentration of about 0.3 vol% is discharged from a single shaft [1,2]. 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. The ICE PAS has developed a technology for oxidizing methane from ventilation air in a non-catalytic, thermal reverse-flow reactor [2,10]. It has been shown that this reactor can work auto-thermally already at methane concentration of 0.2 vol%. However, the utilization of the released heat is possible at concentrations of methane higher than 0.4 vol% [2]. The use in this case of energy contained in methane emitted from the ventilation air is therefore associated with the need to increase the concentration of CH<sub>4</sub> in the feed gas to the thermal reverse-flow reactor to a level higher than 0.4 vol%. Therefore membrane materials for the enrichment of methane in ventilation air were investigated in this study.

The aim of the study was to determine the usefulness of traditional and newly developed membrane materials for the separation of methane from gaseous mixtures, and in particular to select a group of membrane materials for enrichment of CH<sub>4</sub> from ventilation air of mines. In Fig. 3 and Table 1 the transport properties of selected polymeric membrane materials used for N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation have been presented. It was found that the advantage of traditional membrane materials is the possibility of forming thin active layers with stable transport properties, however, in the context of methane and nitrogen separation their selectivity is too low. Tables 2-4 show the transport properties of new polymeric membranes, inorganic membranes and mixed matrix membranes that utilize the advantages of polymeric and inorganic materials. The advantage of newly developed membrane materials is their enormous potential for separation of gas mixtures consisting of particles of similar size. The disadvantage of these membranes is a real difficulty to produce a thin and large membrane surface with stable properties.

In order to check the suitability of the presented membrane materials for enrichment of methane contained in the ventilation air of mines, simulations of such a process were carried out for a selected membrane. When selecting a specific membrane, both the permeation coefficient (N<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub>) and the selectivity to these gases were taken into account. The membrane MMM - Matrimid 5218/CMS (800°C) was selected for calculations. The calculations assumed that the mixture containing air (99.7 vol%) and methane (0.3 vol%) at a flow rate of 0.05 kmol h<sup>-1</sup> and permeate pressure of 1 bar will be separated. The calculations assumed that the ideal separation coefficient N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> is 7.7 and the permeability of nitrogen (permeation coefficient N<sub>2</sub>) is 6.78 barrer. These values were taken from Ning and Koros publications [17]. For simulation calculations it was assumed that the thickness of the membrane is 1 μm (currently these membranes are 70 μm thick). As a result of the simulation it was found that it is possible to obtain a stable methane concentration within the range of 0.5 vol% already at the first stage of the membrane cascade at the feed pressure equal to 5 bar(a) and at the cut ratio 50:50. This is a level of methane concentration sufficient for the production of useful heat in an thermal reverse-flow reactor.

*Received: 5.11.2019*

*Accepted: 3.12.2019*