

MAREK TAŃCZYK, ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN*,
ANNA PAWLACZYK-KUREK, JOLANTA JASCHIK,
ARTUR WOJDYŁA, ELŻBIETA SOŁTYS

MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA PROCESÓW ADSORPCYJNYCH I MEMBRANOWYCH DO ZATĘŻANIA METANU POCHODZĄCEGO Z POWIETRZA WENTYLACYJNEGO KOPALŃ

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

Przeprowadzono analizę metod adsorpcyjnych i membranowych pod kątem zatężania metanu w powietrzu wentylacyjnym kopalń (VAM). Stwierdzono, że możliwe jest zwiększenie stężenia VAM z 0,2-0,3% obj. do co najmniej 1% obj. przy wykorzystaniu obu technik separacyjnych, co powinno ułatwić jego utylizację w reaktorach rewersyjnych lub silnikach na paliwo ubogie.

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

1. WPROWADZENIE

Metan wydzielający się z pokładów węgla jest odprowadzany na powierzchnię w procesach przewietrzania i odmetanowania. Jego usuwanie ma na celu wyeliminowanie zagrożenia eksplozją mieszanki powietrzno-metanowej. O ile metan z odmetanowania jest w polskich kopalniach wykorzystywany w różny sposób od wielu lat [1,2], o tyle konieczność zagospodarowania metanu

* ✉ ajcygan@iich.gliwice.pl

emitowanego z powietrzem wentylacyjnym, określanego w literaturze jako VAM (ventilation air methane), jest jedną z bardziej istotnych kwestii o znaczeniu ekologicznym i gospodarczym. W tym drugim przypadku metan pozostaje nadal jednym z kluczowych, wysokoenergetycznych paliw, które może być wykorzystane do produkcji energii elektrycznej i ciepłej.

W ostatnich dwóch dekadach opracowano na świecie kilka niekatalitycznych technologii do termicznej utylizacji VAM, z odzyskiem lub bez odzysku energii, które mają potencjał do wdrażania w kopalniach węgla kamiennego. W przypadku opracowanej w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN (IIC PAN) technologii utleniania metanu z powietrza wentylacyjnego w niekatalitycznym, termicznym reaktorze rewersyjnym [3,4] wykazano, że reaktor taki może pracować autotermicznie przy stabilnym stężeniu metanu wynoszącym 0,2% obj., a wykorzystanie wydzielanego ciepła jest możliwe przy stabilnych stężeniach CH₄ wyższych od 0,4% obj. [3]. Jednak zasadnicza trudność związana z utylizacją VAM dotyczy faktu, że metan w powietrzu wentylacyjnym kopalń występuje w potężnej masie balastu w bardzo małym stężeniu, podlegającym ponadto fluktuacjom krótko- i długookresowym. W kopalniach krajowych, na przykład, z pojedynczego szybu odprowadza się od 270 000 do 1 400 000 m³/h mieszaniny powietrzno-metanowej o stężeniu metanu wynoszącym średnio, w ujęciu długookresowym, około 0,3% obj. [2,5]. Neutralizacja tego metanu, a tym bardziej wykorzystanie zawartej w nim energii, wiąże się z koniecznością stabilizacji i/lub podwyższenia jego stężenia przed procesem termicznego utlenienia.

Naturalnym sposobem zwiększenia stężenia CH₄ w powietrzu wentylacyjnym wydawać się może mieszanie go z wysokostężonym strumieniem gazu pochodzącym z odmetanowania. Jednak, jak już wspomniano wyżej, metan z odmetanowania jest już w polskich kopalniach wykorzystywany. Jest go też zbyt mało, by jego użycie wpłynęło zauważalnie na stężenie CH₄ w powietrzu wentylacyjnym [2]. Alternatywą może być mieszanie powietrza wentylacyjnego z gazem ziemnym bądź zateżanie metanu metodami separacyjnymi. W tym pierwszym, stosunkowo prostym technicznie przypadku, podniesienie stężenia metanu w powietrzu wentylacyjnym z 0,3 do 0,5% obj. wiązałoby się z rocznym zużyciem gazu ziemnego na poziomie od 4,7 do 24,5 mln m³, zależnie od szybu wentylacyjnego. Kwestia zateżania VAM w procesie separacji gazów jest już bardziej złożona technologicznie i wiąże się z doбором takiego procesu i określeniem warunków jego prowadzenia. W niniejszej pracy dokonano podsumowania wyników badań prowadzonych w tym zakresie w IIC PAN.

2. METODY SEPARACJI MIESZANIN METANU I AZOTU

Z punktu widzenia separacji mieszanin gazowych problem zatężania metanu w powietrzu wentylacyjnym może być sprowadzony do rozdziału mieszaniny CH_4/N_2 . Taki rozdział, jakkolwiek trudny ze względu na podobną wielkość cząsteczek azotu ($0,41 \times 0,31 \text{ nm}$) i metanu ($0,38 \text{ nm}$), może być prowadzony metodami adsorpcyjnymi i membranowymi. Metody te są powszechnie stosowane, m.in. do oczyszczania wodoru, rozdziału i osuszania powietrza, usuwania CO_2 z gazu ziemnego i biogazu czy wychwytu lotnych związków organicznych [6–8].

Do zalet obu metod zalicza się elastyczność pod względem specyfikacji strumienia zasilającego i warunków pracy oraz niskie zużycie energii (co wynika z braku przejść międzyfazowych). Procesy membranowe cechują się też zwartą zabudową modułów, łatwym powiększaniem skali procesu prowadzonego w sposób ciągły oraz brakiem konieczności stosowania dodatkowych sorbentów [8,9]. W procesach adsorpcyjnych można się spodziewać wyższej selektywności metanu względem azotu i tlenu. Z drugiej strony, materiał separacyjny, tak membrana jak i adsorbent, może być wrażliwy na wilgoć i inne obecne w powietrzu wentylacyjnym zanieczyszczenia, co wiąże się z koniecznością zastosowania dodatkowego wężła przygotowania gazu do separacji.

Metody adsorpcyjne są brane także pod uwagę w kontekście wydzielania metanu pochodzącego z odmetanowania, gdzie stężenia metanu i azotu są tego samego rzędu wielkości [10,11] oraz wychwytu ditlenku węgla ze spalin [12]. W tym drugim przypadku problem separacyjny jest zbliżony do kwestii zwiększenia stężenia CH_4 w powietrzu wentylacyjnym, tzn. zachodzi konieczność zatężenia niskostężonego składnika/zanieczyszczenia w dużym strumieniu powietrza (azotu).

Prowadzone w ICh PAN prace dotyczące adsorpcyjnych i membranowych metod podwyższania stężenia metanu w powietrzu wentylacyjnym obejmowały badania właściwości separacyjnych adsorbentów i membran pod kątem zatężania metanu w mieszaninach CH_4/N_2 , doświadczalną i obliczeniową analizę procesów rozdziału oraz określenie ich efektywności energetycznej.

3. DOBÓR MATERIAŁÓW SEPARACYJNYCH

Adsorbenty i membrany stosowane do rozdzielania mieszaniny CH_4/N_2 mogą być selektywne zarówno w odniesieniu do metanu, jak i azotu, co oznacza, że dany składnik lepiej się adsorbuje lub przenika przez membranę.

W przypadku adsorbentów selektywność może być wyrażona liczbowo jako iloraz stosunków stężeń równowagowych dwóch porównywanych składników w fazie zaadsorbowanej i gazowej:

$$\alpha_{CH_4/N_2} = \frac{q^*_{CH_4}/q^*_{N_2}}{y_{CH_4}/y_{N_2}} \quad (1)$$

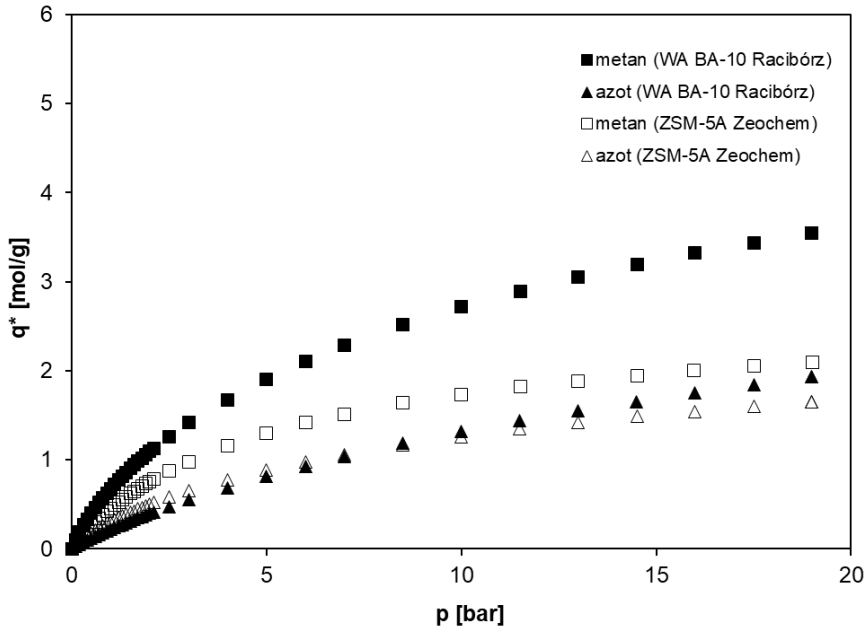
W przypadku membran jest to stosunek współczynników permeacji obu porównywanych składników:

$$\alpha_{CH_4/N_2} = \frac{Q_{CH_4}}{Q_{N_2}} \quad (2)$$

Selektywność jest jednym z parametrów decydujących o przydatności danego materiału do procesu separacji i ma ona kluczowy wpływ na stężenia składników w rozdzielanych strumieniach gazowych. Drugim takim parametrem w procesach membranowych są właśnie współczynniki permeacji, będące miarą szybkości przenikania gazu przez membranę, zatem determinujące wymaganą powierzchnię membrany. W przypadku procesów adsorpcyjnych podobne znaczenie ma pojemność adsorpcyjna, czyli równowagowe stężenie składnika w fazie zaadsorbowanej, w odniesieniu do stężenia w fazie gazowej. Ma ona kluczowy wpływ na ilość adsorbentu, a zarazem gabaryty całej instalacji. Zarówno selektywność jak i pojemność adsorpcyjna lub przepuszczalność membrany powinny być jak najwyższe. Jednak w procesach adsorpcyjnych i membranowych działania na rzecz poprawy selektywności prowadzą zwykle do obniżenia, odpowiednio pojemności adsorpcyjnej lub przepuszczalności membrany.

Pojemność adsorpcyjną azotu i metanu oraz selektywność wyznaczono dla wybranych do badań adsorbentów na podstawie zmierzonych doświadczalnie, metodą grawimetryczną, izoterm adsorpcji obu gazów. Metodyka tych pomiarów została opisana w pracy [13]. Izoterm te były wyznaczane dla adsorbentów węglowych (m.in. BA-10 Racibórz, Takeda G2X7/12) oraz sit zeolitowych 5A (Molsiv, Zeochem) w zakresie ciśnień od 0 do 18 bar oraz temperatur 10-50°C. Przykładowe izoterm w temperaturze 30°C przedstawiono na Rys. 1, natomiast w Tabeli 1 zamieszczono wartości selektywności CH₄/N₂ w temperaturze 30°C w badanych adsorbentach oraz pojemność adsorpcyjną metanu w tej temperaturze i dla ciśnienia cząstkowego 0,1 kPa. Z zestawienia tego wynika, że z punktu widzenia separacji mieszanin CH₄/N₂ węgle aktywne cechują się zarówno lepszą

selektywnością jak i lepszą pojemnością adsorpcyjną niż sита zeolitowe 5A. We wszystkich przypadkach natomiast, metan jest najlepiej adsorbującym się składnikiem.



Rys. 1. Izotermy adsorpcji metanu i azotu w temperaturze 30°C na węglu aktywnym BA-10 i sicie zeolitowym 5A Zeochem.

Fig. 1. Adsorption isotherms of methane and nitrogen at 30°C on activated carbon BA-10 and zeolite molecular sieve 5A Zeochem.

Selektywność oraz przepuszczalność materiałów membranowych w kontekście rozdziału mieszaniny CH_4/N_2 określono na podstawie studiów literaturowych oraz własnych badań eksperymentalnych, których metodyka została przedstawiona w pracy [14]. Obszerny przegląd materiałów membranowych, które mogłyby być stosowane do separacji N_2/CH_4 zamieszczono w pracy [15]. Jeden z zasadniczych wniosków wynikających z przeprowadzonych badań i studiów literaturowych jest taki, że selektywność dostępnych komercyjnie membran polimerowych do separacji N_2/CH_4 nie jest wysoka, co stanowi podstawową ich wadę. Maksymalna selektywność N_2/CH_4 wynosi 2,66 przy bardzo niskiej przepuszczalności azotu – 0,048 barrera (membrana PBI), natomiast maksymalna selektywność CH_4/N_2

wynosi 4,2 przy przepuszczalności metanu równej 20 barrerów (membrana Pebax 2533). W procesach membranowych 1 barrer jest równoważny $3,35 \cdot 10^{-16}$ mol m/(m² sPa).

Tabela 1. Właściwości separacyjne adsorbentów

Table 1. Separation properties of adsorbents

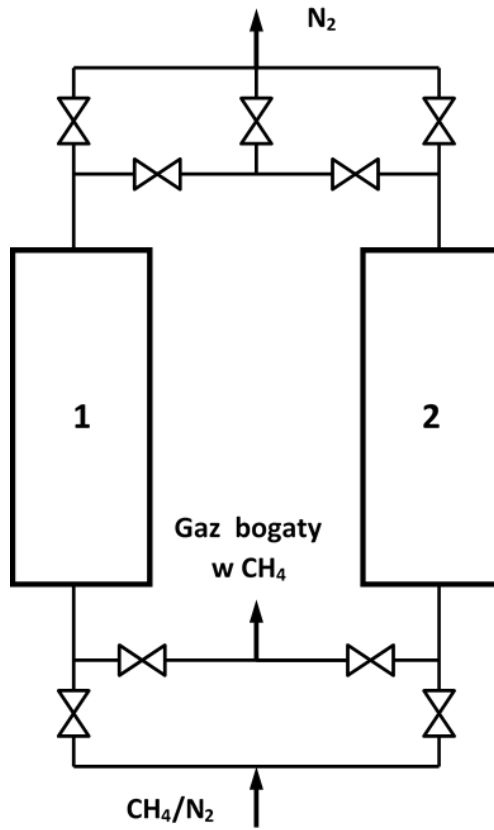
Wielkość	Jednostka miary	Adsorbent			
		BA-10 Racibórz	G2X7/12 Takeda	ZSM 5A Molsiv	ZSM 5A Zeochem
Selektywność CH ₄ /N ₂	–	3,83	4,04	1,70	1,70
Pojemność adsorpcyjna CH ₄	[mol/kg]	0,135	0,236	0,110	0,085

Według analizy dokonanej w pracy [15] nadzieję na poprawę tego stanu rzeczy przynoszą opracowywane na świecie nowe materiały kompozytowe. W przypadku kompozytowych materiałów polimerowych selektywnych dla azotu można spodziewać się selektywności N₂/CH₄ wynoszącej 4,5 przy przepuszczalności azotu 6,3 barrera (membrana PBI/Matrimid 50/50% wag.). Jeszcze lepsze właściwości rozdzielcze wykazują membrany z mieszaną matrycą (MMMs), np. Matrimid 5218/CMS, dla której selektywność N₂/CH₄ wynosi 7,7 przy przepuszczalności azotu 6,8 barrera. Membrany z MMMs to porowate materiały nieorganiczne zdyspergowane w ciągłej matrycy polimerowej. We wskazanym przykładzie kompozyt został wytworzony na bazie Matrimid, komercyjnego materiału polimerowego, oraz węglowego sita molekularnego. W przypadku materiałów z MMMs istnieje jednak konieczność opracowania technologii wytwarzania membran o grubości 1 μm lub mniejszej, by można zastosować je w praktyce wielkoprzemysłowej.

4. ZATĘŻANIE VAM W PROCESIE ADSORPCJI ZMIENNOCIŚNIENIOWEJ

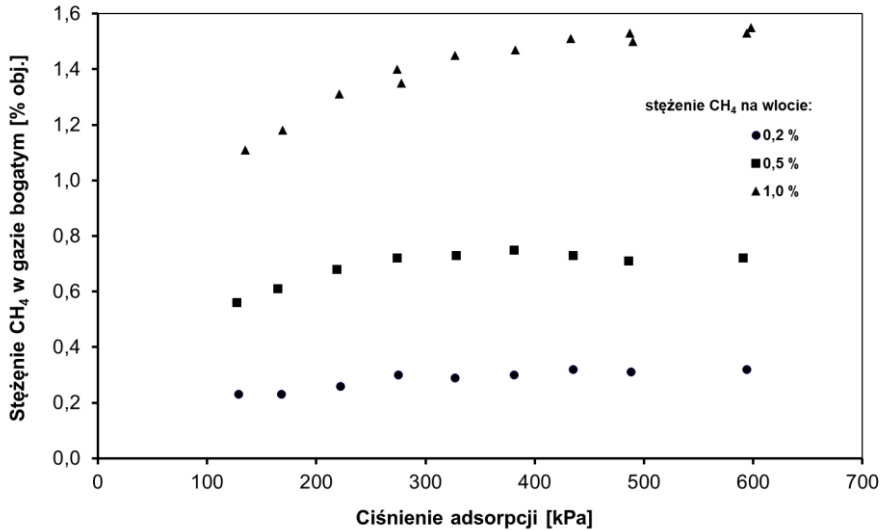
Adsorpcja zmiennociśnieniowa (PSA-pressure swing adsorption) zawdzięcza swoją nazwę sposobowi regeneracji złoża adsorbentu, która zachodzi poprzez obniżenie ciśnienia cząstkowego adsorbujących się składników rozdzielanego gazu. W klasycznej instalacji PSA (Rys. 2), składającej się z dwóch kolumn, w każdej kolumnie są realizowane cyklicznie następujące etapy: *sprężanie*, czyli podnoszenie ciśnienia w kolumnie do ciśnienia adsorpcji; *adsorpcja*, realizowana przez przepływ rozdzielanego gazu pod podwyższonym ciśnieniem; *rozprężanie*, czyli obniżenie ciśnienia w kolumnie do ciśnienia regeneracji oraz *plukanie* pod obniżonym ciśnieniem. W przypadku separacji CH_4/N_2 , kiedy lepiej adsorbującym się składnikiem jest metan, gaz zatężony w metan pochodzi z etapów rozprężania i płukania, natomiast w etapie adsorpcji odbierany jest gaz oczyszczony (Rys. 2).

W IIC PAN prowadzono doświadczalne i modelowe badania procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej do zatężania metanu w powietrzu wentylacyjnym. Wyniki badań doświadczalnych w dwukolumnowej instalacji PSA przedstawiono na Rys. 3. Kolumny o średnicy 50 mm i wysokości 120 mm wypełnione były w tym przypadku węglowym sitem molekularnym X2MH6/8 Takeda. Zawartość metanu w gazie zasilającym wynosiła: 0,2; 0,5 i 1%. Jak można zauważyć na Rys. 3, w przypadku mieszanek zasilających o zawartości metanu równej 0,5% i 1,0% obj. zwiększanie ciśnienia w kroku adsorpcji powoduje stopniowy wzrost stężenia metanu w produkcie aż do wartości maksymalnej, osiągananej przy ciśnieniu adsorpcji równym odpowiednio 400 i 600 kPa. Dalszy wzrost ciśnienia adsorpcji prowadzi do niewielkiego spadku stężenia metanu w produkcie. Jeżeli chodzi natomiast o mieszanekę zawierającą 0,2% obj. CH_4 stężenie metanu w produkcie rośnie monotonicznie w całym pomiarowym zakresie ciśnień. Najwyższe wartości stężeń metanu w produkcie dla gazu zasilającego zawierającego 0,2; 0,5 i 1% obj. metanu wynoszą odpowiednio 0,33; 0,75 i 1,55% obj. Względny wzrost stężenia metanu w wyniku wzbogacania w dwukolumnowej instalacji PSA waha się zatem między 50 a 60%.



Rys. 2. Dwukolumnowa instalacja PSA do wzbogacania VAM.

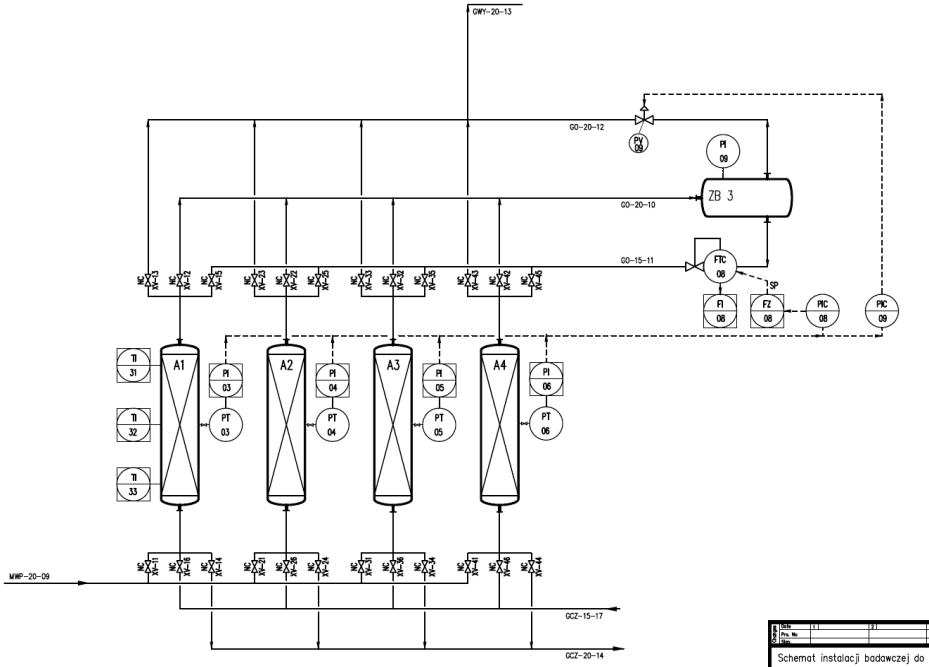
Fig. 2. Two-bed PSA unit for VAM enrichment.



Rys. 3. Wyniki wzbogacania VAM w dwukolumnowej, laboratoryjnej instalacji PSA.

Fig. 3. Results of VAM enrichment in a two-column, laboratory PSA installation.

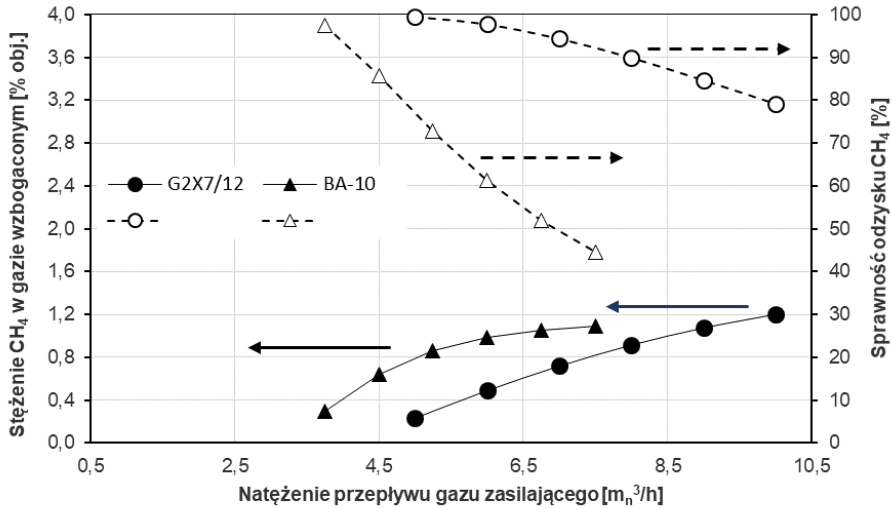
Ze względu na stosunkowo niewielki stopień wzbogacenia w dwukolumnowej instalacji PSA, przeprowadzono także analizę przydatności do zateżnienia VAM adsorpcyjnej technologii do wzbogacania niskostężonych mieszanin gazowych, opracowanej w Instytucie pod kątem wydzielania CO₂ ze spalin [12]. Schemat czterokolumnowej w tym przypadku instalacji PSA zaprezentowano na Rys. 4. Jej kolumny mają średnice 0,2 m i wysokość 1,5 m. Na potrzeby analizy założono, że rozdzielana będzie dwuskładnikowa mieszanina zawierająca azot i 0,2% obj. metanu. Cykl procesu PSA składał się w tym przypadku z następujących, realizowanych sekwencyjnie kroków: zasilania mieszaniną CH₄/N₂, współprądowego rozprężania, płukania złoża strumieniem gazu wzbogaconego, przeciwprądowego rozprężania, próżniowej regeneracji złoża adsorbentu oraz sprężania częścią strumienia gazu oczyszczonego. Kroki zasilania, płukania i regeneracji próżniowej są prowadzone pod stałym ciśnieniem. W pozostałych krokach ciśnienie rośnie lub maleje. Przebieg cyklu omówiono szczegółowo w pracy [16]. W obliczeniach wykorzystano model matematyczny procesu PSA, który został zaimplementowany w środowisku gPROMS [12].



Rys. 4. Schemat instalacji PSA do wzbogacania niskostężonych mieszanin gazowych.

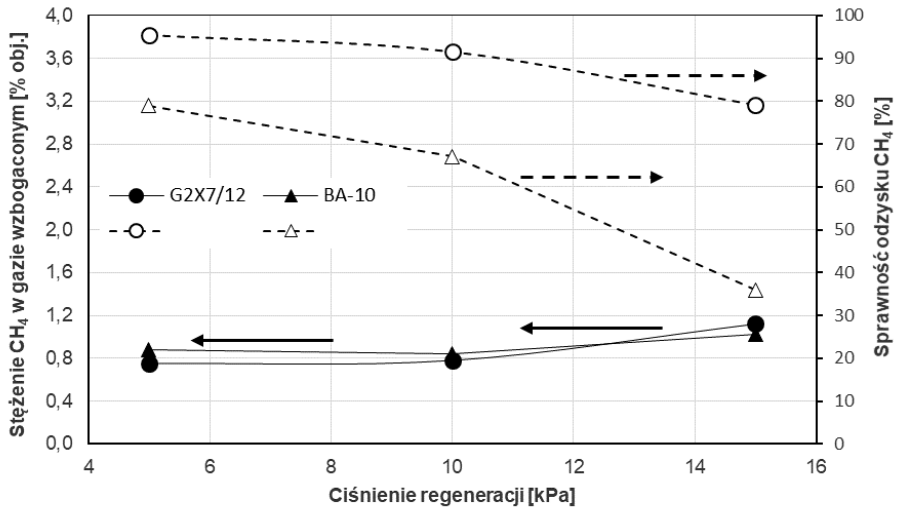
Fig. 4. Scheme of the PSA installation for the enrichment of low-concentration gas mixtures.

Na Rys. 5 i 6 przedstawiono przykładowe wyniki obliczeń wzbogacania VAM w czterokolumnowej instalacji PSA dla dwóch rodzajów wypełnienia: węgla aktywnego G2X7/12 Takeda oraz węgla aktywnego BA-10 Racibórz. Jak widać na Rys. 5, obrazującym stężenie metanu w gazie wzbogaconym oraz sprawność odzysku CH_4 w funkcji natężenia przepływu gazu zasilającego, dla węgla G2X7/12 dwukrotny wzrost natężenia przepływu przynosi prawie sześciokrotny wzrost stężenia metanu w gazie wzbogaconym przy stosunkowo niewielkim spadku sprawności odzysku (z blisko 100 do 80%). W przypadku węgla BA-10, który ma mniejszą pojemność adsorpcyjną dla CH_4 i nieco gorszą selektywność CH_4/N_2 , wzrost natężenia przepływu gazu zasilającego także prowadzi do znaczącego wzrostu stężenia metanu w gazie wzbogaconym, ale odbywa się to kosztem znacznego spadku sprawności odzysku. Ponadto, przy zastosowaniu węgla BA-10 przepływ gazu zasilającego jest wyraźnie niższy przy tym samym poziomie wzbogacania.



Rys. 5. Wyniki wzbogacania VAM w czterokolumnowej instalacji PSA przy różnym natężeniu przepływu gazu zasilającego.

Fig. 5. Results of VAM upgrading in a four-column PSA unit at different feed gas flow rates.



Rys. 6. Wyniki wzbogacania VAM w czterokolumnowej instalacji PSA przy różnym ciśnieniu regeneracji.

Fig. 6. Results of VAM upgrading in a four-column PSA unit at different regeneration pressures.

Na Rys. 6 zobrazowano z kolei zależność stężenia metanu w gazie wzbogaconym oraz sprawności odzysku CH_4 od ciśnienia regeneracji. Jak można zaobserwować, trzykrotny wzrost ciśnienia regeneracji, którego wartość będzie znacząco wpływać na zużycie energii elektrycznej w procesie, prowadzi przede wszystkim do spadku sprawności odzysku metanu. Także w tym przypadku znacznie większego dla węgla BA-10. Jednak dla węgla Takeda G2X7/12 zwiększenie ciśnienia regeneracji w celu obniżenia nakładu energetycznego związanego z zateżaniem metanu i jednocześnie zwiększenia stężenia CH_4 wydaje się uzasadnione, gdyż nadal uzyskuje się przy tym sprawność odzysku metanu na stosunkowo wysokim poziomie 80%.

W ogólnym przypadku, w wyniku przeprowadzonej analizy stwierdzono, że przy zastosowaniu technologii adsorpcyjnej z węglem aktywnym G2X7/12 Takeda można uzyskać gaz wzbogacony zawierający ponad 1,2% obj. metanu, odzyskując ponad 80% tego gazu. Stwierdzono także, że dla różnych kombinacji parametrów ruchowych, takich jak natężenia przepływu kluczowych strumieni gazowych, ciśnienie regeneracji oraz czas trwania etapu cyklu PSA, można z bardzo dużą sprawnością odzysku (~90%) uzyskiwać strumień gazowy o stężeniu metanu wynoszącym około 1% obj., co umożliwiłoby znaczący odzysk ciepła w termicznym reaktorze do utylizacji metanu. Stosunek ciśnień p_w (najwyższego) i p_N (najniższego) wymagany do realizacji procesu separacji CH_4/N_2 wynosił w tym przypadku od 7,3 do 22.

5. ZATEŻANIE VAM W PROCESIE MEMBRANOWYM

Dostępne komercyjnie materiały membranowe wydają się mieć gorsze właściwości separacyjne dla mieszanin CH_4/N_2 niż np. węgle aktywne. Jednak układy membranowe są prostsze w technologicznej realizacji niż instalacje PSA. W Instytucie prowadzono zatem także badania doświadczalne i modelowe procesów membranowych pod względem wzbogacania powietrza wentylacyjnego w metan. Instalację doświadczalną oraz metodykę prac eksperymentalnych przedstawiono szczegółowo w pracach [14,18], natomiast opracowane i wykorzystane w symulacjach modele matematyczne w pracy [12].

W Tabeli 2 zestawiono wyniki przeprowadzonych badań, prezentujące efektywność membranowego procesu separacji w odniesieniu do wzbogacania VAM w metan. W przypadku dostępnych komercyjnie modułów UMS-A5 i CO-C05 firmy UBE, w których warstwę aktywną membrany stanowi modyfikowany poliimid, można zwiększyć stężenie metanu w VAM z 0,3 do 0,43% obj. przy

umiarkowanej sprawności odzysku CH₄ (50-60%) [18]. Większe wzbogacenie (do 0,62% obj.) można uzyskać w kaskadzie czterech połączonych ze sobą modułów membranowych (UMS-A5), jednak przy niższej sprawności odzysku (ok. 37%). Stosunek ciśnień (najwyższego do najniższego) wymagany do realizacji membranowego procesu separacji CH₄/N₂ wynosił w tym przypadkach od 5,1 do 6,8. W obliczeniach symulacyjnych zażęzania w metan mieszaniny 0,2% obj. CH₄ i 99,8% obj. N₂ wykazano, że możliwe jest uzyskanie w module CO-C05 stężenia metanu w gazie wzbogaconym sięgającego 0,5 lub 0,9% obj. przy umiarkowanym stosunku ciśnień ($p_w/p_N=3$) [17]. Odbywa się to jednak kosztem dalszego obniżenia sprawności odzysku, odpowiednio do ok. 22 i 8%.

Tabela 2. Zestawienie wyników membranowego zażęzania VAM.

Table 2. Summary of results on membrane VAM enrichment.

Moduł (membrana)	Charakter badań	Stężenie CH ₄ na wlocie % obj.	Ilość modułów w kaskadzie	Stosunek ciśnień	Stężenie CH ₄ w gazie wzbogaconym % obj.	Sprawność odzysku CH ₄ %
UMS-A5 UBE	dośw. [18]	0,3	1	6,8	0,43	60,0
CO-C05 UBE	dośw. [18]	0,3	1	5,1	0,43	50,0
UMS-A5 UBE	obl. [18]	0,3	4	6,8	0,62	37,0
CO-C05 UBE	obl. [17]	0,2	1	3,0	0,50	22,1
CO-C05 UBE	obl. [17]	0,2	1	3,0	0,90	7,8
Matrimid 5218/CMS	obl. [15]	0,3	1	5,0	0,55	92,8
Matrimid 5218/CMS	obl. [15]	0,3	2	5,0	1,00	90,0
Matrimid 5218/CMS	obl. [15]	0,3	3	5,0	1,80	89,6

W przypadku separacji mieszaniny 0,3% obj. metanu z azotem przy użyciu membrany MMMs (Matrimid 5218/CMS) można uzyskać gaz wzbogacony o stężeniu metanu od 0,55% obj. (przy jednym stopniu membranowym) do 1,8% obj. (przy trzech szeregowo połączonych stopniach membranowych) [15]. Sprawność odzysku metanu w takim procesie wynosiła, odpowiednio 92,8 i 89,6%, przy stosunku ciśnień wymaganym do realizacji procesu separacji CH_4/N_2 równym 5.

6. EFEKTYWNOŚĆ ENERGETYCZNA PROCESÓW ZATĘŻANIA

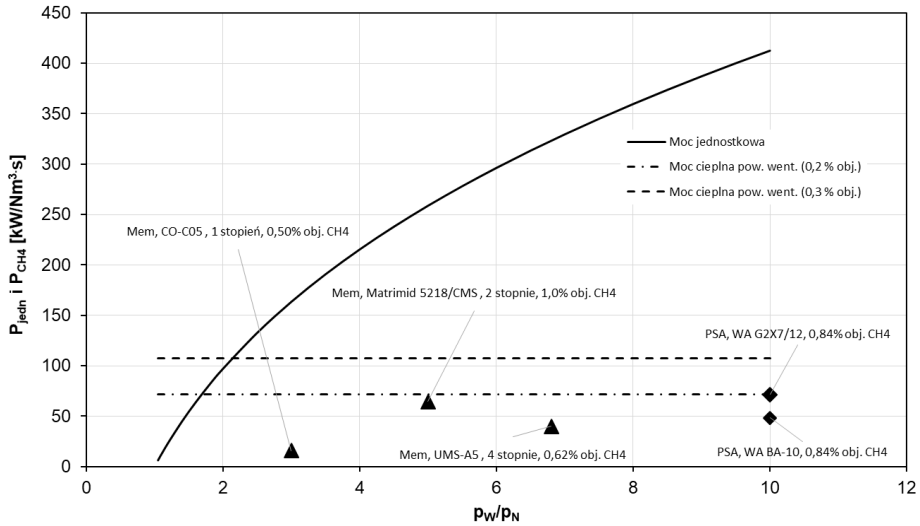
W poprzednich rozdziałach potwierdzono techniczną możliwość realizacji procesów adsorpcyjnych i membranowych do zatężania metanu w powietrzu wentylacyjnym. Nakład energetyczny związany z realizacją tych procesów można wyrazić poprzez odniesienie mocy niezbędnej do wytworzenia stosunku ciśnień p_w/p_n w procesie rozdziału do natężenia przepływu w warunkach normalnych, co przy założeniu, że $T/T_n \approx 1$, może być wyrażone jako:

$$\frac{P}{\dot{V}_n} = P_{jedn} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} p_n \left[\left(\frac{p_w}{p_n} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] / \eta_i \quad (3)$$

Graniczną miarą potencjalnego zysku energetycznego jest strumień ciepła, jaki może być hipotetycznie uzyskany w wyniku spalania metanu zawartego w gazie wzbogaconym. Po odniesieniu go do natężenia przepływu w warunkach normalnych (\dot{V}_n) można zdefiniować jednostkową moc cieplną powietrza wentylacyjnego:

$$P_{\text{CH}_4} = \frac{(y_{\text{CH}_4} \dot{V}_n) W_{a\text{CH}_4}}{\dot{V}_n} \quad (4)$$

Byłaby ona tożsama z jednostkową mocą cieplną gazu wzbogaconego, gdyby następował całkowity odzysku metanu w procesie zatężania. Na Rys. 7 zestawiono oba powyższe wskaźniki. Linią ciągłą zobrazowano moc jednostkową, niezbędną do wytworzenia stosunku ciśnień p_w/p_n przy sprawności (η) urządzenia przetłaczającego wynoszącej 80%, natomiast linie przerywane prezentują jednostkową moc cieplną powietrza wentylacyjnego dla stężeń metanu wynoszących 0,2 i 0,3% obj., jakie były zakładane w badaniach procesu zatężania.



Rys. 7. Moc jednostkowa, niezbędna do wytworzenia stosunku ciśnień p_w/p_N w procesie rozdziálu (linia ciągła) oraz jednostkowa moc cieplna powietrza wentylacyjnego (linie przerywane) w funkcji stosunku ciśnień p_w/p_N .

Fig. 7. Unit power necessary to generate the pressure ratio p_w/p_N in the separation process (solid line) and the unit heat output of the ventilation air (dashed lines) as a function of the pressure ratio p_w/p_N .

Na Rys. 7 przedstawiono także jednostkową moc cieplną gazu wzbogaconego dla omawianych wyżej membranowych (trójkąty) i adsorpcyjnych (romby) procesów zateżenia VAM. Jak można zaobserwować, potencjalny zysk energetyczny z utylizacji wzbogaconego VAM jest w każdym przypadku znacznie mniejszy niż nakład energetyczny związany z realizacją procesu zateżenia. Jest to w pierwszym rzędzie skutek niskiej jednostkowej mocy cieplnej powietrza wentylacyjnego. Jak widać na Rys. 7, w przypadku gdy stężenie metanu wynosi 0,3% obj. stosunek ciśnień w procesie separacji nie powinien być wyższy od 2, by energia (elektryczna) związana z realizacją procesu zateżenia nie przewyższyła energii cieplnej niesionej w powietrzu wentylacyjnym.

WNIOSKI

- Dokonano podsumowania własnych badań dotyczących wzbogacania powietrza wentylacyjnego w metan metodami adsorpcyjnymi i membranowymi, zarówno pod kątem doboru adsorbentów i membran do procesu rozdziału, jak i możliwych jego konfiguracji.
- Stwierdzono, że możliwe jest zwiększenie stężenia metanu w powietrzu wentylacyjnym z poziomu 0,2-0,3% obj. do poziomu co najmniej 0,5% obj. przy wykorzystaniu obu technik separacyjnych, co jest wystarczające z punktu widzenia stabilizacji pracy i odzysku ciepła w przypadku utylizacji VAM w niekatalitycznym reaktorze z rewersją przepływu. Przy czym w przypadku procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej można spodziewać się znacznie wyższych sprawności odzysku metanu niż w procesach membranowych. Stwierdzono także, że w procesie PSA bądź przy wykorzystaniu nowoczesnych materiałów membranowych możliwe jest uzyskanie stężenia metanu w gazie wzbogaconym wynoszącego co najmniej 1% obj., co umożliwiłoby jego wykorzystanie także w silnikach na paliwo ubogie.
- Stwierdzono, że niezależnie od metody separacji i parametrów procesowych potencjalny zysk energetyczny z utylizacji wzbogaconego VAM jest w każdym przypadku znacznie mniejszy niż nakład energetyczny związany z realizacją procesu zateżania, co jest przede wszystkim skutkiem niskiej jednostkowej mocy cieplnej powietrza wentylacyjnego.

OZNACZENIA – SYMBOLS

p	– ciśnienie, kPa pressure
P	– moc, kW power
q^*	– stężenie równowagowe, mol/kg equilibrium concentration
Q	– współczynnik permeacji (przepuszczalność), barrer permeability coefficient
P_{CH_4}	– jednostkowa moc cieplna powietrza wentylacyjnego, kW/(Nm ³ /s) unit heat power of the ventilation air

P_{jedn}	– moc jednostkowa, kW/(Nm ³ /s) unit power
T	– temperatura, K temperature
V	– natężenie przepływu, Nm ³ /s flow rate
W_d	– wartość opałowa, kJ/Nm ³ calorific value
y	– udział molowy mole fraction
α	– selektywność selectivity
η	– sprawność efficiency
κ	– stosunek pojemności cieplnych ($=c_p/c_v$) heat capacities ratio

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

i	– „i-te” urządzenie "i-th" device
n	– warunki normalne normal conditions
N	– najniższy lowest
W	– najwyższy highest

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] K. Gatnar Metan pokładów węgla jako paliwo alternatywne – przykłady rozwiązań w Jastrzębskiej Spółce Węglowej S.A., Polityka Energetyczna, 9 (Zeszyt specjalny) (2006), 423-437. https://se.min-pan.krakow.pl/pelne_teksty20/k20_gatnar.pdf (dostęp: 06.12.2022).

- [2] Z. Łukaszczyk, S. Nawrat, H. Badura, Emisja metanu z kopalń do atmosfery i możliwości jego proekologicznej utylizacji, IGSMiE PAN, Kraków, 2022.
- [3] K. Gosiewski, A. Pawlaczyk, M. Jaschik, Spalanie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń w termicznym reaktorze rewersyjnym. *Przem. Chem.*, 90 (10) (2011), 1917-1923.
- [4] K. Gosiewski, A. Pawlaczyk, Catalytic or thermal reversed flow combustion of coal mine ventilation air methane: What is better choice and when? *Chem. Eng. J.*, 238 (2014), 78-85.
- [5] S. Nawrat, K. Gatnar, Ocena stanu i możliwości utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego podziemnych kopalń węgla kamiennego. *Polityka Energetyczna*, 11 (2) (2008), 69-83. <https://epj.min-pan.krakow.pl/pdf-95702-29144?filename=Estimate%20of%20condition%20and.pdf> (dostęp: 06.12.2022).
- [6] D. M. Ruthven, S. Farooq, K. S. Knaebel, *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, New York, 1994.
- [7] Y. Yampolski, B. Freeman, *Membrane gas separation*, John Wiley & Sons, Ltd., 2010.
- [8] R. Baker, B. Low, Gas separation membrane materials: a perspective. *Macromolecules*, 47 (2014), 6999-7013. DOI: 10.1021/ma501488s.
- [9] M. Carreon, *Membranes for gas separations*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2018.
- [10] K. Warmuziński, M. Tańczyk, M. Jaschik, Adsorpcyjne metody ograniczania emisji głównych gazów cieplarnianych, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 25 (2004), 275-288.
- [11] B. Lu, Y. Shen, Z. Tang, D. Zhang, G. Chen., Vacuum pressure swing adsorption process for coalbed methane enrichment, *Chinese J. Chem. Engn.*, 32 (2021), 264-280. DOI: 10.1016/j.cjche.2020.08.043.
- [12] M. Jaschik, M. Tanczyk, J. Jaschik, A. Janusz-Cygan, The performance of a hybrid VSA-membrane process for the capture of CO₂ from flue gas, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 97 (2020), 103037. DOI: 10.1016/j.ijggc.2020.103037.
- [13] K. Warmuziński, M. Tańczyk, S. Olejnik, Równowaga i kinetyka adsorpcji metanu i azotu na węglowym sicie molekularnym, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 25 (2004), 1759-1764.
- [14] K. Warmuziński, M. Jaschik, M. Tańczyk, A. Wojdyła, A. Janusz-Cygan, E. Sołtys, Badania procesu rozdziału mieszaniny metan – azot w komercyjnych modułach membranowych, *Prace Naukowe ICh PAN*, 20 (2016), 117 – 125. <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-20-2016.pdf> (dostęp: 06.12.2022).

- [15] A. Janusz-Cygan, M. Tańczyk, M. Jaschik, J. Jaschik, A. Wojdyła, E. Sołtys, Analiza przydatności materiałów membranowych do procesu zatężania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń, *Prace Naukowe ICh PAN*, 23 (2019), 7-22. <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-23-2019.pdf> (dostęp: 06.12.2022).
- [16] M. Tańczyk, M. Jaschik, K. Warmuziński, A. Wojdyła, D. Piech, A. Janusz-Cygan, E. Sołtys, Zatężanie niskostężonych zanieczyszczeń gazowych w strumieniu powietrza w doświadczalnej instalacji do adsorpcji zmiennociśnieniowej, *Prace Naukowe ICh PAN*, 19 (2015), 49-59. <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-19-2015.pdf> (dostęp: 06.12.2022).
- [17] M. Tańczyk, M. Jaschik, K. Warmuziński, A. Janusz-Cygan, J. Jaschik, A. Wojdyła, E. Sołtys, Teoretyczna analiza zatężania metanu w powietrzu wentylacyjnym kopalń w procesach adsorpcji zmiennociśnieniowej i membranowym, *Prace Naukowe ICh PAN* 22 (2018), 53-67. <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-22-2018.pdf> (dostęp: 06.12.2022).
- [18] M. Jaschik, M. Tańczyk, A. Wojdyła, A. Janusz-Cygan, K. Warmuziński, E. Sołtys, Zastosowanie separacji membranowej do zatężania metanu pochodzącego z powietrza wentylacyjnego kopalń, *Prace Naukowe ICh PAN*, 21 (2017), 5-14. <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-21-2017.pdf> (dostęp: 06.12.2022).

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

ADSORPTION AND MEMBRANE PROCESSES FOR THE ENRICHMENT OF METHANE IN MINE VENTILATION AIR

Technologies for thermal utilization of ventilation air methane (VAM) require stabilization and/or increasing its concentration. This paper summarizes the results of research conducted at the ICh PAS in the area of adsorption and membrane processes for VAM enrichment. First of all adsorbents and membrane materials were selected and investigated for such processes. They were assessed in terms of CH_4/N_2 selectivity, as defined by Eqs 1 and 2, as well as adsorption capacity

(adsorbents) and permeability (membranes). The properties of activated carbons and ZMS 5A investigated were presented in Table 1 and Fig. 1. In the case of membranes polyimide membranes, used in commercial UMS-A5 and CO-C05 UBE modules, as well as the Matrimid 5218/CMS composite membrane, were selected for membrane VAM enrichment process. The pressure swing adsorption process in two-bed (Fig. 2) and four-bed (Fig. 4) installations for VAM enrichment was also investigated. The process performance was presented in Fig. 3 and Figs 5-6, respectively. It has been found that in the case of the four-bed process with activated carbon G2X7/12 Takeda VAM can be enriched from 0.2 to over 1.2 vol.% with a recovery of at least 80%. The results of membrane VAM enrichment processes were summarized in Table 2. It was found that in the case of commercially available UBE modules UMS-A5 and CO-C05 the concentration of methane in VAM can be increased from 0.3 to 0.43 vol.% with moderate CH₄ recovery (50-60%). Higher enrichment (up to 1,8 vol.% in a three-stage system) can be obtained in the case of the hybrid Matrimid 5218/CMS. For an assessment of the energy efficiency of the PSA and membrane enrichment processes two factors were defined: the unit power necessary to generate the pressure ratio p_w/p_N in the separation process (Eq. 3) and the unit heat output of the ventilation air (Eq. 4). These factors were presented in Fig. 7 along with unit thermal power of the enriched gas for the membrane (triangles) and adsorption (diamonds) VAM enrichment processes. It was found that regardless of the separation method and process parameters, the potential energy gain from the utilization of enriched VAM is much lower than the energy expenditure related to the implementation of the enrichment process, which is primarily due to the low unit thermal power of the ventilation air.

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

Received: 21.12.2022

Accepted: 10.02.202