

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

## ZASTOSOWANIE SEPARACJI MEMBRANOWEJ DO ZATĘŻANIA METANU POCHODZĄCEGO Z POWIETRZA WENTYLACYJNEGO KOPALŃ

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

Celem pracy było określenie możliwości zatężania metanu pochodzącego z powietrza wentylacyjnego kopalń w komercyjnych modułach membranowych firmy UBE. Przeprowadzono badania doświadczalne procesu separacji mieszaniny zawierającej 0,3% obj. metanu w azocie zarówno w instalacji jednostopniowej, jak i wielostopniowej. Dokonano doświadczalnej weryfikacji opracowanego modelu matematycznego procesu separacji membranowej. Stwierdzono, że uzyskanie dwukrotnego zatężania metanu wymaga zastosowania kaskady modułów membranowych pracującej pod dużymi ciśnieniami, sięgającymi 7 bar(a). Opracowany model matematyczny może służyć do obliczeń projektowych i optymalizacyjnych procesu membranowego zatężania metanu pochodzącego z powietrza wentylacyjnego.

*Słowa kluczowe:* separacja membranowa, komercyjne moduły membranowe, metan z powietrza wentylacyjnego kopalń (VAM)

The basic aim of this study was to analyze the possibility of using commercial membrane modules in the recovery of methane from ventilation air. Experimental investigations concerning the separation of gaseous mixture containing 0.3 vol.% of methane in nitrogen were carried out. However, no satisfactory increase in methane concentration was observed in the product in a single-step installation. Therefore, a multi-step membrane system was proposed with UMS-A5 module. It was found that the developed mathematical model can be used for design calculations and optimization in the enrichment of lean methane-nitrogen mixtures.

*Keywords:* membrane separation, commercial membrane modules, ventilation air methane (VAM)

### 1. WPROWADZENIE

Węgiel kamienny jest i będzie, przez najbliższe lata, głównym paliwem dla polskiego przemysłu elektroenergetycznego. Jego wydobyciu towarzyszy wydzielanie się metanu, który ze względów bezpieczeństwa musi być usuwany z pokładów węgla. W 2015 roku z wydobyciem węgla w polskich kopalniach związane było odprowa-

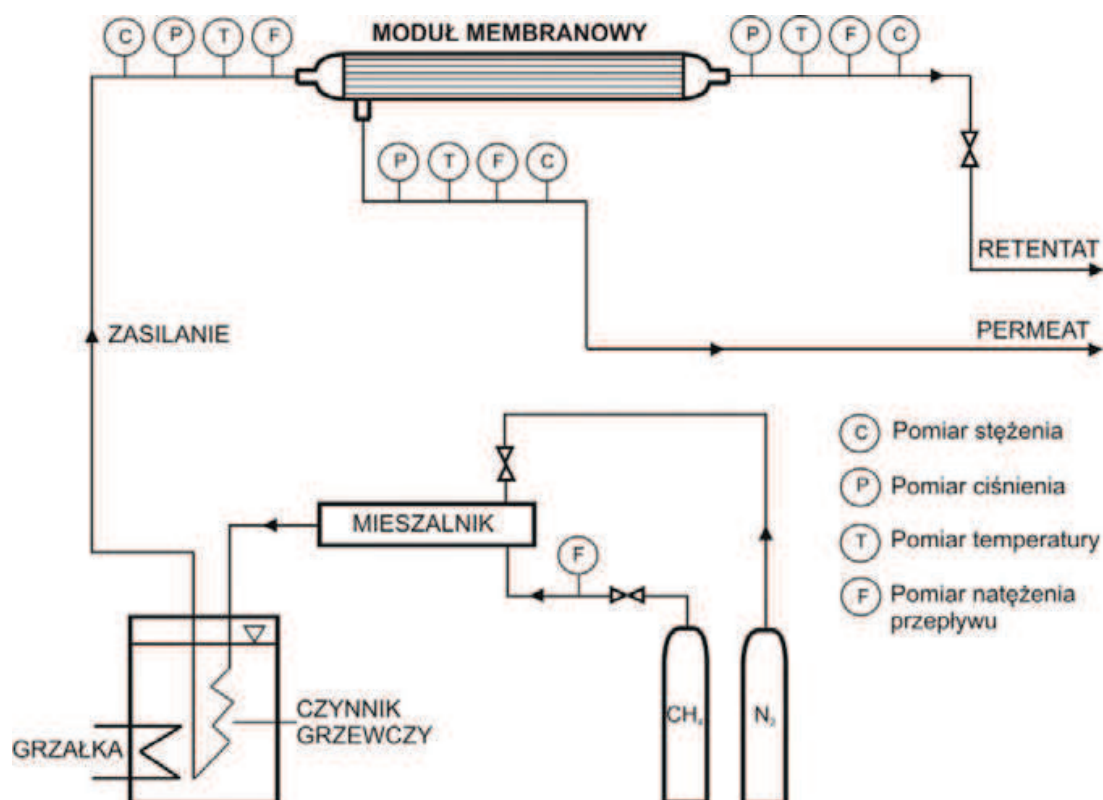
dzenie 933 mln m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>, z czego aż ok. 600 mln m<sup>3</sup> przypadało na emisję metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym kopalń, a resztę stanowił metan pochodzący z instalacji odmetanowania kopalń [1]. O ile większość wysokostężonego metanu z odmetanowania jest już gospodarczo wykorzystywana w instalacjach energetyczno-ciepłowniczych, o tyle niskostężony metan zawarty w powietrzu wentylacyjnym kopalń, określany w literaturze jako VAM, jest bezpowrotnie tracony. Wykorzystanie metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym kopalń będzie miało pozytywny wpływ nie tylko na gospodarkę, ale także na środowisko naturalne. W pracy [2] wykazano, że przy stężeniach metanu wynoszącym ok. 1% możliwy jest odzysk ciepła na poziomie 40 MW<sub>t</sub> w przeliczeniu na 720 tys. Nm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> powietrza wentylacyjnego, co odpowiada przeciętnej przepustowości szybów wentylacyjnych w naszym kraju.

Zasadnicza trudność w gospodarczym wykorzystaniu metanu z powietrza wentylacyjnego związana jest z faktem, że metan występuje tu w bardzo małych stężeniach (mniejsze od 0,3%, [2,3]). Tak niskie stężenie CH<sub>4</sub> praktycznie uniemożliwia jego utylizację. Istnieje, co prawda, wiele technologii spalania metanu i następnie wykorzystania ciepła spalania [2-8], jednak wymagają one stałej koncentracji tego gazu na poziomie co najmniej 0,5%.

W Instytucie od szeregu lat prowadzone są badania nad możliwością wzbogacania powietrza wentylacyjnego w metan metodami adsorpcyjnymi i membranowymi. W wyniku badań przesiewowych procesu permeacji metanu i azotu w komercyjnych modułach membranowych wytypowano wstępnie do dalszych badań moduły membranowe firmy UBE [9]. W niniejszej pracy przedstawiono i omówiono uzyskane wyniki badań procesu rozdziału mieszanin dwuskładnikowych metan-azot w tych modułach oraz sformułowano wnioski.

## 2. APARATURA BADAWCZA

Badania procesu zateżnienia metanu w mieszaninie z azotem przeprowadzono w instalacji doświadczalnej zaprezentowanej na rysunku 1. Szczegółowy opis instalacji przedstawiono w pracy [9]. W badaniach wykorzystano polimerowe moduły membranowe z włóknami pustymi typu UMS-A5 i CO-C05 firmy UBE. W obydwu przypadkach warstwę aktywną membrany stanowi modyfikowany poliimid.



Rys. 1. Schemat doświadczalnej instalacji membranowej

Fig. 1. Experimental set-up

### 3. METODYKA I ZAKRES BADAŃ

Technicznie czyste gazy ( $\text{CH}_4$  i  $\text{N}_2$ ) pobierano z butli ciśnieniowych poprzez zawory regulacyjne i kierowano, w odpowiednich proporcjach, do mieszalnika. Strumień gazu, poprzez mieszalnik i termostat, wprowadzano do wnętrza włókien modułu membranowego. Część gazu przechodziła przez materiał membrany do przestrzeni międzywłóknowej, skąd była odbierana jako permeat. Reszta gazu odprowadzana była z modułu jako retentat. W badaniach mierzono natężenie przepływu, ciśnienie, temperaturę oraz skład retentatu i permeatu dla różnych natężeń przepływu i ciśnień gazu zasilającego.

Badania separacji mieszaniny metan-azot w module CO-C05 prowadzono dla natężeń przepływu gazu zasilającego w zakresie  $0,014\text{--}0,077\text{ kmol h}^{-1}$ , w temperaturze  $21\text{--}24^\circ\text{C}$  i przy ciśnieniu zasilania w granicach  $1,4\text{--}5,5\text{ bar(a)}$ . Z kolei separację gazów w module UMS-A5 badano dla natężeń przepływu gazu zasilającego od  $0,0005$  do  $0,0546\text{ kmol h}^{-1}$ , w zakresie temperatury  $22\text{--}24^\circ\text{C}$  i przy ciśnieniu zasilania  $2,7\text{--}6,8\text{ bar(a)}$ . W obydwu przypadkach stężenie metanu w mieszaninie zasilającej wynosiło ok.  $0,3\%$  obj., a ciśnienie po stronie permeatu ok.  $1\text{ bar(a)}$ .

Dla modułu UMS-A5 wykonano także serię badań doświadczalnych symulujących działanie kaskady szeregowo połączonych modułów membranowych, w której retentat z poprzedniego stopnia kaskady jest strumieniem zasilającym stopień następny.

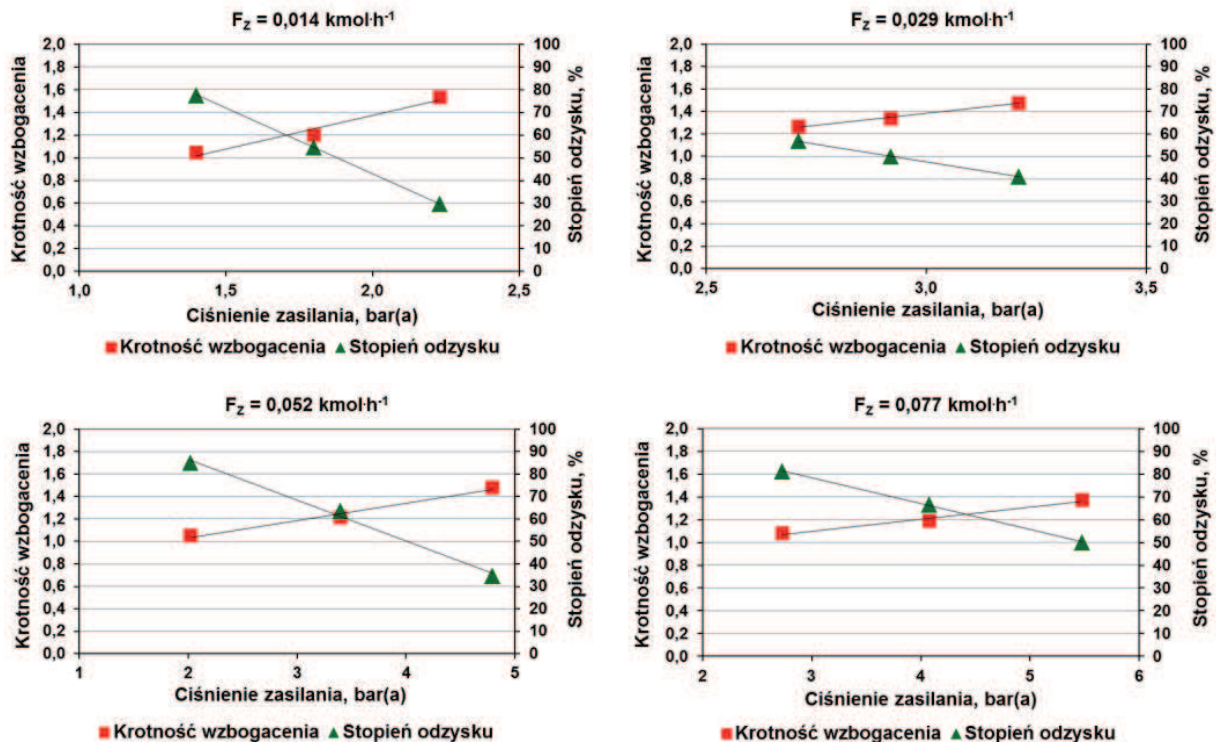
## 4. WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Wyniki badań doświadczalnych dla pojedynczego modułu membranowego przedstawiono w postaci graficznej na rys. 2 i 3. Rysunki przedstawiają zależność krotności wzbogacenia i stopnia odzysku metanu zdefiniowanych równaniami:

$$K = \frac{y_{ProdCH_4}}{x_{ZCH_4}} \quad (1)$$

$$S = \frac{F_{Prod} \cdot y_{ProdCH_4}}{F_Z \cdot x_{ZCH_4}} \cdot 100\% \quad (2)$$

w funkcji ciśnienia zasilania, dla różnych natężeń przepływu gazu zasilającego. W tym przypadku produktem procesu jest retentat, ponieważ stężenie metanu w retencie jest wyższe niż w gazie zasilającym.



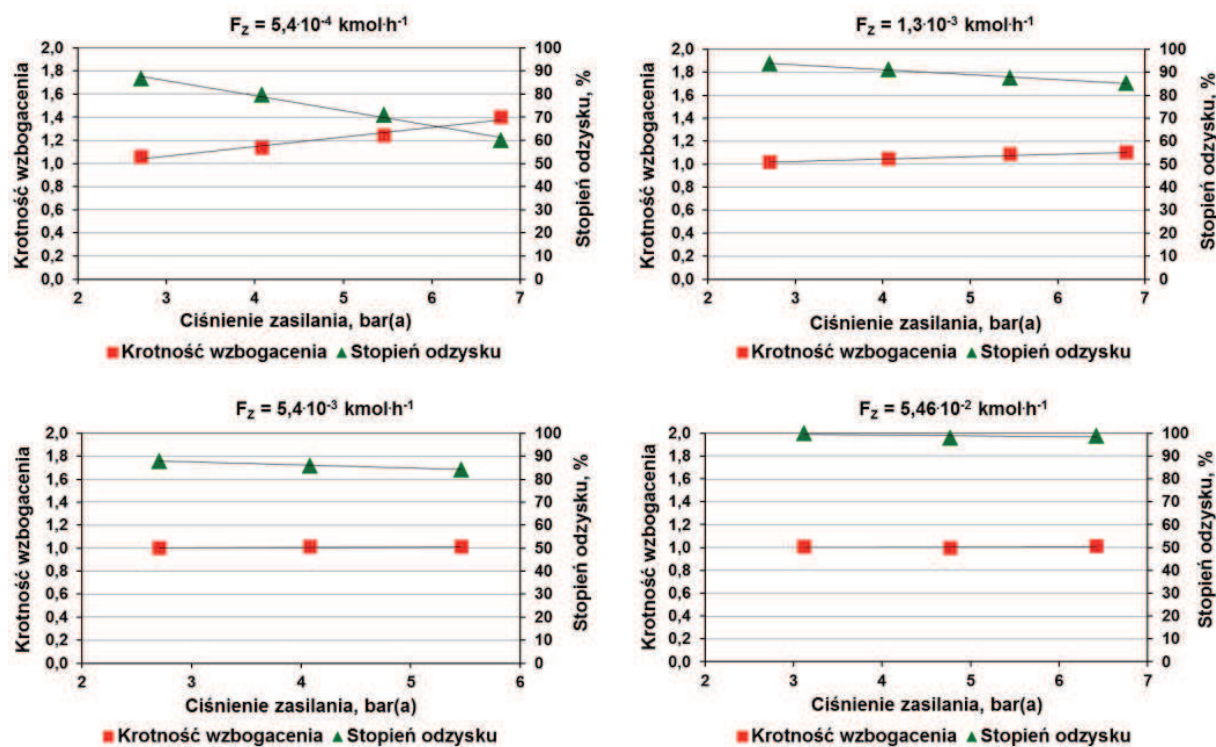
Rys. 2. Krotność wzbogacenia i stopień odzysku od ciśnienia zasilania dla różnych natężeń przepływu gazu zasilającego dla modułu CO-C05

Fig. 2. Enrichment and recovery vs. feed pressure for different feed gas flow rates for the CO-C05 module

Jak widać z przedstawionych rysunków, dla każdego badanego natężenia przepływu, wzrost ciśnienia zasilania powoduje wzrost krotności wzbogacenia, ale spadek stopnia odzysku. W przebadanym zakresie zmienności parametrów, w przypadku mo-

dułu CO-C05 uzyskano maksymalną krotność wzbogacenia równą 1,5, ale stopień odzysku nie przekracza wówczas 30–40%.

W przypadku modułu UMS-A5 uzyskano maksymalną krotność wzbogacenia na poziomie 1,4 przy 60% stopniu odzysku dla natężenia przepływu gazu zasilającego moduł wynoszącego  $5,4 \cdot 10^{-4}$  kmol h<sup>-1</sup>. Wyniki uzyskane przy zasilaniu większym niż  $5,4 \cdot 10^{-3}$  kmol h<sup>-1</sup> jednoznacznie wskazują, że takie obciążenia modułu są zbyt duże i nie obserwuje się wzbogacenia gazu w metan. Praktycznie cały strumień zasilający odbierany jest jako retentat.



Rys. 3. Krotność wzbogacenia i stopień odzysku od ciśnienia zasilania dla różnych natężeń przepływu gazu zasilającego dla modułu UMS-A5

Fig. 3. Enrichment and recovery vs. feed pressure for different feed gas flow rates for the UMS-A5 module

Jak widać dla obydwu przebadanych modułów nie osiągnięto stężenia metanu na poziomie co najmniej 0,5% w instalacji jednostopniowej. Uzyskane rezultaty należy uznać za mało satysfakcjonujące, zwłaszcza że wymierne wzbogacenie uzyskano dla wysokich ciśnień gazu zasilającego (od 3,3 do 6,8 bar(a), zależnie od modułu), przy jednocześnie niewysokim stopniu odzysku.

Dodatkowo przeprowadzono jeszcze badania możliwości zwiększenia stężenia metanu w powietrzu wentylacyjnym w kaskadzie szeregowo połączonych modułów membranowych UMS-A5. Przyjęto, że retentat z każdego modułu membranowego (stopnia kaskady) stanowi zasilanie modułu następnego. Z uwagi na niewielki spadek ciśnienia gazu w module, symulowano pracę kaskady bez sprężania gazu przed każdym stopniem (Tab. 1). Natężenie przepływu i skład gazu zasilającego każdy stopień



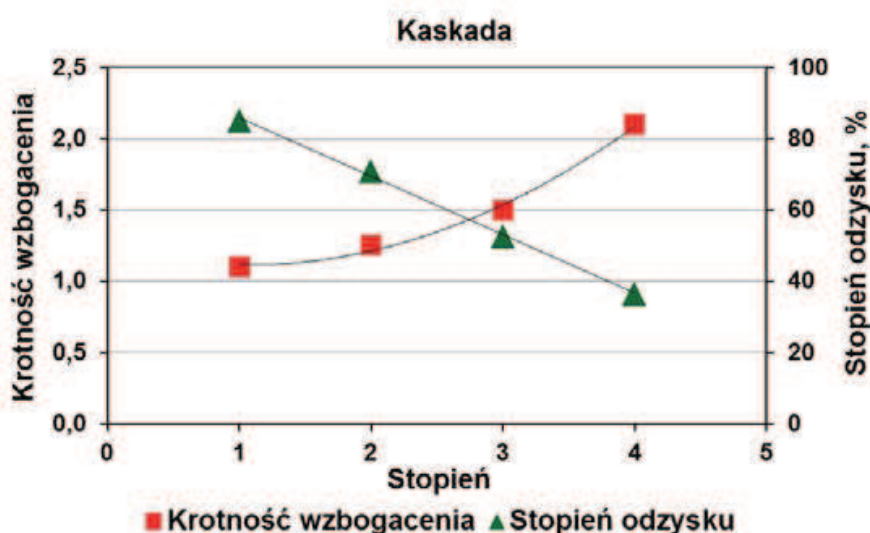
odpowiadały wartościom retentatu ze stopnia poprzedniego, zaczynając od stężenia 0,3% obj. metanu w gazie zasilającym pierwszy moduł i natężenia przepływu wynoszącego  $1,36 \cdot 10^{-3} \text{ kmol h}^{-1}$ .

Wyniki badań doświadczalnych symulujących pracę kaskady czterech modułów membranowych przedstawiono w tabeli 1 i na rysunku 4.

Tabela 1. Wyniki doświadczalne kaskady dla modułu UMS-A5

Table 1. Experimental results cascade for UMS-A5 module

ZASILANIE			PERMEAT			RETENTAT		
$F_Z$ [kmol h <sup>-1</sup> ]	$p_Z$ [bar(a)]	$x_Z$ [% obj.]	$F_P$ [kmol h <sup>-1</sup> ]	$p_P$ [bar(a)]	$y_P$ [% obj.]	$F_R$ [kmol h <sup>-1</sup> ]	$p_R$ [bar(a)]	$y_R$ [% obj.]
0,00136	6,79	0,296	0,00028	0,994	0,168	0,00105	6,79	0,326
0,00107	6,80	0,323	0,00028	0,994	0,186	0,00077	6,79	0,370
0,00078	6,80	0,365	0,00029	1,005	0,216	0,00048	6,80	0,444
0,00054	6,77	0,445	0,00029	0,991	0,281	0,00024	6,77	0,621



Rys. 4. Krotność wzbogacenia i stopień odzysku w kolejnych stopniach kaskady dla modułu UMS-A5

Fig. 4. Enrichment and recovery in the consecutive steps of the cascade for the UMS-A5 module

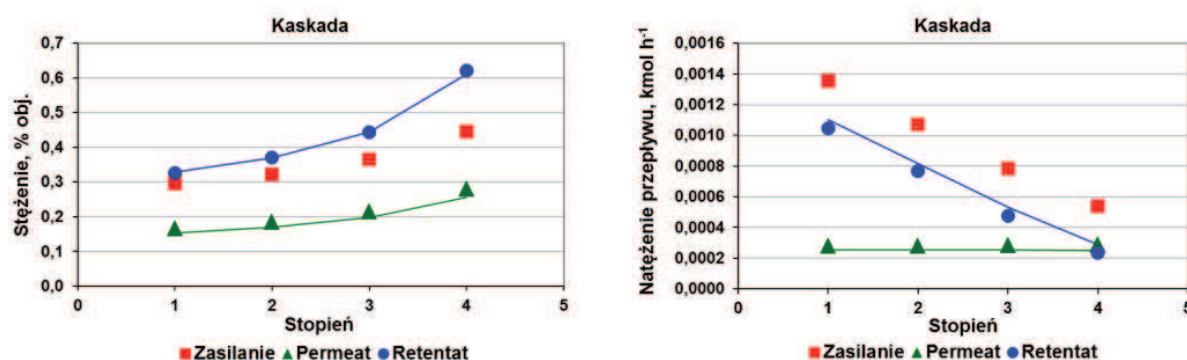
Jak można zauważyć, załężanie metanu pochodzącego z powietrza wentylacyjnego kopalń przy wykorzystaniu modułów firmy UBE można przeprowadzić w bardzo ograniczonym zakresie. Zapewnienie przynajmniej 2-krotnego załężania metanu przy wymiernym jego stopniu odzysku (około 40%) wymaga stosowania kaskady czterech szeregowo połączonych modułów membranowych i podwyższonego ciśnienia do około 6,8 bar(a).

Uzyskane wyniki badań doświadczalnych posłużyły do weryfikacji modelu matematycznego procesu. Zweryfikowany model może stanowić narzędzie do przeprowadzenia obliczeń symulacyjnych procesu w różnych konfiguracjach – w samodzielnych

układach membranowych czy też w połączeniu z innymi technikami separacji, bez konieczności prowadzenia kompleksowych badań doświadczalnych.

## 5. WERYFIKACJA MODELU MATEMATYCZNEGO PROCESU SEPARACJI MEMBRANOWEJ

Opracowany w latach wcześniejszych model matematyczny membranowego procesu separacji, który został opisany szczegółowo w pracy [10], poddano weryfikacji w oparciu o uzyskane wyniki badań doświadczalnych. Przykładowe porównanie wyników obliczeń z wynikami badań doświadczalnych dla kaskady modułów membranowych UMS-A5 oraz pojedynczych modułów przedstawiono w postaci graficznej na rysunkach 5 i 6.

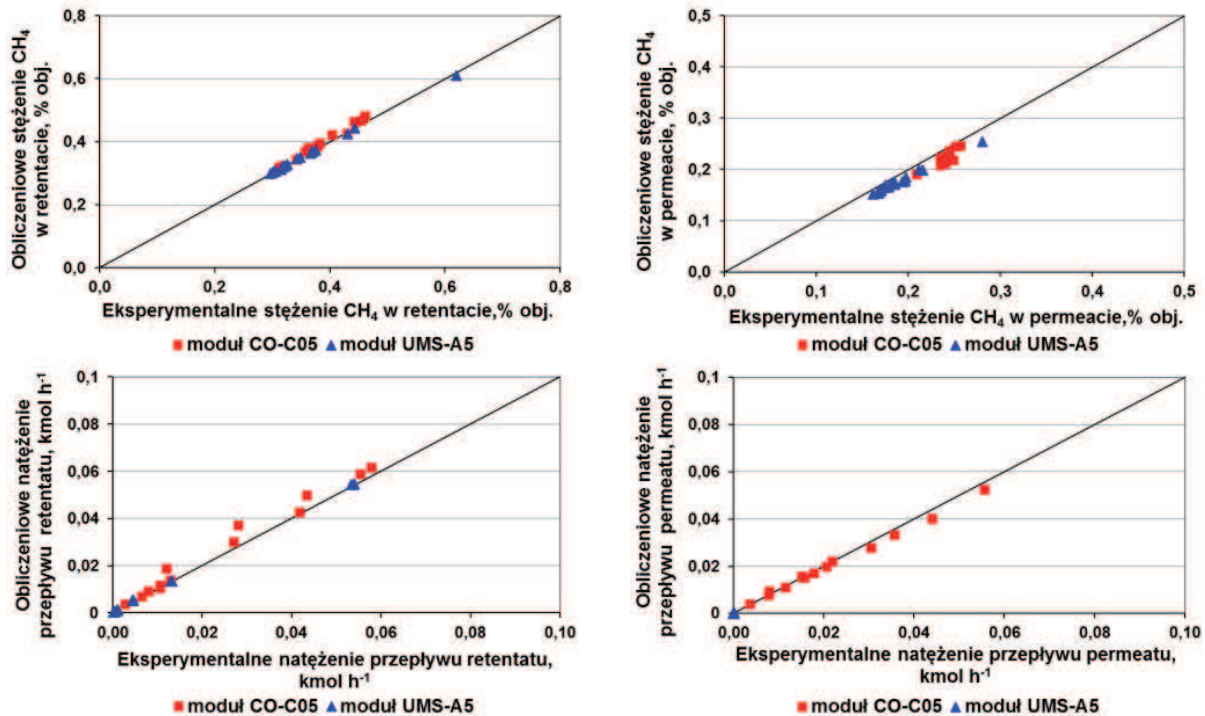


Rys. 5. Porównanie wyników badań doświadczalnych z wynikami obliczeń symulacyjnych dla kaskady modułów membranowych UMS-A5 firmy UBE (symbole pełne – eksperymenty, linie – obliczenia)

Fig. 5. Comparison of experimental results with simulation for the cascade of UMS-A5 membrane modules (full symbols – experiments, lines – calculations)

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń i porównań można stwierdzić, że model matematyczny procesu z dobrą dokładnością opisuje zjawiska zachodzące w komercyjnych modułach membranowych. Uzyskuje się dobrą zgodność jakościową i ilościową modelu z obiektem. Nieco większe rozbieżności wyników badań z wynikami obliczeń stwierdzono dla skrajnych przypadków, tj. niskich, uzyskiwanych w badaniach, natężeń przepływu retentatu lub permeatu. W tych przypadkach, najprawdopodobniej rozbieżności te wynikają z czułości stosowanych przyrządów pomiarowych. Natomiast w przypadku modułu CO-C05 dodatkowym źródłem błędów może być pojawianie się ciśnienia po stronie permeatu dla wyższych wartości ciśnienia zasilania. Ze względu na fakt, że jednym z podstawowych założeń weryfikowanego modelu jest swobodny odpływ permeatu, dodatkowe rozbieżności pomiędzy wynikami doświadczalnymi a symulacjami mogą być spowodowane niepełną adekwatnością modelu do faktycznie zachodzących w module zjawisk hydrodynamicznych i transportowych. Rozbieżności modelu z obiektem nie przekraczają jednak kilku, maksymalnie kilkun-

stu procent. Opracowany model matematyczny może więc być z powodzeniem stosowany do obliczeń projektowych i symulacyjnych procesu zateżenia metanu pochodzącego z powietrza wentylacyjnego kopalń drogą separacji membranowej.



Rys. 6. Porównanie wyników obliczeń symulacyjnych z wynikami badań eksperymentalnych dla pojedynczych modułów membranowych CO-C05 i UMS-A5 firmy UBE

Fig. 6. Comparison of simulations with experimental results for single CO-C05 and UMS-A5 membrane modules

## WNIOSKI

- Wykonano doświadczalne badania membranowego procesu zateżenia 0,3% obj. metanu w mieszaninie z azotem w szerokim zakresie parametrów ruchowych w komercyjnych modułach firmy UBE. Stwierdzono m.in., że w module CO-C05 uzyskano maksymalną krotność wzbogacenia równą 1,5, ale stopień odzysku nie przekracza wówczas 30%–40%. Z kolei w przypadku modułu UMS-A5 uzyskano krotność wzbogacenia i stopień odzysku, wynoszące odpowiednio 1,4 i 60%.
- Uzyskano dwukrotny wzrost stężenia metanu przy około 40% stopniu odzysku w przypadku zastosowania kaskady czterech szeregowo połączonych modułów membranowych UMS-A5. Koncentracja metanu na poziomie 0,6% w powietrzu wentylacyjnym umożliwia jego gospodarcze wykorzystanie.



- Wykonano obliczenia weryfikacyjne modelu matematycznego procesu permeacji. Uzyskano dobrą zgodność modelu z wynikami doświadczeń.
- W wyniku przeprowadzonych badań dopracowano narzędzia oraz zgromadzono dane doświadczalne i obliczeniowe, które będą pomocne przy planowaniu dalszych, teoretycznych i doświadczalnych badań procesu zateżania metanu pochodzącego z powietrza wentylacyjnego emitowanego z szybów kopalń węglowych.
- Zastosowanie separacji membranowej do zateżania powietrza wentylacyjnego w metan wymaga opracowania bardziej selektywnych materiałów.

## OZNACZENIA – SYMBOLS

$F$	– natężenie przepływu gazu, $\text{kmol h}^{-1}$ gas flow rate
$K$	– krotność wzbogacenia enrichment
$p$	– ciśnienie, bar(a) pressure
$S$	– stopień odzysku, % recovery
$x$	– udział objętościowy składnika po stronie zasilania, % obj. volume fraction on the feed side
$y$	– udział objętościowy składnika po stronie permeatu lub retentatu, % obj. volume fraction on the permeate or retentate side

## INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSRIPTS

$P$	– permeat permeate
Prod	– produkt (strumień wzbogacony w $\text{CH}_4$ ) product (stream enriched in $\text{CH}_4$ )
$R$	– retentat retentate
$Z$	– zasilanie feed

## PIŚMIENICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Jureczka J., 2017. Kopalnie węgla kamiennego i... metanu? Doświadczenia ze szczelinowania pokładów węgla. II Konferencja techniczna METAN KOPALNIANY Szanse i Zagrożenia, 08.02.2017 r. Katowice, [www.pgi.gov.pl](http://www.pgi.gov.pl) <https://www.pgi.gov.pl/docman/aktualnosci-2017/4595-metan-kopalniany-janusz-jureczka/file.html>, dostęp: 20.09.2017 r.
- [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., 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>.

- [4] 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.
- [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] Stasińska B., 2009. Ograniczenie emisji metanu z kopalń węglowych poprzez katalityczne oczyszczanie powietrza wentylacyjnego. *Polityka Energetyczna*, 12 (Zeszyt 2/1), 123-132, <https://min-pan.krakow.pl/Wydawnictwa/PE122/08-stasinska.pdf>.
- [7] Kowalik S., Gajdowska M., 2010. Utylizacja metanu z kopalń węgla kamiennego redukcją zagrożeń dla środowiska naturalnego. *Górnictwo i Geologia*, 5 (Zeszyt 2), 105-113, [http://www.polsl.pl/Wydzialy/RG/Wydawnictwa/Documents/kwartal/5\\_2\\_10.pdf](http://www.polsl.pl/Wydzialy/RG/Wydawnictwa/Documents/kwartal/5_2_10.pdf).
- [8] Poshusta J., Tuan V., Pape E., Noble R., Falconer J., 2000. Separation of light gas mixtures using SAPO-34 membrane. *AIChE Journal*, 46, 779-789. DOI: 10.1002/aic.690460412.
- [9] 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>.
- [10] 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.

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

#### THE ENRICHMENT OF VENTILATION AIR METHANE BY MEMBRANE SEPARATION

The removal of ventilation air methane (VAM) is an important ecological and economic issue. The basic aim of this study was to analyze the possibility of using existing commercial membrane modules in the recovery of VAM.

Experimental investigations concerning CH<sub>4</sub> removal from CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> mixtures were performed in a laboratory membrane installation shown in Fig. 1. Experimental tests were carried out in two hollow-fibre commercial modules (CO-C05 and UMS-A5), provided by UBE. Extensive experimental studies on the separation of a binary gas mixture containing 0.3 vol.% CH<sub>4</sub> in N<sub>2</sub> were done. The results are presented in Fig. 2-3. It is found that in the CO-C05 module it is possible to increase the concentration of methane about 1.5 times, but the recovery (Eq.2) does not exceed 30%-40%. On the other hand, in the case of the UMS-A5 module the enrichment (Eq.1) and recovery of 1.4 and 60%, respectively were obtained.

Since no satisfactory rise of CH<sub>4</sub> concentration in the product was observed in a single-step installation, a multi-step membrane system with the UMS-A5 module was investigated. The results are presented in Table 1 and Fig. 4-5. By using a cascade of four UMS-A5 membrane modules connected in series, the methane concentration can be doubled at 40% recovery.

The experimental data presented in this work were used as a basis for the verification of the gas permeation model developed in the Institute. Good qualitative and quantitative agreement between the experiments and the model is found. Thus, the model can be used in both the design and optimization of the enrichment of lean methane-nitrogen mixtures.

*Received: 16.10.2017*

*Accepted: 13.11.2017*