

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

BADANIA PROCESU ROZDZIAŁU MIESZANINY METAN – AZOT W KOMERCYJNYCH MODUŁACH MEMBRANOWYCH

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

Zasadniczym celem badań było określenie przydatności dostępnych komercyjnie modułów membranowych w procesie wydzielania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń. Przeprowadzono doświadczalne badania procesu permeacji czystego metanu i azotu oraz mieszaniny tych gazów w trzech modułach membranowych. Istotnym wnioskiem płynącym z wykonanych prac jest fakt, że moduły firmy UBE mogłyby zostać wykorzystane do zateżnienia niskostężonej mieszaniny metan–azot.

Słowa kluczowe: separacja membranowa, komercyjne moduły membranowe, metan z powietrza wentylacyjnego kopalń

The basic aim of this study was to analyze the possibility of using commercial membrane modules to the removal of CH₄ from ventilation air methane (VAM). Experimental investigations concerning the permeation of pure gases (CH₄, N₂) and mixture of these gases, in three membrane modules, were carried out. An important conclusion is that the UBE modules may successfully be used in the enrichment of dilute mixtures of methane and nitrogen.

Keywords: membrane separation, commercial membrane modules, ventilation air methane

1. WPROWADZENIE

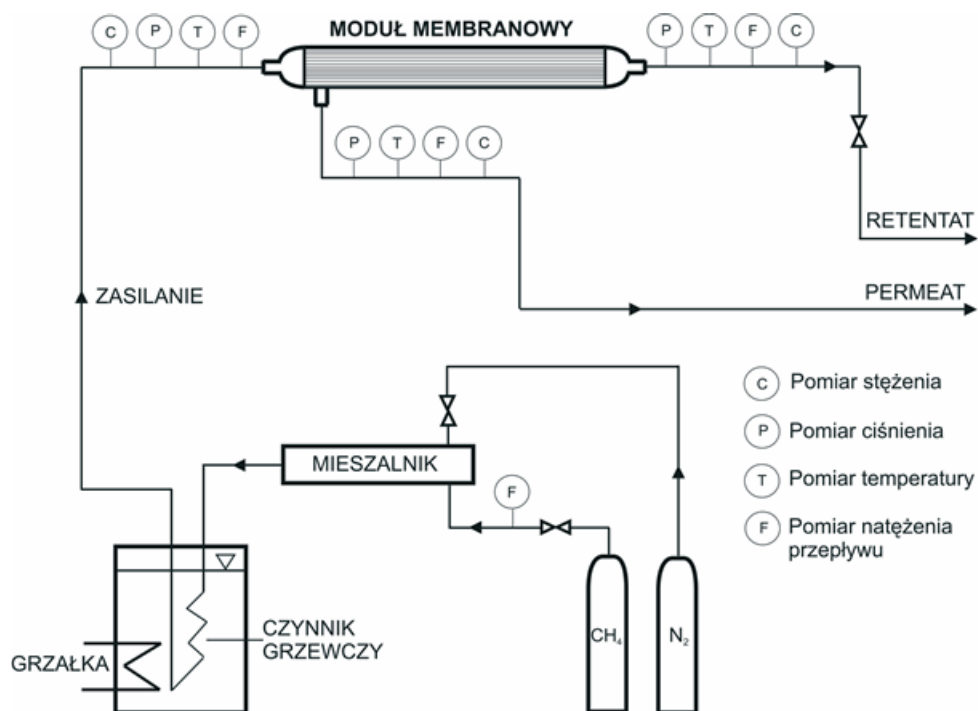
Powietrze wentylacyjne kopalń to mieszanina powietrza atmosferycznego oraz gazów powstających w wyrobiskach górniczych, między innymi metanu. Stężenie metanu w powietrzu wentylacyjnym emitowanym z szybów kopalń węgla kamiennego wynosi najczęściej poniżej 0,3% [1]. Tak niskie stężenie CH₄ praktycznie uniemożliwia jego utylizację. Istnieje, co prawda, wiele metod wykorzystania bądź unieszkodliwiania metanu z mieszanin metan–azot–tlen [2], jednak wymagają one zazwyczaj dysponowania gazem o określonym wysokim i stabilnym stężeniu metanu. W związku z tym prowadzone na świecie badania ukierunkowane są na opracowanie wysokoselektywnych (z punktu widzenia rozdziału CH₄/N₂) i tanich metod wzbogacania powie-

trza wentylacyjnego w metan [3]. Prace prowadzone w Instytucie skupione są m.in. na określeniu możliwości stosowania w tym przypadku separacji membranowej.

Zasadniczym celem niniejszej pracy było określenie przydatności dostępnych komercyjnie modułów membranowych w procesie wydzielania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń. Przeprowadzono w związku z tym doświadczalne badania procesu permeacji czystego metanu i azotu oraz mieszaniny tych gazów w modułach firm UBE i Air Products. Było to istotne, gdyż jakkolwiek różne membranowe procesy wydzielania metanu z mieszanin gazowych są stosowane komercyjnie (np. separacja CO_2/CH_4), to membranowe zateżnienie niskostężonego metanu w powietrzu nadal pozostaje w sferze badań podstawowych.

2. APARATURA BADAWCZA

Badania procesu permeacji azotu i metanu oraz zateżnienia metanu w mieszaninie z azotem przeprowadzono w instalacji doświadczalnej przedstawionej na rysunku 1. Stanowisko badawcze zostało tak skonstruowane, aby możliwa była łatwa wymiana modułu membranowego.



Rys. 1. Schemat doświadczalnej instalacji membranowej
Fig. 1. Experimental set-up

Głównymi elementami instalacji były moduł membranowy oraz układ przygotowania mieszaniny gazów składający się z mieszalnika i termostatu. Mieszalnik stanowiła metalowa kolumna o średnicy 2 cm i wysokości 50 cm, wypełniona szklanymi walcami o wymiarach 18x3 mm, do której wprowadzano czyste gazy w odpowiednich proporcjach. Zadana w pomiarach temperaturę gazów zasilających moduł uzyskiwano, przepuszczając gaz przez przeponowy wymiennik ciepła (termostat) z wodą jako czynnikiem grzewczym. Gazy z butli (czysty CH₄ lub N₂) pobierano poprzez zawory regulacyjne. Następnie strumień gazu poprzez mieszalnik i termostat wprowadzano do modułu membranowego. Gaz zasilający wprowadzany był do wnętrza włókien. Jego część przechodziła przez materiał membrany do przestrzeni międzywłóknowej, skąd była odbierana jako permeat. Reszta gazu odprowadzana była na wylocie z modułu jako retentat. Ponieważ współczynnik permeacji może zmieniać się wraz z temperaturą, zarówno moduł membranowy, jak i droga doprowadzająca oraz drogi odprowadzające gaz z modułu zostały zaizolowane.

W badaniach wykorzystano polimerowe moduły membranowe z włóknami pustymi typu UMS-A5 i CO-C05 firmy UBE oraz moduł typu PRISM firmy Air Products. Warstwę aktywną membrany w modułach firmy UBE stanowi modyfikowany poliidmid, natomiast w module firmy Air Products warstwa aktywna membrany wykonana jest z polisulfonu.

3. METODYKA BADAŃ

Badania procesu permeacji czystych gazów prowadzono w stałej temperaturze dla natężenia przepływu gazu zasilającego wynoszącego 0,052 kmol h⁻¹ oraz w zakresie ciśnień gazu zasilającego wynoszącym od 1 do 6 bar (g). W trakcie badań w sposób ciągły mierzono natężenie przepływu, ciśnienie oraz temperaturę gazu zasilającego, permeatu i retentatu. Po stronie permeatu panowało ciśnienie atmosferyczne.

Związek między natężeniem przepływu permeatu a transmembranową różnicą ciśnień opisywano równaniem [4]:

$$F_p = Q_i A \Delta p \quad (1)$$

Należy zwrócić uwagę na fakt, że dostawcy modułów membranowych nie ujawniają zwykle ani powierzchni membrany, ani współczynników permeacji. Jednak dzięki znajomości natężenia przepływu permeatu możliwe jest wyznaczenie z równania (1) iloczynu $A \cdot Q_i$ dla każdego gazu, a tym samym idealnego współczynnika separacji, α_{N_2/CH_4}^* , zdefiniowanego równaniem [4]:

$$\alpha_{N_2/CH_4}^* = \frac{A \cdot Q_{N_2}}{A \cdot Q_{CH_4}} \quad (2)$$

Znajomość α_{N_2/CH_4}^* oraz $A \cdot Q_i$ składników mieszaniny umożliwia prowadzenie obliczeń symulacyjnych dotyczących jej rozdziału w danym module membranowym [5].

Przeprowadzono również badania procesu rozdziału mieszaniny azot–metan w celu określenia rzeczywistych współczynników separacji. Badania prowadzono dla natężeń przepływu gazu zasilającego wynoszących $0,052 \text{ kmol h}^{-1}$ i $0,077 \text{ kmol h}^{-1}$, w stałej temperaturze, dla trzech ciśnień z zakresu 1–6 bar (g), przy stężeniu metanu równym 0,3%. Także w trakcie tych badań w sposób ciągły mierzono natężenie przepływu, ciśnienie oraz temperaturę gazu zasilającego, permeatu i retentatu. Natomiast w sposób okresowy mierzono stężenie metanu w każdym ze strumieni za pomocą mikrochromatografu gazowego firmy Varian.

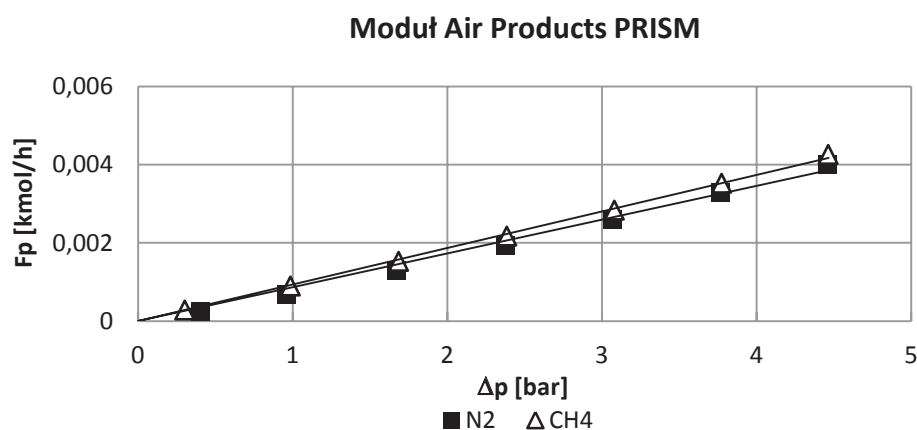
Na podstawie wyników badań mieszaniny metan–azot wyznaczano sprawność odzysku (wydajność) η , czyli ilość odzyskiwanego składnika w produkcie (w permeacie lub retentacie) w stosunku do całkowitej jego ilości wprowadzonej do procesu, zdefiniowaną równaniem [4]:

$$\eta = \frac{F_{Prod} \cdot y_{Prod_{CH_4}}}{F_Z \cdot x_{Z_{CH_4}}} \quad (3)$$

4. WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

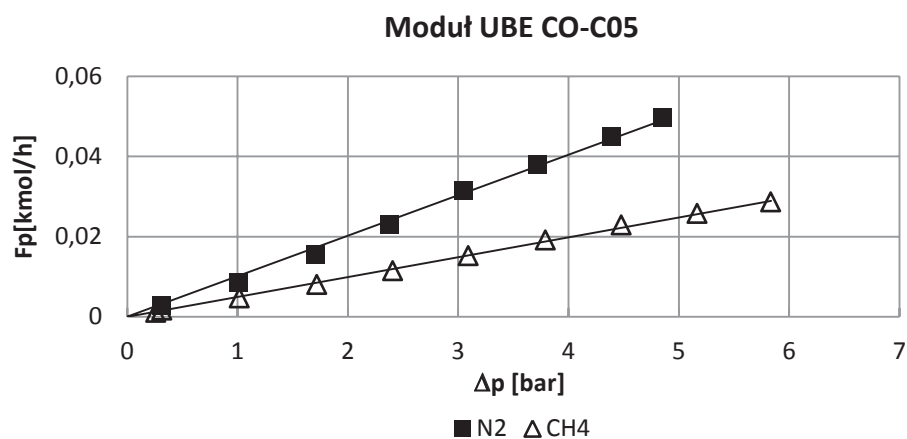
Na rysunku 2 przedstawiono zależność natężenia przepływu czystego metanu i czystego azotu po stronie permeatu od transmembranowej różnicy ciśnień, wyznaczoną w temperaturze 21°C w module PRISM firmy Air Products. Jak widać na tym rysunku, natężenie przepływu permeatu rośnie prostoliniowo wraz ze wzrostem transmembranowej różnicy ciśnień i jest prawie jednakowe w przypadku obu gazów. Ze współczynników kierunkowych linii prostych wyznaczono $A \cdot Q_i$, które są równe, odpowiednio, $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ kmol h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ dla metanu oraz $7,99 \cdot 10^{-4} \text{ kmol h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ dla azotu. Idealny współczynnik separacji α_{N_2/CH_4}^* wynosi zatem 0,94, czyli jest nieznacznie mniejszy od jedności. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że moduł firmy Air Products nie jest przydatny w procesie wydzielania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń. Nieprzydatność tego typu materiału membrany do zatężania metanu w powietrzu wentylacyjnym stwierdzono także w pracy [6].

Na rysunku 3 przedstawiono z kolei wyniki badań doświadczalnych przeprowadzonych w module firmy UBE typu CO-C05 dla temperatury gazu zasilającego równej $22,5^\circ\text{C}$. W przypadku tego modułu lepiej permeującym gazem jest azot. Tak jak w przypadku modułu firmy Air Products natężenie przepływu permeatu rośnie prostoliniowo wraz ze wzrostem transmembranowej różnicy ciśnień. Iloczyny $A \cdot Q_i$ azotu i metanu wynoszą odpowiednio $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ kmol h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ oraz $4,57 \cdot 10^{-3} \text{ kmol h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, natomiast idealny współczynnik separacji α_{N_2/CH_4}^* jest równy w tym przypadku 2,08.



Rys. 2. Zależność natężenia przepływu permeatu (F_p) od transmembranowej różnicy ciśnień (Δp)

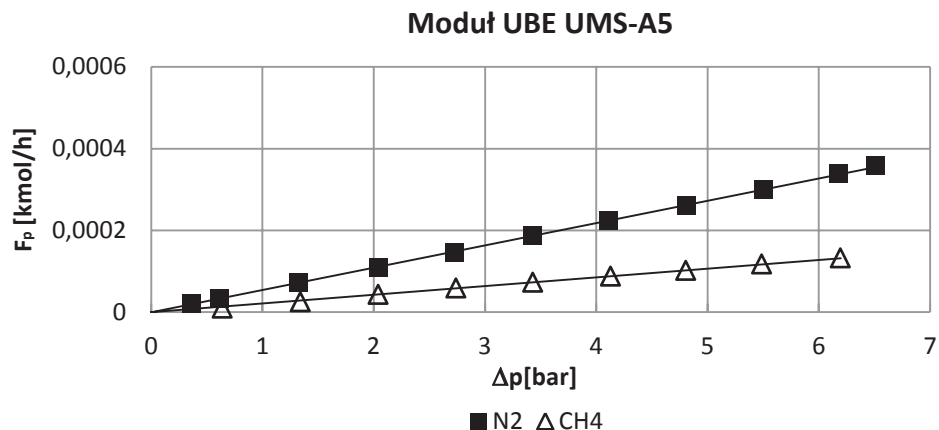
Fig. 2. Flow rate of permeate (F_p) vs. transmembrane pressure drop (Δp)



Rys. 3. Zależność natężenia przepływu permeatu (F_p) od transmembranowej różnicy ciśnień (Δp)

Fig. 3. Flow rate of permeate (F_p) vs. transmembrane pressure drop (Δp)

Wyniki badań permeacji czystych gazów w trzecim z rozważanych modułów (UBE typu UMS-A5) przedstawiono na rysunku 4. Temperatura gazu zasilającego wynosiła w tym przypadku 21,5°C. Z przedstawionej zależności wynika, że również w przypadku tego modułu lepiej permeującym gazem jest azot. Iloczynny $A \cdot Q_i$ azotu i metanu wynoszą odpowiednio $5,38 \cdot 10^{-5} \text{ kmol h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ oraz $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ kmol h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, natomiast idealny współczynnik separacji α_{N_2/CH_4}^* jest równy w tym przypadku 2,56.



Rys. 4. Zależność natężenia przepływu permeatu (F_p) od transmembranowej różnicy ciśnień (Δp)

Fig. 4. Flow rate of permeate (F_p) vs. transmembrane pressure drop (Δp)

Warstwę aktywną membrany w obydwu modułach firmy UBE stanowi modyfikowany poliimid. Jednak moduły te charakteryzują się zupełnie innymi właściwościami separacyjnymi. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że na właściwości separacyjne membrany ogromny wpływ mają nawet niewielkie zmiany parametrów procesu polimeryzacji oraz stosowanie w matrycy polimerowej dodatków o różnym składzie ilościowym i jakościowym.

Literatura przedmiotu podaje, że idealny współczynnik separacji w membranie wykonanej z poliimidu wynosi 1,5–3,2 [6-8]. Można zatem zauważyć, że otrzymane idealne współczynniki separacji są dobrze skorelowane z danymi literaturowymi.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych procesu separacji mieszaniny 0,3% obj. metanu w azocie w module membranowym CO-C05 firmy UBE. Można zauważyć, że wzrost natężenia przepływu gazu zasilającego z 0,052 kmol h⁻¹ do 0,077 kmol h⁻¹ w tym module nie powoduje istotnych zmian stężenia CH₄ w permeacie. Stężenie metanu w permeacie jest również praktycznie niezmiennie w całym przebadanym zakresie ciśnień i oscyluje ono w okolicach 0,24% obj. Natężenie przepływu gazu zasilającego wpływa natomiast na stężenie metanu w retentacie. Mniejsze natężenie przepływu gazu zasilającego prowadzi do wyższego stężenia CH₄ w retentacie. Dodatkowo wzrost ciśnienia gazu zasilającego z 1,0 bar (g) do 3,8 bar (g), dla natężenia przepływu gazu zasilającego $F_z=0,052$ kmol h⁻¹, spowodował wzrost stężenia CH₄ w retentacie od 0,32 do 0,46% obj. Podobnie dla przepływu gazu zasilającego $F_z=0,077$ kmol h⁻¹ wzrost ciśnienia gazu zasilającego z 1,7 bar (g) do 4,5 bar (g) spowodował wzrost stężenia CH₄ w retentacie od 0,34% do 0,43%. Maksymalna wydajność procesu uzyskana dla modułu CO-C05 firmy UBE wyniosła 84% przy minimalnej wartości stężenia CH₄ w produkcie (retentat) 0,32%, a przy maksymalnym uzyskanym stężeniu metanu w produkcie (0,46%) wydajność spadła do 34,1%.

Tabela 1. Właściwości rozdzielcze modułu membranowego UBE CO-C05

Table 1. Separation properties of the UBE CO-C05 membrane module

Mieszanina 99,7% N ₂ - 0,3% CH ₄							
F _Z kmol h ⁻¹	p _Z bar (g)	F _P kmol h ⁻¹	F _P /F _Z %	η %	x _{ZCH₄} % obj.	y _{PCH₄} % obj.	y _{RCH₄} % obj.
5,2·10 ⁻²	1	8,10·10 ⁻³	15,6	84,0	0,305	0,238	0,321
	2,4	2,22·10 ⁻²	43,0	62,3	0,311	0,238	0,378
	3,8	3,56·10 ⁻²	68,5	34,1	0,307	0,249	0,455
7,7·10 ⁻²	1,7	1,54·10 ⁻²	20,1	80,2	0,315	0,236	0,343
	3,1	3,10·10 ⁻²	40,2	65,8	0,315	0,235	0,372
	4,5	4,49·10 ⁻²	58,3	49,3	0,314	0,241	0,430

WNIOSKI

- Określono iloczyny powierzchni membrany i współczynników permeacji azotu i metanu (AQ_i) oraz współczynnik separacji mieszaniny metan–azot w trzech komercyjnie dostępnych modułach membranowych.
- Stwierdzono, że moduł firmy Air Products nie jest przydatny w procesie wydzielania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń, gdyż jego idealny współczynnik separacji jest bliski jedności.
- Z przeprowadzonych badań dla czystych gazów wynika, że moduły firmy UBE mogłyby zostać wykorzystane do zateżniania niskostężonej mieszaniny metan–powietrze. Idealny współczynnik separacji w module CO-C05 wynosi $\alpha_{N_2/CH_4}^* = 2$, a w module UMS-A5 – $\alpha_{N_2/CH_4}^* = 2,6$. Potwierdziły to także wstępne badania separacji mieszaniny metan–azot w module CO-C05.
- Otrzymane iloczyny współczynników permeacji czystych gazów i powierzchni membrany mogą posłużyć jako dane do weryfikacji modelu matematycznego i symulatora numerycznego procesu wydzielania metanu w membranach polimerowych.

OZNACZENIA – SYMBOLS

A	– powierzchnia membrany, m^2 membrane surface area
F	– natężenie przepływu gazu, $kmol \cdot h^{-1}$ gas flow rate
Q	– współczynnik permeacji, $kmol \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ permeability
p	– naciski, bar (g) pressure
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
α^*	– idealny współczynnik separacji ideal separation factor
η	– sprawność odzysku (wydajność procesu), % recovery
Δp	– transmembranowa różnica ciśnień, bar transmembrane pressure drop

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

i	– składnik i component i
j	– składnik j component j
P	– permeat permeate
Prod	– produkt (strumień wzbogacony w CH_4) product (stream enriched in CH_4)
R	– retentat retentate
Z	– zasilanie feed

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] 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://www.min-pan.krakow.pl/se/pelne_teksty20/k20_gatnar.pdf
- [3] 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.
- [4] Rautenbach R., 1996. *Procesy membranowe*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 13-25, 316-357.

- [5] Janusz-Cygan A., Jaschik M., Tańczyk M., Warmuziński K., Wojdyła A., Pawełczyk R., 2016, *Przem. Chem.* 95/9, 1833-1837. DOI: 10.15199/62.2016.9.35.
- [6] Baker R. W., 2000. *Membrane Technology and Applications*. McGraw-Hill, New York, 295.
- [7] Ettouney H., Majeed U., 1997. Permeability functions for pure and mixture gases in silicone rubber and polysulfone membranes: Dependence on pressure and composition. *J. Membrane Sci.*, 135, 251-261.
- [8] Li N., Fane A., Ho W., Matsuura T., 2008. *Advanced membrane Technology and Applications*. Wiley, New Jersey, 617-619.

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

THE STUDY ON THE SEPARATION OF METHANE–NITROGEN MIXTURES IN COMMERCIAL MEMBRANE MODULES

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 commercial membrane modules to VAM recovery.

Experimental investigations concerning CH₄ removal from CH₄/N₂ mixtures were performed in a laboratory membrane installation shown in Fig. 1. Experimental tests were carried out in three hollow-fibre commercial modules (Air Products module PRISM PA1020 – wherein the active layer is made of polysulfone, and in two UBE modules (CO-C05 and UMS-A5), in which a modified polyimide is an active layer). Extensive experimental studies on the permeation of pure gases (CH₄, N₂) as well as a study on the separation of a binary gas mixture containing 0.3 vol.% CH₄ in N₂ were done. The results are presented in Fig. 2-4. It is found that in the case of the Air Products module the permeability of methane is slightly higher and the ideal separation factor (N₂/CH₄) is equal to 0.94. It may be concluded that this module is not useful in the process of VAM recovery. On the other hand, in the case of the two UBE modules it is found that the better permeating component is nitrogen, and the ideal separation factor (N₂/CH₄) equals 2 for the module CO-C05 and 2.6 for UMS-A5. The results concerning the separation of a binary gas mixture are presented in Table 1. An important conclusion is that the UBE modules could be used in the enrichment of low-concentrated mixtures of methane–nitrogen.

The experimental data presented will form the basis for the formulation and verification of a mathematical model of the membrane process concerning the removal of dilute impurities (especially methane) from air.

Received: 04.10.2016 r.

Accepted: 18.11.2016 r.