

Beata STASIŃSKA*

Ograniczenie emisji metanu z kopalń węglowych poprzez katalityczne oczyszczanie powietrza wentylacyjnego

STRESZCZENIE. Praca proponuje katalityczne utlenianie metanu jako rozwiązanie problemu emisji metanu, gdy jego stężenie uniemożliwia spalanie płomieniowe. Wskazuje źródła emisji metanu takie jak kopalnie węgla, które powiększają efekt cieplarniany przez ciągłą emisję metanu w niewielkich stężeniach. Użycie katalitycznego utleniania metanu pozwoli na jego utlenienie przy stężeniach uniemożliwiających zapłon i zależnie od rozwiązania technologicznego może być sposobem przyjaznego środowisku pozyskiwania energii elektrycznej i ciepłej lub tylko metodą utylizacji metanu.

SŁOWA KLUCZOWE: katalityczne utlenianie metanu, spalanie płomieniowe metanu, katalizatory palladowe, wykorzystanie metanu

Metan i dwutlenek węgla to dwa gazy cieplarniane, które stanowią w Polsce 93% sumarycznej emisji gazów cieplarnianych wyrażonej w ekwiwalencie CO₂ (Ministerstwo Środowiska „Strategie redukcji...”). Źródła emisji tych gazów podane przez Krajowe Centrum Inwentaryzacji Emisji (Ochrona Środowiska 2007) pokazuje tabela 1. Niektóre spośród wymienionych tam źródeł emisji metanu jak fermentacja jelitowa zwierząt hodowlanych czy emisja z „odchodów zwierzęcych” stosowanych choćby do nawożenia gleby, są trudne

* Dr — Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Zakład Technologii Chemicznej; stasinska@poczta.umcs.lublin.pl

TABELA 1. Całkowita emisja* gazów cieplarnianych (dwutlenku węgla i metanu)

TABLE 1. Total emission warming gases (carbon dioxide and methane)

Źródło	Emisja dwutlenku węgla [tony]	Emisja metanu [tony]
Ogółem	294 402,9	1 824,3
Energia łącznie	309 954,7	720,8
Spalanie paliw:	309 720,1	15,2
w tym: przemysł energetyczny	180 614,6	2,5
przemysł wytwórczy i budownictwo	37 258,5	2,0
transport	35 390,2	5,3
Emisja lotna z paliw	234,5	705,6
Procesy przemysłowe	15 431,3	14,8
Produkty mineralne	7 513,6	-
Przemysł chemiczny	3 805,8	12,6
Produkcja metali	3 157,6	2,2
Inne procesy przemysłowe	954,3	-
Użytkowanie rozpuszczalników i innych produktów	581,8	-
Rolnictwo	-	597,8
Fermentacja jelitowa	-	426,1
Odchody zwierzęce	-	170,5
Gleby rolne	-	-
Spalanie odpadów rolnych	-	1,2
Zmiany użytkowania gruntów i leśnictwo	-32 107,8	0,1
Odpady	543,0	490,7
Składowanie odpadów stałych	-	322,5
Gospodarka ściekami	-	168,3
Spalanie odpadów (komunalnych)	543,0	-

* Krajowe Centrum Inwentaryzacji Emisji zatwierdzone przez Ministerstwo Środowiska i zgłoszone do Sekretariatu United Nations Framework Classification for Energy and Mineral Resources w dn. 10.04.2007 r.

zarówno do rzetelnego oszacowania jak i ograniczenia. Wśród wymienianych źródeł są jednak też i takie, jak biogaz z oczyszczalni ścieków czy wysypisk śmieci oraz metan towarzyszący pokładom węgla. Zdziwienie budzą szczególnie te dwa ostatnie przypadki, gdyż wciąż w niewielkim stopniu znajdują gospodarze wykorzystanie do produkcji energii i wzbogacają atmosferę w metan.

Spalanie płomieniowe metanu jest znacznie bardziej przyjaznym dla środowiska sposobem pozyskania energii niż spalanie innych kopaliny. Mieszaniny bogate w metan można spalać w tych samych urządzeniach pozyskując energię zarówno z biogazu czy gazu ziemnego. Jednak energię pozyskaną z biogazu można sprzedać obecnie za cenę około trzy razy wyższą od energii z węgla, co nie wynika z kosztów pozyskania tej energii. Taka cena ma być zachętą do inwestowania w odnawialne źródła energii. Sytuacja jest podyktowana zobowiązaniami, jakie przyjął nasz kraj wobec Unii, tj. do 2010 roku zobowiązaliśmy się 7% energii pozyskiwać z odnawialnych źródeł energii i wciąż jeszcze nam daleko by je wypełnić.

Jedynym jak dotąd instrumentem ograniczenia emisji metanu są wprowadzone w Polsce w 1993 r. opłaty za jego emisję, nakładane na podmioty gospodarcze. Bardzo niskie stawki tych opłat, około 24 gr za tonę metanu (jak i dwutlenku węgla) nie stanowią jednak wystarczającej zachęty do podejmowania inwestycji prowadzących do redukcji emisji (Karczun, Kassenberg, Sobolewski 2003). Trudno w pełni uznać te opłaty za element aktywnej polityki klimatycznej, niemniej jednak wprowadza to obowiązek monitorowania emisji gazów cieplarnianych przez przedsiębiorstwa. Wprawdzie poziom opłat środowiskowych nie jest wysoki, jednak uniknięcie opłat może wpłynąć korzystnie na efekt ekonomiczny przedsięwzięć inwestycyjnych. Dlatego też w roku 2008 w projekcie rozporządzenia w sprawie opłat za korzystanie ze środowiska, zaproponowano 21-krotnie podwyższenie stawek opłat za emisję metanu tj. z 0,24 zł/Mg do 4,83 zł/Mg. Po protestach Górniczej Izby Przemysłowo-Handlowej, której zdaniem tak drastyczne podwyższenie opłat nie znajduje uzasadnienia i zagraża kopalniom, zmian zaniechano. Jednakowa opłata za emisje metanu i dwutlenku węgla nie zmienia jednak faktu, iż metan jest gazem cieplarnianym skuteczniejszym niż dwutlenek węgla, co oznacza, że zmniejszenie emisji metanu o 1 tonę ma taki sam efekt, jak uniknięcie emisji 21 ton dwutlenku węgla (Ministerstwo Środowiska 2003 „Strategie redukcji...”). Efektywne zmniejszenie emisji, jeśli utlenimy metan do dwutlenku węgla zamiast uwalniać go do atmosfery, w przeliczeniu na dwutlenek węgla wynosi 18,25 t CO₂/t CH₄. Ograniczenie emisji metanu może być sposobem poprawy bilansu gazów cieplarnianych.

W Polsce gazy kopalniane nie są traktowane wprost jako odnawialne źródło energii, co znacznie obniża atrakcyjność ich energetycznego wykorzystania (Badyda 2008). Wielokrotne próby wpisania gazów kopalnianych czy powietrza wentylacyjnego kopalń na listę odnawialnych źródeł energii zgłaszane w Sejmie, jak dotąd odrzucano jako niezgodne z prawem unijnym.

W przepisach niemieckich od 2000 roku, energia z metanu kopalnianego traktowana jest jak energia ze źródeł odnawialnych – że stała gwarantowana dopłata do produkowanej energii elektrycznej (Badyda 2008), co w Europie jest stawiane za przykład właściwego podejścia do problemu.

Zdaniem Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (EPA) Polska zajmuje szóste miejsce na światowej liście emisji metanu pochodzącego z procesów wydobycia węgla (Assessment of the Worldwide Market... 2003). Emisja metanu z polskich kopalń (Zagrożenie metanowe, WGU 2007) (tab. 2) w porównaniu ze zużyciem krajowym gazu ziemnego to nieco poniżej 10% zużycia gazu wysokomentanowego, ale równocześnie w granicach 25% podaży gazu ziemnego ze źródeł krajowych (Badyda 2008). Tak wysoka emisja metanu w Polsce jest wynikiem braku konsekwencji w prawie krajowym, dotyczącym ochrony przed nadmierną emisją gazu kopalnianego oraz braku zastosowania technologii innych niż spalanie płomieniowe, pozwalających zagospodarować metan, gdy jego zawartość w gazach stanowi poniżej 50%.

W ostatnim dziesięcioleciu ilość wyemitowanego metanu, towarzyszącego pokładom węgla wzrosła, mimo spadku wydobycia węgla z 136 mln Mg (1996 r.) do 97,4 mln Mg (2006 r.) i zmniejszenia liczby pracujących kopalń z 63 do 33 (Zagrożenie metanowe, WGU 2007).

TABELA 2. Metanowość całkowita polskich kopalń węglowych ("Zagrożenie metanowe")

TABELA 2. Total flow of methane from Polish coal mines

Skład gazów kopalnianych	Kopalnia zamknięta	Kopalnia pracująca
CH ₄	40–80% obj.	45% obj.
CnH ^m	<50 ppm	0,5% obj.
CO ₂	8–15% obj.	2,5% obj.
O ₂	-	10% obj.
N ₂	-	-

Zagospodarowanie gazu kopalnianego w czynnych, ale i wyłączonych z pracy kopalniach węgla jest koniecznością wynikającą ze względów bezpieczeństwa pracy załogi, bezpieczeństwa sąsiedztwa kopalni oraz ochrony środowiska. Metan towarzyszący kopalnikom przed rozpoczęciem prac górniczych jest w procesie odgazowania górotworu odprowadzany na powierzchnię ziemi za pomocą instalacji odmetanowania, jest to tzw. proces odmetanowania. Wydzielanie gazu z węgla następuje nie tylko w procesie jego wydobywania, ale także później: w trakcie przeróbki, transportu czy składowania, jak również po zamknięciu kopalni (tab. 3). Zawartość metanu w gazach kopalnianych zależy od sposobu jego wydobywania (Skorek, Kalina, Bakhaus, Mroz 2004). Odmetanowanie w kopalniach węgla prowadzi się nie tyle z przyczyn ekonomicznych, lecz bardziej jako warunek konieczny dla prowadzenia eksploatacji węgla.

TABELA 3. Przykładowy skład gazów kopalnianych węglowych czynnych i zlikwidowanych kopalń węglowych (Skorek, Kalina, Backhaus, Mroz 2004)

TABLE 3. The average composition of mine gases from operating and liquidated coal mines

Skład gazów kopalnianych	Kopalnia zamknięta	Kopalnia pracująca
CH ₄	40–80% obj.	45% obj.
C _n H ^m	<50 ppm	0,5% obj.
CO ₂	8–15% obj.	2,5% obj.
O ₂	-	10% obj.
N ₂	-	-

W polskich kopalniach węgla kamiennego od wielu lat następuje stopniowy rozwój odmetanowania podziemnego i gospodarczego wykorzystania ujętego metanu w instalacjach ciepłowniczo-energetycznych, gdy jego zawartość stanowi powyżej 45% (Badyda 2008; Nawrat, Szlązak, Jakubow 2001). W Polsce gaz niskometanowy jest wykorzystywany jako paliwo w wielu instalacjach energetycznych np. w Jastrzębskiej Spółce Węglowej SA, jednakże globalny wskaźnik gospodarczego wykorzystania metanu ujętego

odmetanowaniem z pokładów węgla polskich kopalń jest niski i wynosi tylko 53% (Nawrat, Szlązak, Jakubow 2001; Nawrat 2006).

Problem zagospodarowania i emisji metanu związany jest jednak ściśle z metanowością eksploatowanych pokładów i w każdej kopalni jest nieco inny. Sposoby zagospodarowania gazów kopalnianych bogatych w metan pochodzących z odmetanowania kopalń opisano w pracach: (Badyda 2008; Skorek, Kalina, Bakhaus, Mroz 2004; Nawrat, Szlązak, Jakubow 2001).

Zarówno w polskim, jak i w światowym górnictwie największym problemem jest utylizacja i gospodarcze wykorzystanie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń, gdzie ze względów bezpieczeństwa jego stężenie w powietrzu jest mniejsze ($\sim 0,7\%$) niż wynika to z dolnej granicy wybuchowości mieszaniny powietrzno-metanowej (Nawrat 2006). Metan nie ma smaku ani zapachu i już niewielka jego ilość wystarczy, żeby doszło do tragedii. Tworzy z powietrzem mieszaninę wybuchową przy zawartości 5–15% obj., która ulega samozapłonowi pod wpływem iskry elektrycznej lub temperatury $\geq 537^\circ\text{C}$. Jak pokazano w tabeli 2 i danych Państwowego Instytutu Geologicznego (Informator PIG 2004), Wyższego Urzędu Górniczego (Zagrożenie metanowe WGU 2007), 70% metanu towarzyszącego pokładom węgla jest emitowana bez zagospodarowania.

Metan emitowany w kopalni może jednak stać się atrakcyjny ekonomicznie ze względu na uzyskiwany efekt środowiskowy (ograniczenie emisji metanu, uwolnienie dodatkowych limitów emisji dwutlenku węgla), niski koszt jego pozyskania (jako ubocznego bądź wręcz odpadowego produktu wydobycia węgla kamiennego) oraz efekty gospodarki skrojonej.

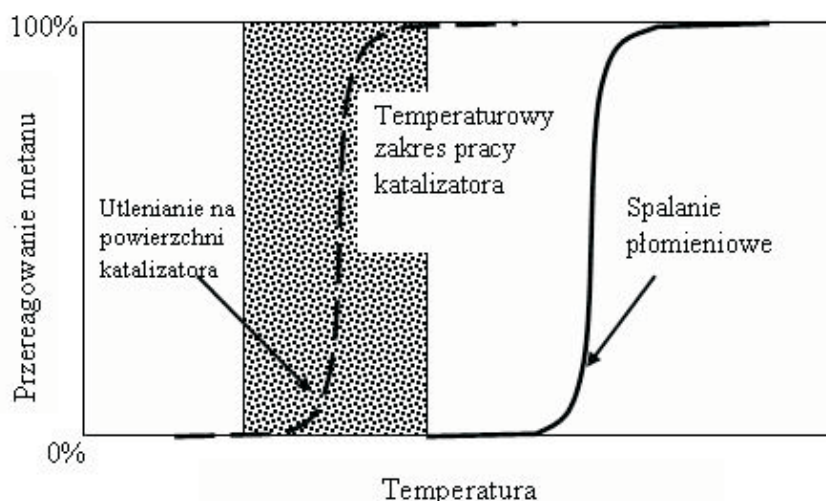
Nad technologiami wykorzystywania metanu przy mniejszych jego stężeniach, pracują firmy *MEGTEC Systems* (De Pere, Wisconsin, USA), *Canadian Mineral and Technologies (CANTEM)*, *Exploration CSIRO & Mining oraz Energy Developments Limited* (Australia). Jak dotąd największe doświadczenia praktyczne w zagospodarowaniu metanu z wentylacji, posiada tylko Australia. Opracowywane technologie i urządzenia, możliwe do półtechnicznego i przemysłowego wykorzystania metanu z powietrza wentylacyjnego to: cieplny przepływowy reaktor rewersyjny, katalityczny przepływowy reaktor rewersyjny, adsorpcyjne koncentratory metanu, turbiny gazowe, turbiny z katalitycznym spalaniem, mikro-turbiny z katalitycznym spalaniem (Nawrat 2006; Stasińska, Machocki 2007). Wiele tych rozwiązań opiera się na użyciu katalizatora dla przeprowadzenia procesu utleniania metanu.

W Polsce od wielu lat prowadzi się już badania podstawowe katalizatorów katalitycznego utleniania (Stasińska 2007). Proces ten znany jest od końca XX wieku jako metoda bezemisyjnego pozyskiwania energii z gazu ziemnego. Zastosowanie katalizatora pozwala obniżyć temperaturę utleniania, zastąpić spalanie płomieniowe bezpłomieniowym, utlenić metan zawarty w mieszaninie z powietrzem w niewielkich stężeniach, nawet poniżej 5%, a tym samym stworzyć warunki procesu uniemożliwiające powstawanie termicznych tlenków azotu. Katalityczne utlenianie metanu może być sposobem utylizacji i zagospodarowania gazów ubogich w metan, które można wykorzystać jako źródło energii przyjazne środowisku, przyczyniając się np. do pełniejszego zagospodarowania metanu w kopalniach.

Możliwość utylizacji ubogich w metan mieszanin, jakim jest powietrze wentylacyjne kopalń zależy od rozwiązania technologicznego, zastosowanego katalizatora i stężenia

metanu w mieszaninie z powietrzem (Assessment of the Worldwide Market... 2003; Nawrat 2006; Nawrat, Gantnar 2008).

Proces utleniania metanu w obecności katalizatora przebiega w temperaturach niższych niż utlenianie płomieniowe, ale wymaga ogrzania katalizatora i gazów do temperatur odpowiadających zakresowi pracy katalizatora. Temperaturowy zakres pracy katalizatora jest cechą charakterystyczną dla układu katalitycznego i obejmuje temperatury pozwalające na rozpoczęcie utleniania oraz całkowite utlenienie metanu do dwutlenku węgla (rys. 1). Całkowite utlenienie nastąpi po osiągnięciu przez układ katalityczny i utleniane gazy temperatury, wymaganej do całkowitego utlenienia metanu. Utlenianie metanu jest reakcją egzotermiczną i gazy reakcyjne oraz katalizator, po zapoczątkowaniu reakcji, będą ogrzewane ciepłem wydzielanym podczas reakcji.



Rys. 1. Temperatury katalitycznego i płomieniowego utleniania metanu (Stasińska 2009)

Fig. 1. Temperatures of catalytic and flame oxidation of methane

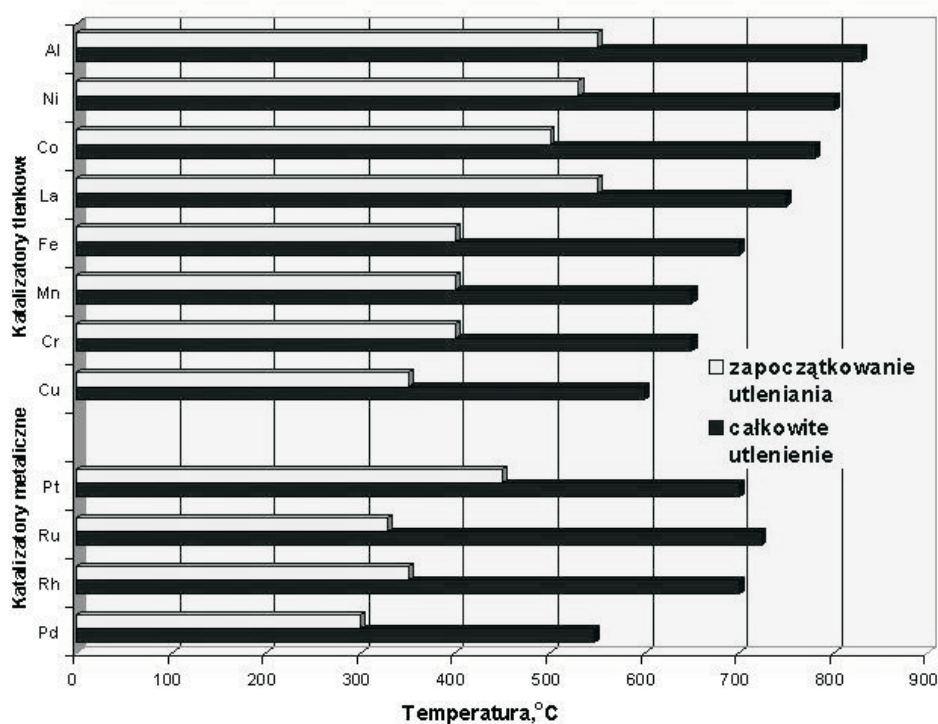
Jeśli efekt energetyczny strefy utylizacji, wynikający z równowagi ogrzania układu ciepłem reakcji utleniania metanu i ochładzania przez dopływ zimniejszych świeżych gazów, zapewni utrzymanie w układzie zakresu temperatury pracy katalizatora, proces utleniania metanu będzie przebiegać bez konieczności dostarczania energii z zewnątrz.

W przypadku, gdy strefa utylizacji nie zapewni ogrzania katalizatora i świeżych chłodnych gazów do temperatury pracy katalizatora, aby proces utleniania metanu był kontynuowany niezbędne jest dostarczanie energii do układu utylizacji gazów. Podgrzewanie dużych ilości powietrza wentylacyjnego do temperatury pracy katalizatora wydaje się być kosztownym rozwiązaniem, posiadającym jedynie walory ekologiczne.

Jeśli natomiast efekt energetyczny katalitycznego utleniania metanu zapewni znaczne ogrzanie utylizowanych gazów, gorące gazy reakcyjne mogą być wykorzystane do wytwarzania energii elektrycznej i cieplnej. Proces utleniania może być zapoczątkowany na niskotemperaturowych układach, a następnie kontynuowany na katalizatorach wysokotem-

peraturowych – układach bardzo aktywnych, pracujących w różnych temperaturach. Taki przypadek dopalania metanu z powietrza wentylacyjnego jest możliwy, gdy gazy wentylacyjne zostaną wzbogacone w dodatkowe ilości metanu ujętego np. podczas odmetanowania kopalń (Stasińska 2007).

Prowadzone od wielu lat badania pozwoliły na znalezienie aktywnych układów tlenkowych i metalicznych w reakcji utleniania metanu (Stasińska, Machocki 2007; Machocki 2001; Machocki 2005; Machocki 2006; Stasińska 2008; Stasińska, Napieraj 2009). Dla utylizacji gazów zawierających niewielkie stężenia metanu ekonomicznie uzasadnione wydaje się zastosowanie układów katalitycznych niskotemperaturowego utleniania. Porównanie temperatur zapoczątkowania i całkowitego utleniania metanu dla układów, gdzie fazą aktywną są tlenki metali (stabilizowane na nośniku Al_2O_3) lub metale (na nośniku Al_2O_3) przedstawia rysunek 2.



Rys. 2. Porównanie temperatur zapoczątkowania i całkowitego utleniania metanu na układach tlenkowych i metalicznych w mieszaninie $2\% CH_4 + 20\% O_2 + 78\% N_2$ (Stasińska 2009)

Fig. 2. The comparison of temperatures of starting point and the total oxidation of methane for oxide and metal catalytic systems in the mixture of $2\%CH_4 + 20\%O_2 + 78\%N_2$

Zastosowany układ katalityczny może składać się z kilku warstw aktywnych w różnych temperaturach. Dla zapoczątkowania utleniania najbardziej odpowiednie są nośnikowe katalizatory palladowe typu Pd-PdO/nośnik (Stasińska, Machocki 2007; Stasińska, Napieraj 2009). Takie katalizatory wykazują wysoką aktywność już przy niewielkiej zawartości

palladu, mniejszej niż 1% wag. Ich aktywność rośnie ze wzrostem stopnia dyspersji fazy aktywnej, jej oddziaływaniem z nośnikiem i wynikającą z tych oddziaływań zdolnością wymiany tlenu z fazą gazową (Stasińska, Machocki 2007; Machocki 2001; Machocki 2005; Machocki 2006; Stasińska 2008). W procesie utleniania aktywny jest zarówno pallad metaliczny jak i jego tlenek. Katalizatory palladowe pozwalają na rozpoczęcie utleniania metanu w temperaturach niższych niż 300°C i uzyskanie całkowitego utlenienia metanu w temperaturze 550°C.

Problem zagospodarowania metanu z powietrza wentylacyjnego w Polsce jest ważnym problemem ekologicznym. Proponowane w niniejszej pracy katalityczne utlenianie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń pozwoli na utlenienie metanu przy niewielkich zawartościach, jakie znajdują się w powietrzu wentylacyjnym kopalń, a także na wyeliminowanie emisji CO i tlenków azotu, nieuniknionej w przypadku spalania płomieniowego.

Czynnikiem pobudzającym rozwój technologii utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń i ich zastosowanie do pozyskiwania energii może być wprowadzenie handlu emisją dwutlenku węgla i właściwie motywujących opłat za emisję metanu.

Każdy kraj, który podpisał Protokół z Kioto, zobowiązał się do ograniczenia emisji gazów cieplarnianych. Przy realizacji projektów zmniejszających emisję takich gazów inwestor otrzymuje tzw. jednostki redukcji emisji, równoznaczne z uprawnieniami do emisji CO₂ (Napieraj 2006). Może je sprzedać tym, których uprawnienia emisyjne są niewystarczające. Kraj kupujący jednostki zalicza je jako własną redukcję emisji. Pozyskane w ten sposób uprawnienia emisyjne są tańsze od tych, które otrzymują w ramach swoich przydziałów bezpośredni emitenci CO₂, około 4–8 euro za tonę, wobec 22–25 euro za tonę uprawnień do emisji CO₂ w zwykłym handlu emisjami (Ekoportal.eu 2008). Metan z kopalni przeliczany jest na dwutlenek węgla, w następującym przeliczniku: 1 tona metanu to równoważnik 21 ton dwutlenku węgla.

Możliwość zagospodarowania metanu z powietrza wentylacyjnego wpłynie na koszty wentylacji, nie tylko w wyniku uniknięcia opłat za emisję metanu, ale również poprzez uzyskanie dodatkowych jednostek redukcji emisji, równoznacznych z uprawnieniami do emisji CO₂, które kopalnia może sprzedać na rynku wtórnym. W roku 2007 Jastrzębska Spółka Węglowa zyskała 1mln zł sprzedając limit dwutlenku węgla uzyskany w wyniku ograniczenia emisji metanu z odmetanowania kopalń i zagospodarowania go poprzez spalanie płomieniowe (Ekoportal.eu 2008). W marcu 2008 r. w Głównym Instytucie Górnictwa (GIG) w Katowicach przedstawiciele japońskiego koncernu energetycznego i JSW podpisali obowiązującą do 2012 roku umowę sprzedaży uprawnień do emisji dwutlenku węgla. To pierwszy w górnictwie i 10. w Polsce projekt oparty na tzw. Wspólnym Wdrożeniu, przewidzianym przez Protokół z Kioto. Wspólne Wdrożenie (*Joint Implementation*) to jeden z mechanizmów służących ograniczeniu emisji szkodzących klimatowi gazów cieplarnianych.

Tak więc proponowane katalityczne utlenianie metanu z powietrza wentylacyjnego jest nie tylko sposobem ograniczenia emisji metanu, ale również uwolnienia dodatkowych jednostek emisji dwutlenku węgla. Utlenienie metanu uwalnianego z kopalń do atmosfery jest równoznaczne uwolnieniu nawet 10% dodatkowych emisji dwutlenku węgla.

Wychodząc naprzeciw tym problemom powstało w kraju naukowe konsorcjum, utworzone przez Akademię Górniczo-Hutniczą, Politechnikę Wrocławską i Uniwersytet Marii

Curie-Skłodowskiej w Lublinie: *Konsorcjum Utylizacji Metanu z Pokładów Węgla Podziemnych Kopalń*, które rozpoczęło prace nad katalitycznym utlenianiem metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń w ramach projektu „Proekologiczna technologia utylizacji metanu z kopalń” WND-POIG.01.03.01-00-072/08.

Praca finansowana z funduszy europejskich w ramach Pogramu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, Oś priorytetowa: 1. Badania i rozwój nowoczesnych technologii, Działanie: 1.3. Wsparcie projektów B+R na rzecz przedsiębiorców realizowanych przez jednostki naukowe, Poddziałanie: 1.3.1. Projekty rozwojowe.

Literatura

- [1] BADYDA K., 2008 – Możliwości zagospodarowania gazu kopalnianego w Polsce dla celów energetycznych. *Energetyka*, 6, 416–423.
- [2] KARACZUN Z.M., KASSENBERG A., SOBOLEWSKI M., 2003 – Polityka ochrony klimatu w Europie Środkowej i Wschodniej raport krajowy – Polska.
http://www.ine-isd.org.pl/rozne/REC_raport_klimatyczny.pdf.
- [3] MACHOCKI A., DENIS A., STASIŃSKA B., GAC W., 2001 – Metal and oxide catalysts for methane combustion. *Polish Journal of Environmental Studies*, 10, Supl. II, 72–76.
- [4] MACHOCKI A., STASIŃSKA B., GAC W., 2005 – Alumina supported palladium catalysts with varied metal dispersion for complete oxidation of methane. *Catalytic Combustion*, P. Forzatti, G. Groppi, P. Ciambelli, D. Sannino (Eds.), Polipress, Milano, vol. 2, 155–160.
- [5] MACHOCKI A., STASIŃSKA B., GAC W., 2006 – Why does the activity of Pd/Al₂O₃ catalysts depend on the dispersion of palladium phase? *Polish Journal of Chemical Technology*, 8, 93–96.
- [6] Ministerstwo Środowiska, 2003 – Strategie redukcji emisji gazów cieplarnianych w Polsce do roku 2020, http://environet.eu/pub/pubpol/gazow_2020.pdf
- [7] NAPIERAJ S., NAPIERAJ A., SUKIENNIK M., 2006 – Handel emisjami – możliwości wykorzystania dla polskich kopalń węgla kamiennego. VI PhD Students Scientific Conference: Szklarska Poręba, 23–25 marca, Oficyna Wydawnicza PW (Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej nr 115, Konferencje), 457–470.
- [8] NAWRAT S., 2006 – Możliwości wykorzystania metanu z powietrza wentylacyjnego podziemnych kopalń węgla. *Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie*, No 5, 16–20.
- [9] NAWRAT S., GANTNAR K., 2008 – Ocena stanu i możliwości utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego podziemnych kopalń węgla kamiennego. *Polityka Energetyczna* t. 11, z. 2, 69–84.
- [10] NAWRAT S., SZŁĄZAK N., JAKUBOW A., 2001 – Klimatyzacja centralna w KWK Pniówek Jastrzębskiej Spółki Węglowej S.A. – pierwsza w Polsce. *Proceedings of the 7th International Mine Ventilation Congress*, June, 17–22.
- [11] Ochrona Środowiska 2007 – Informacje i opracowania statystyczne. Warszawa 2007, Publikacja dostępna na płycie CD oraz w Internecie – www.stat.gov.pl
- [12] Państwowy Instytut Geologiczny, 2004, Informator No 8.
- [13] SKOREK J., KALINA J., BACKHAUS C., MROZ A., 2004 – Możliwości wykorzystania metanu z pokładów węgla w niemieckich i polskich kopalniach. Materiały międzynarodowej konferencji

Energie odnawialne w Niemczech i w Polsce, Łódź.

<http://www.itc.polsl.pl/kalina/publikacje/25.pdf>

- [14] STASIŃSKA B., MACHOCKI A., ANTONIAK K., ROTKO M., FIGUEIREDO J.L., GONÇALVES F., 2008 – Catal. Today, 137, 329–330.
- [15] STASIŃSKA B., MACHOCKI A., 2007 – Catalysts for the utilization of methane from the coal mine ventilation air. Polish Journal of Chemical Technology, 9, 3, 29–39.
- [16] STASIŃSKA B., MACHOCKI A., 2006 – Influence of carbon dioxide on catalytic combustion of methane derived from domestic waste disposals and underground coal mine ventilation air. The 1th International Seminar on Application of Catalysis in Environmental Protection (11th International Seminar on Catalytic DeNOx), Lublin, 31.08.–2.09, 62–66.
- [17] STASIŃSKA B., NAPIERAJ S., 2009 – Zagospodarowanie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń węglowych. Przemysł Chemiczny nr 11, 1121–1124.
- [18] Assessment of the Worldwide Market Potential for Oxidizing Coal Mine Ventilation Air Methane, United States Environmental Protection Agency EPA 430-R-03-002, July 2003, http://www.epa.gov/coalbed/pdf/ventilation_air_methane.pdf.
- [19] Zagrożenie metanowe. Wyższy Urząd Górniczy, 2007, Katowice.
- [20] Ekoportal.eu 2008 – JSW zarobi na sprzedaży uprawnień do emisji CO₂.
- [21] http://www.ekoportal.eu/Ziemia/JSW_zarobi_na_sprzedazy_uprawnien_do_emisji_CO2.html

Beata STASIŃSKA

The reduction of coal mines methane emissions using catalytic treatment of ventilation air

Abstract

Ventilation air is a difficult source of methane to use as an energy carrier, as air volume is large, methane is very diluted as well as variable in its concentration (0.1–1.0 vol.%) and flow rate. The paper indicates the coal mines as a source of the permanent emission of low-concentrated methane, which have increased the greenhouse effect. This paper proposes the catalytic oxidation of methane as the solution for the problem of methane utilization when its concentration in air is insufficient for flame combustion. The studies conducted for many years have enabled to find the active oxide and metallic catalytic systems for the reaction of methane oxidation. For the utilization of gases with low-concentrated methane it seems to be economically well-justified to use of the low-temperature catalysts, especially palladium catalysts. Depending on technological solutions it can be considered as a method for methane utilization or as an environmentally friendly way for generation of electric and thermal energy.

KEY WORDS: methane catalytic oxidation, flameless methane combustion, oxide catalyst, palladium catalysts , methane utilization