



Review Paper / Derleme Makalesi
MITIGATION AND UTILIZATION TECHNOLOGIES OF LOW
CONCENTRATION METHANE IN MINE VENTILATION AIR

İzzet KARAKURT*, Gökhan AYDIN, Kerim AYDINER

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, TRABZON

Received/Geliş: 24.11.2009 Revised/Düzeltilme: 16.03.2010 Accepted/Kabul: 23.03.2010

ABSTRACT

Methane released from coal mines is an effective greenhouse gas in addition to its flammability even at lower concentrations (5-15%). Drainage of the methane being available at coal seam/seams is possible by using conventional methods prior to, during and after the mining. Drained methane may be utilized for various purposes depending on its concentration. Low amount of methane that can't be produced by drainage methods, is released into atmosphere from mine exhaust as diluted by mine ventilation. The methane released into atmosphere via mine exhaust, constitutes globally approximately 60-70% of the methane emissions from underground coal mining although it has low concentrations. In recent years, attempts enabling the utilization of low concentration methane released into atmosphere have gradually increased. These studies focused on the oxidation of the methane are based on the use of the captured ventilation air as the principle or auxiliary fuel. CO₂ and heat released from the oxidation of methane, can also be utilized to produce energy, if meets the demands. In this study, an assessment of mitigation and utilization technologies of low concentration methane released into atmosphere from mine exhaust is presented. Additionally, a comparison of the technologies is given from various aspects and some applications are mentioned.

Keywords: Methane, greenhouse gases, coal mine methane, mine ventilation.

OCAK HAVASINDAKİ DÜŞÜK KONSANTRASYONLU METANIN AZALTIM VE KULLANIM TEKNOLOJİLERİ

ÖZET

Kömür madenlerinden açığa çıkan metan, düşük konsantrasyonlarda bile (%5-15) patlayıcı olmasının yanı sıra etkili bir sera gazıdır. Geleneksel yöntemler kullanılarak damar(lar)da mevcut metanın, üretim öncesinde, üretim sırasında ve sonrasında drenajı mümkündür. Drenajı yapılan metan, konsantrasyonuna bağlı olarak farklı amaçlar için kullanılabilir. Drenaj yöntemleri ile üretilmeyen düşük miktarlardaki metan, ocak havası ile seyreltilerek hava çıkış kuyusundan atmosfere salınır. Atmosfere bırakılan metan, düşük konsantrasyona sahip olmasına rağmen küresel anlamda yeraltı kömür madenlerinden açığa çıkan toplam metan emisyonunun yaklaşık % 60-70'ini oluşturur. Günümüzde, atmosfere salınan düşük konsantrasyonlu metanın kullanılabilirliğine yönelik arayışlar giderek artmaktadır. Metanın oksidasyonu üzerinde odaklanan bu çalışmalar, ağırlıklı olarak atmosfere salınan ocak havasının yardımcı veya ana yakıt olarak kullanımını temel alır. Metanın oksidasyonu ile açığa çıkan CO₂ ve ısı gereksinimleri karşılama durumunda enerji üretiminde de kullanılabilir. Bu çalışmada, yeraltı kömür madenlerinde havalandırma çıkış kuyusundan atmosfere salınan düşük konsantrasyonlardaki metanın, azaltım ve kullanım teknolojileri hakkında bir değerlendirme sunulmuştur. Ek olarak, bu azaltım ve kullanım teknolojilerinin değişik açılardan kıyaslamaları yapılmış ve bazı yöntemlere ait uygulamalardan bahsedilmiştir.

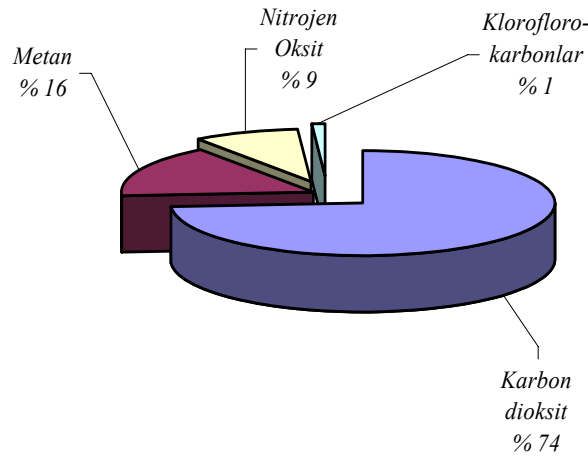
Anahtar Sözcükler: Metan, sera gazları, kömür kaynaklı metan, maden havalandırma.

*Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: karakurt@ktu.edu.tr, tel: (462) 377 40 86

1. GİRİŞ

Küresel ısınmaya yol açan sera gazları esas olarak, fosil yakıtların yakılması (enerji ve çevrim), sanayi, ulaştırma, arazi ve katı atık yönetimi, enerji ilişkili ve enerji dışı tarımsal faaliyetlerden (anı yakma, çeltik üretimi, hayvancılık ve gübreleme gibi) kaynaklanır. İnsanların faaliyetleri sonucunda oluşan sera gazlarının atmosferde birikmesiyle, dünyadan yansıyan güneş ışınlarının uzay boşluğuna verilmesi yerine, tekrar dünyaya dönmesi yeryüzü sıcaklığını giderek arttırmaktadır. Küresel sıcaklıklardaki artışlara bağlı olarak da hidrolojik döngünün değişmesi, kara ve deniz buzullarının erimesi, kar ve buz örtüsünün alansal daralması, deniz seviyesinin yükselmesi, iklim kuşaklarının yer değiştirmesi ve yüksek sıcaklıklara bağlı salgın hastalıkların ve zararlıların artması gibi dünya ölçeğinde sosyo-ekonomik sektörleri, ekolojik sistemleri ve insan yaşamını doğrudan etkileyecek önemli değişikliklerin oluşması beklenmektedir [1,2]

En önemli antropojenik (insan kaynaklı) sera gazları karbondioksit, metan, azot oksitler (nitrojen oksitler) ve kloroflorokarbonlardır. Şekil 1, sera gazlarının küresel ısınma üzerindeki etkisini göstermektedir. Küresel ölçekte sera gazları incelendiğinde karbondioksit % 74'lik oranla ilk sırayı almaktadır. Karbondioksiti sırasıyla metan, nitrojen oksit ve yüksek küresel ısınma potansiyeline sahip gazlar takip etmektedir.



Şekil 1. Antropojenik sera gazı emisyonları [3,4]

Küresel ısınmaya etki olarak karbondioksitten sonra gelmesine rağmen, metanın küresel ısınma potansiyeli karbondioksitin 21 katıdır [5]. Küresel ısınma potansiyeli, eş değer miktardaki gazların küresel ısınma üzerindeki etkisinin aynı miktardaki karbondioksite oranıdır [6]. Çizelge 1'de karbondioksit dışındaki sera gazlarının yıllara göre açığa çıkan miktarları verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği gibi atmosfere salınan metan miktarları yıllara göre doğrusal olarak artmaktadır ve bu artışın gelecekte de sürmesi beklenmektedir. Metanın yıllık artış oranları da diğer gazlara kıyasla daha yüksektir.

Çizelge 1. 1990–2005 yılları arasında açığa çıkan CO₂ dışındaki sera gazlarının miktarları (Eşd. CO₂ Mt) [5,7]

Yıllar	1990	1995	2000	2005
Metan	5816,07	5845,57	6020,16	6407,49
Nitrojen Oksit	2871,28	2914,86	3113,76	3285,63
YPG	239,14	258,19	380,04	503,41
Toplam	8926,49	9018,62	9513,96	10196,53

Not. Metan, nitrik oksit ve yüksek potansiyele sahip gazlar için verilen değerler eşdeğer karbondioksit değerlerine dönüştürülerek hesaplanmıştır.

Metan başlıca tarım, enerji, sanayi ve atık sektörlerinden açığa çıkmaktadır. Çizelge 2’de enerji üretim faaliyetleri sonucunda açığa çıkan metanın yıllara göre yayılım miktarları verilmektedir. Enerji sektörü antropojenik metan yayınından sorumlu ikinci sektördür (%30). Enerji sektöründen açığa çıkan metan başlıca petrol ve doğal gaz sistemleri, kömür madenciliği, fosil yakıtlar ve biyokütle yakılmasından kaynaklanmaktadır. Kömür üretiminden kaynaklanan metan yayını enerji kaynaklı yayımların yaklaşık olarak % 20’ sini oluşturur.

Madencilik kaynaklı yayılım miktarı iki ana faktörün kontrolündedir. Bunlar kömür damarının derinliği ve kömürleşme derecesidir (kömür rankı). Linyit düşük miktarlarda metan içerirken antrasit ve semiantrasit gibi kömürler yüksek karbon içeriğine sahiptir ve genellikle yüksek miktarlarda metan içerirler. Kömürleşme sürecinde oluşan ve kömür damarının üzerini örten örtü tabakasının kalınlığı ve bu tabakanın kırık-çatlak yapısına bağlı olarak kömür içinde az ya da çok miktarlarda tutulan metan, daha çok yeraltı madenciliğinde ortaya çıkar. Derinlikle birlikte basıncın artmasına bağlı olarak, kömür damarı içerisinde bulunan metan gazının yüzeye ulaşması engellenmiş olur. Bu nedenle yeraltı madencilik çalışmalarında açık işletmelere oranla daha çok metan yayını söz konusudur.

Çizelge 2. Enerji üretim faaliyetlerden kaynaklanan metan yayını miktarları (Eşd. CO₂ Mt) [5]

Yıllar	1990	1995	2000	2005
Doğal gaz ve petrol	993,57	977,25	1029,87	1165,03
Kömür madenciliği	516,74	451,55	376,88	388,14
Fosil yakıtlar	66,58	63,08	61,6	63,84
Biokütle yanması	160,98	167,68	177,61	186,25

Madencilik kaynaklı metan yayınılarının önemli kısmı yeraltı kömür madenciliğinde ortaya çıkar. Yeraltı kömür madenlerinde üretim faaliyetleri sırasında açığa çıkan metan, havalandırma sisteminde yapılan düzenlemelerle seyreltilir. Seyreltilen metan çıkış kuyusundan atmosfere bırakılır. Atmosfere salınan bu gaz, düşük konsantrasyonlarda olmasına rağmen kömür kaynaklı toplam metan yayınına yaklaşık % 60-70’ini oluşturur [8].

Bu çalışmada, havalandırma çıkış kuyusundan atmosfere salınan ve içerdiği metan miktarı çok düşük olan gazın tutulması ve farklı amaçlarda kullanılması için uygun yöntem ve teknolojiler hakkında bir değerlendirme sunulmuştur. Ek olarak, söz konusu yöntem ve teknolojilerin birbirlerine göre çeşitli ölçütler tabanında kıyaslamaları yapılarak mevcut bazı uygulamalar tanıtılmıştır.

2. OCAK HAVASINDAKİ DÜŞÜK KONSANTRASYONLU METANIN KULLANIM/AZALTIM TEKNOLOJİLERİ

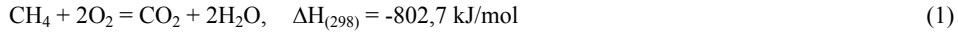
Gaz içeriği yüksek kömür damarlarında üretimin verimli bir şekilde devam ettirilebilmesi için damarda bulunan gazın üretilmesi veya ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Drenajla ele edilen gaz % 30–95 arasında metan içerebilmektedir. Drenaj sisteminden istenilen konsantrasyon ve

süreklilikte gaz elde edilebilmesi, üretilen gazın farklı alanlarda kullanılabilme olanağını mümkün kılar [6]. Şekil 2, kömür kaynaklı metanın kullanım ve azaltım seçeneklerine yönelik bir değerlendirmeyi göstermektedir. Drenajla elde edilen ve metan konsantrasyonu %30'un üzerinde olan gaz karışımı, endüstride farklı amaçlar için kullanılabilirken ocak havasına karışarak çıkış kuyusundan atmosfere salınan ve içerdiği metan miktarı düşük olan gazın değerlendirilmesi çok zordur [9]. Çıkış kuyusundan atmosfere salınan kirli havanın (gaz karışımı) hem sera gazı üzerindeki etkisini azaltan hem de hava içindeki metanın değişik amaçlarda kullanımını sağlayan etkin bir teknoloji mevcut değildir. Ancak arayışlar devam etmektedir. Son yıllarda bu yönde yapılan çalışmaların çoğu, düşük konsantrasyonlu metanın oksidasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. Metan, oksidasyon ile karbondioksit dönüştürülmekte ve açığa çıkan ısı ile birlikte enerji üretilebilmektedir. Ek olarak metanın küresel ısınma üzerindeki etkisi 20 kata kadar azaltılabilmektedir [10,11].

Metanın oksidasyon teknolojileri, kinetik yanma mekanizmaları açısından termal ve katalitik oksidasyon olarak ayrımlandırılabilir [12,13]. Her iki yöntemde de ocak havasındaki metan, yardımcı ve ana yakıt olmak üzere iki temel kategoride işlem görür.

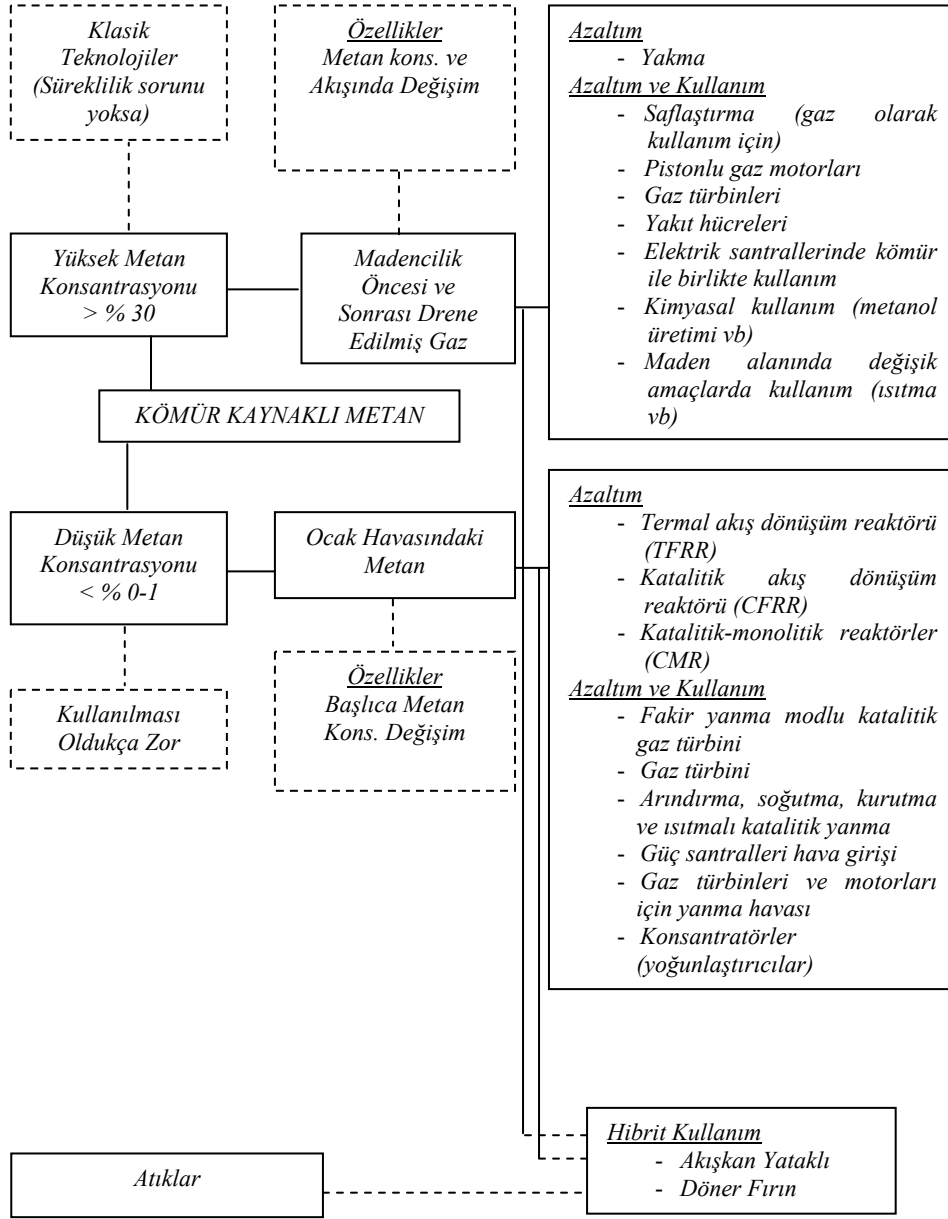
2.1. Metanın Oksidasyon Mekanizması

Ocak havasındaki metanın oksidasyon mekanizması genellikle termal ya da katalitiktir. Metanın yanma mekanizması aşağıdaki bağıntı ile ifade edilebilir.



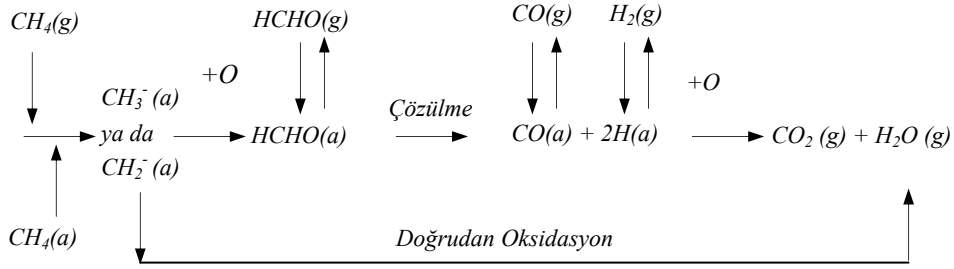
Yukarıdaki ifade, metanın yanma mekanizmasını açıklayan basit bir ifadedir. Herhangi bir yanma mekanizmasında çok sayıda reaksiyon zincirinin oluşması söz konusudur [14,15]. Metanın yanması, hava/metan oranına göre aşağıdaki reaksiyonlar gereğince CO ya da CO₂ üretebilir. Bu reaksiyonlar;





Şekil 2. Kömür kaynaklı metanın kullanım ve azaltım seçenekleri [15,16]

Metanın katalitik yanma mekanizmasında, çok sayıda farklı reaksiyonun meydana gelmesi mümkündür. Heterojen reaksiyonların da meydana geldiği bir katalitik yanma mekanizması oldukça karışıktır. Basit bir ifadeyle, metanın katalitik oksidasyonunda meydana gelen muhtemel yanma reaksiyonu Şekil 3'te verilmektedir.



Şekil 3. Metanın katalitik oksidasyonun da muhtemel yanma reaksiyonu : (a) adsorbe edilmiş, (g) gaz fazı [12,17]

2.2. Ocak Havasındaki Metanın Yardımcı Yakıt Olarak Kullanımı

Çıkış kuyusunda tutulan ocak havası, mevcut yanma işleminin performansını arttırmak için ortam havası olarak kullanılabilir. Ocak havasındaki düşük konsantrasyonlu metan burada yardımcı yakıt işlevini görür. Çizelge 3'de ocak havasındaki metanın yardımcı yakıt olarak kullanımı ya da azaltım seçeneklerine yönelik bir değerlendirme sunulmuştur.

Çizelge 3. Maden havasındaki metanın yardımcı yakıt olarak kullanım/azaltım seçenekleri [9]

Teknoloji	Oksidasyon Mek.	Temel Kullanım	Uygulama
Elektrik santrali için yanma havası	Termal	Elektrik santrali fırınlarında yanma	Azaltım/kullanım, henüz pilot ölçekte. Büyük ölçekli uygulaması da düşünülmektedir.
Gaz türbin/motoru için yanma havası	Termal	Klasik gaz türbin/motorlarında yanma	Azaltım/kullanım. Henüz uygulama yok
Fırınlarda kömürün hibritleştirilmesi	Termal	Döner yanma odasında yanma	Azaltım/kullanım. Pilot ölçekte uygulama mevcut
Akışkan bir yatakta kömürün hibritleştirilmesi	Termal	Akışkan bir yatak içerisinde yanma	Azaltım/kullanım. Sadece bir kavram olarak var.

Yöntemin temel uygulama alanları;

- i. Enerji santrallerinde kömür ile birlikte yanma işlemlerinde
- ii. Atık kömürlerin hibritleşmesini sağlayan yanma ünitelerinde
- iii. Klasik gaz türbinlerinde
- iv. İçten yanmalı motorlarda

Ocak havasının yardımcı yakıt olarak kullanıldığı teknolojilerde enerji kazanımı mümkün olabilmektedir. Ancak, en önemli sorun uygulama için gerekli ünitelerin ocak çıkış kuyusuna güvenli bağlantısının sağlanmasıdır. Ocak havasındaki düşük konsantrasyonlu metanın yardımcı yakıt olarak kullanımının teknik ve mühendislik açıdan uygulanabilirliğinin ana işletim parametreleri temelinde bir değerlendirmesi Çizelge 4’de sunulmuştur.

Çizelge 4. Ocak havasındaki metanın yardımcı yakıt olarak kullanım teknolojilerinin karşılaştırılması [15]

Teknoloji	Özellik	Yanma Derecesi (oC)	Teknik ve Mühendislik Olarak Uygulanabilirlik	Potansiyel Sorunlar
Enerji santrallerinde kömür ile birlikte kullanım	İnce kömürle birlikte fırınlarda	1400–1650	Teknik olarak uygulanıyor	Sınırlı uygulama alanı
			Mühendislik olarak herhangi bir madende uygulama yok	Mevcut fırın/kazanların potansiyel işletim problemleri
Atık kömürlerin hibritleştirilmesini sağlayan yanma üniteleri (akışkan yataklı ortam)	Döner fırın	1200–1550	Teknik olarak uygulanabilir	Kendiliğinden yanma
			Mühendislik olarak herhangi bir madende uygulama yok	Kömür atık kalitesi için minimum gereksinim
Atık kömürlerin hibritleştirilmesini sağlayan yanma üniteleri (fırınlarda)	Akışkan yataklı	850–950	Teknik olarak uygulanabilir	Kömür atık kalitesi için minimum gereksinim
			Mühendislik olarak herhangi bir madende uygulama yok	CH ₄ oksidasyonu için gerekli deneme testleri
Klasik Gaz türbinleri	Gaz türbini	1400–1650	Teknik olarak uygulanabilir	Türbin yakıtlarının az olması
			Mühendislik olarak herhangi bir madende uygulama yok	Tek bir kompresör kullanımında fazla miktarda CH ₄ yayılmaktadır. İki kompresör kullanımında da ekipman fazlalığı söz konusudur. Bu da ocak havası kapasitesini düşürmektedir.
İçten yanmalı motorlar	Motor	1800–2000	Teknik olarak uygulanabilir	Motor yakıtlarının az olması
			Mühendislik olarak uygulaması var	Düşük miktarlarda ocak havasının kullanılması

2.2.1. Ocak Havasındaki Metanın Enerji Santrallerinde Kömür ile Birlikte Kullanımı

Ocak havası, enerji santralleri gibi büyük kapasiteli işletmelerde mevcut yakıtların yanında ortam havası olarak (yardımcı yakıt) kullanılabilir. İşlemin teknik olarak uygulanabilirliğine yönelik Avustralya da bir enerji santralinde pilot ölçekli bir çalışma yapılmış ve çalışma sonucunda uygulamanın teknik açıdan uygun olduğu görülmüştür. [8] Enerji santralının, ocak havası çıkış kuyusuna yakın olduğu durumda daha verimli bir uygulamanın mümkün olacağı belirtilmiştir.

Ocak havasındaki metan oranının değişkenliği ve akış oranı, enerji santrallerindeki mevcut ekipmanların duraylılığını teknik olarak etkileyebilir. Yanma esnasında mevcut düzeneğe (fırın vb.) giren ocak havasındaki metanın konsantrasyonu aniden yükselebilir. Bu ani sıcaklık artışı, santraldeki düzeneklere zarar verebileceği gibi aşırı cüruf ya da tortu oluşumuna da sebep olabilir. Santral iş yükü karmaşıklığının artmasına da sebep olan bu ekenler, yöntemin uygulamasını sınırlar. Bu nedenle, enerji santralleri genellikle tüm gazlı madenler için uygun değildir [15].

2.2.2. Atık Kömürlerin Hibritleşmesini Sağlayan Yanma Ünitelerinde Kullanım

Ocak havasının yardımcı yakıt olarak kullanıldığı bir diğer alan, atık kömürlerin hibritleştirildiği akışkan yataklı ya da döner yanma üniteleridir. Ancak yöntemde yanma işleminin organize edilebilmesi ve duraylılığının sağlanması için mevcut ekipmanlara ilave düzenlemelerin yapılması gerekir.

Değişik firmalar tarafından düşük kalitedeki atık kömürlerin hibritleştirilmesi için bazı döner fırınlar geliştirilmiştir. Geliştirilen bu fırınlarda yapılan ilk deneme çalışmaları yanma işleminin sürekliliği için yüksek kaliteli gazın ya da yakıtın gerekliliğini ortaya koymuştur. Cobb [18]'un yürüttüğü bir çalışmada bu tür fırınlarda yüksek kaliteli sert kömür atıklarının da yanma işleminde kullanılması durumunda düşük verimler elde edilmiştir.

Akışkan yataklı yanma ünitelerinin atık kömür hibritleşme işlemlerinde yardımcı yakıt olarak ocak havasının kullanıldığı çok sayıda pilot çapta tesis mevcut iken metanın bu ünitelerde tamamiyle oksidasyona uğradığına dair herhangi bir deneysel çalışma yoktur. Bu nedenle büyük çaplı tesisler kurulmadan önce bu testlerin de yapılması gerekir [19].

2.2.3. İçten Yanmalı Motorlarda Kullanım

İçten yanmalı motorlar elektrik üretimi için genellikle orta kalitede gazı kullanırlar ve yanma işlemlerinde ocak havasını ortam havası olarak kullanılması için uygundur. Ulaşım olarak avantajlı olması durumunda ocak havasındaki metanın azaltımı için düşük yatırım maliyeti gerektiren bir seçenektir. Yanma esnasında yüksek sıcaklıktan dolayı bu uygulamada diğer uygulamalara göre daha çok NO_x gazı açığa çıkmaktadır [8]. Yöntemin ilk yatırım maliyeti düşük olması gibi bir avantajı olmasına rağmen, ocak havasındaki metanın çok düşük bir yüzdesi bu yöntemle kullanılabilir. [15,20].

2.2.4. Klasik Gaz Türbinlerinde Kullanım

Gaz türbinleri gaz motorları ile benzer özellikler sergilerler ve ocak havasındaki metanın çok düşük bir yüzdesi türbinin yakıt ihtiyacını giderir. Diğer taraftan ocak havasının yanma işlemini seyreltme ve türbini soğutma işlevi için kullanılması durumunda hava içindeki metanın yanmadan türbini terk etmesi ile sonuçlanır. Bu durumdan sakınmak için, sıkıştırılmış ocak havasının yanı sıra diğer kaynaklardan da sıkıştırılmış hava gerektiren daha karışık türbin sistemlerinin kullanılması gereklidir [15,20].

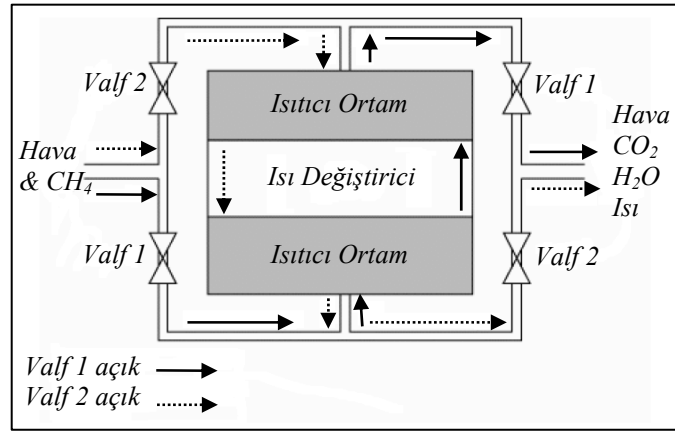
2.3. Ocak Havasındaki Metanın Ana Yakıt Olarak Kullanımı

Ocak havasının ana yakıt olarak kullanıldığı bu yöntemde, metan mevcut yanma işlemlerinde birincil yakıt olarak kullanılır. Ancak metanın mevcut yanma işlemlerinde ana yakıt olarak kullanımı; gazın konsantrasyonuna, ana yakıt olarak kullanılacağı düzeneğin minimum gaz gereksinimine bağlı olarak bazı teknolojiler için mümkün olmayabilir. Ocak havasındaki metanın, ana yakıt olarak kullanım/azaltım seçenekleri Çizelge 5’de verilmiştir. Bu alanlar başlıca;

- i. Termal akış dönüşüm reaktörleri
- ii. Katalitik akış dönüşüm reaktörleri
- iii. Katalitik-monolitik reaktörler
- iv. Fakir Yanma modlu gaz türbinleri
- v. Konsantratörlerdir.

2.3.1. Termal Akış Dönüşüm Reaktörleri

Termal akış dönüşüm reaktörleri, organik bileşiklerin termal oksidasyon süreçleri için kullanılan düzeneklerdir. Çalışma prensipleri çok sayıda araştırmacı tarafından [20,21] açıklanan bu düzenekler, merkezinde bir dizi elektrik ısıtıcı parçaların bulunduğu silika ya da seramik kaplamalı bileşenden oluşurlar. Üzerinde bulunan kanallar ya da valf gibi bileşenlerle ocak havasının içeri girmesi sağlanır [22]. Tipik bir termal akış dönüşüm reaktörünün görünümü Şekil 4’de verilmiştir. Bu reaktörler, ocak havasındaki metanın sıcak ve katı bir ortamda yanarak ısıya dönüşmesini sağlar. Bu ortam sıcaklığı ocak havasındaki metanın tutuşma sıcaklığı için gereklidir.



Şekil 4. Termal akış dönüşüm reaktörü şematik görünümü [5]

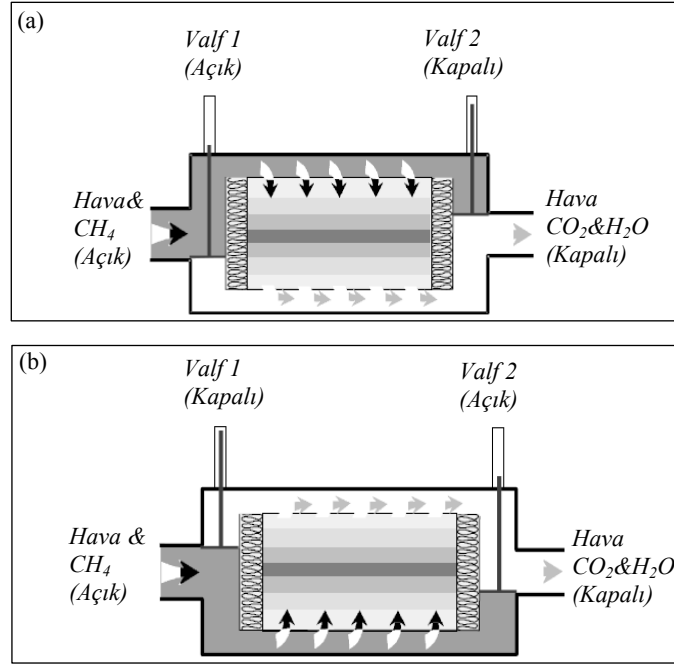
Termal yanma teknolojisinde, işlemin başlaması için ortamdaki elektrikli ısıtıcı bileşenler, metanın otomatik tutuşmasını sağlamak amacıyla reaktörün orta tabanının önceden ısınmasını sağlarlar. İşlemin ilk safhasının ilk yarısında, ocak havası ortam sıcaklığında reaktöre girer ve reaktörün bir kenarı boyunca dolaşır. Metanın oksidasyonu, reaktör tabakasının ortalarına yakın bir yerde, reaktör içindeki karışımın metanın kendiliğinden tutuşma sıcaklığını aştığında meydana gelir. Reaktör tabakasının yanma işlemine uzak kısımları yeterince ısındığında ya da yanma işlemine yakın kenarları ortama giren ocak havası nedeniyle soğuduğunda, reaktör otomatik olarak akışın yönünü değiştirir.

Çizelge 5. Maden havasındaki metanın ana yakıt olarak kullanım/azaltım seçenekleri [9]

Teknoloji	Oksidasyon Mekanizması	Temel Kullanım	Uygulama
Termal akış dönüşüm reaktörü	Termal	Isı alıp veren akış dönüşüm reaktörü	Metan azaltım seçeneği var, kullanım seçeneği için çalışmalar devam ediyor
Katalitik akış dönüşüm reaktörü	Katalitik	Isı alıp veren akış dönüşüm reaktörü	Azaltım seçeneği var, kullanım seçeneği için çalışmalar devam ediyor
Bağımsız katalitik yakma odası	Katalitik	Geri kazanımlı bağımsız reaktör	Azaltım seçeneği var, kullanım seçeneği henüz mevcut değil
Gaz türbini katalitik yanma	Katalitik	Katalitik yakma odalı ve geri kazanımlı gaz türbini	Azaltım; yanma olarak uygulama var. Kullanım olarak laboratuvar ölçeğe uygulama var
Gaz türbini	Termal	Yakma odalı ve geri kazanımlı gaz türbini	Azaltım; yanma olarak uygulama var. Kullanım olarak laboratuvar ölçeğe uygulama var (Geliştirilmeye ihtiyacı var)
Yoğunlaştırıcı	N/A Adsorplama	Adsorblayıcı ve uzaklaştırıcı kullanılarak akışkan/hareketli yataklı çoklu safha	Azaltım/kullanım seçenekleri hala geliştirme aşamasında

Böylelikle, yeni ocak havasının ortama girmesiyle sıcak olan kısımlar soğumaya, soğuk olan kısımlar da tekrar ısınmaya başlar. Reaktörün merkezine yakın ve/veya merkezinde metan, kendiliğinden yanma sıcaklığına ulaşır, oksidasyona uğrar ve CO₂ ve ısı açığa çıkar. Merkezde sıcaklık 1000 °C'ye çıkar. Bu sıcaklığa ek olarak adyabatik sıcaklık artışı söz konusudur [5,12,23,24]. Termal akış dönüşüm reaktörleri ocak havasındaki metanın % 95'den fazlasının oksidasyonunu sağlayarak karbondioksit dönüşmesine imkân tanır [25].

Termal akış dönüşüm reaktörlerinin, hava akışının dolaşım şekli ve valf durumuna göre tasarlanmış alternatifleri mevcuttur (Şekil 5) [25].



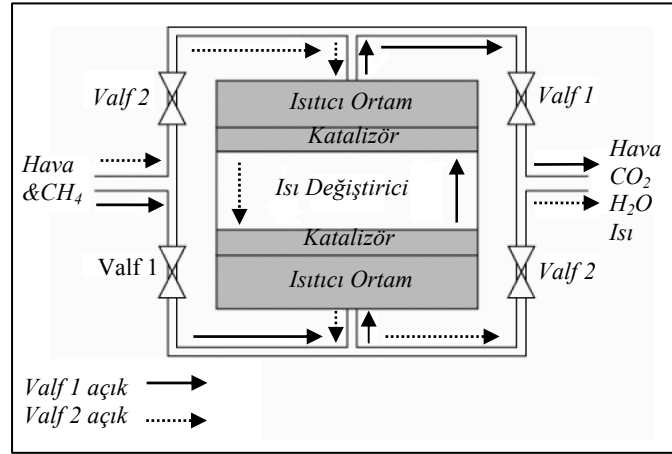
Şekil 5. Hava akış yönü ve valf durumuna göre tasarlanmış termal akış dönüşüm reaktörleri
(a) aşağı yönlü akış, (b) yukarı yönlü akış

2.3.2. Katalitik Akış Dönüşüm Reaktörleri

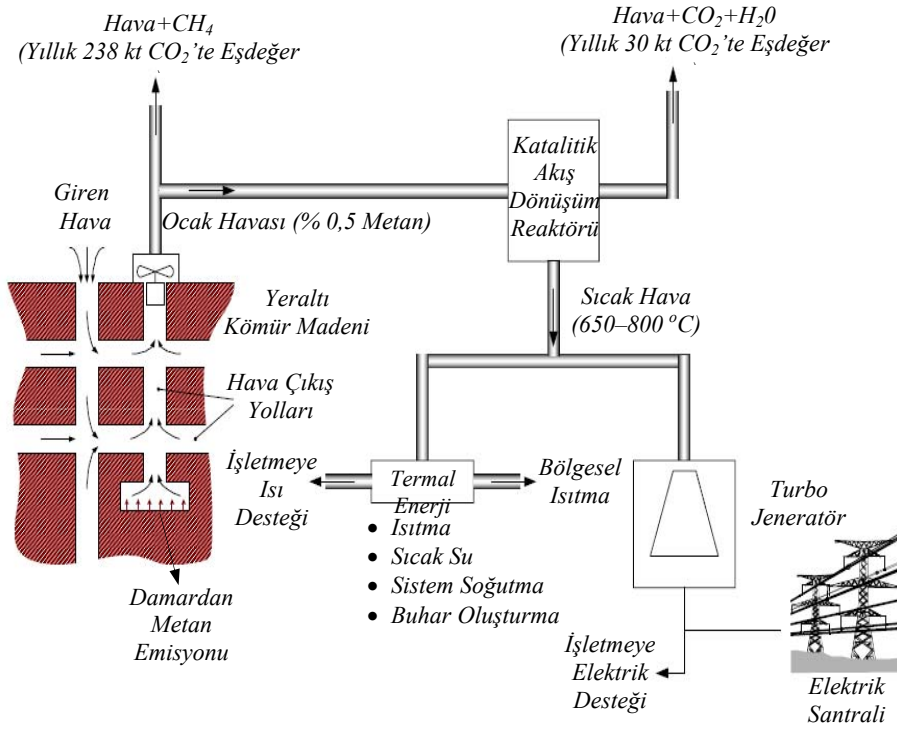
Çalışma prensibi olarak termal akış dönüşüm reaktöründen farklı, kullanılan katalizör olan katalitik akış dönüşüm reaktörleri, ocak havasındaki düşük konsantrasyonlarda bulunan metanın katalitik oksidasyonu ile enerji üretimini sağlayan düzeneklerdir. Bu reaktörler yanma esnasında metanın kendiliğinden tutuşma sıcaklığını düşürür ve oksidasyon ile açığa çıkan enerji süresince de sistem reaksiyonunun sürekliliğini korur [26]. Sistemdeki aşırı ısınmalar ısı değiştiricisine ya hava ilavesi ya da hava-su ilavesi ile önlenir. Bu tür reaktörlerin düşük sıcaklıklarda çalışma, NO_x gazının açığa çıkmaması (ihmal edilebilir oranlarda açığa çıkar), mühendislik ve üretim maliyetini düşük olması, ısı kaybının az olması ve daha küçük ekipman gerektirmesi gibi avantajları vardır [5,27,28,29]. Katalitik akış dönüşüm reaktörleri ocak havasındaki metanın yaklaşık % 90'ının oksidasyonunu sağlar. Böylelikle ocak havasının sera gaz etkisini azaltmasının yanı sıra önemli bir enerji kaynağının da elde edilmesine imkan tanır [30]. Şekil 6'da tipik bir katalitik akış dönüşüm reaktörü verilmiştir.

Katalitik akış dönüşüm reaktörleri, atmosfere salınan ocak havasındaki düşük konsantrasyonlu metanın azaltılması/kullanılması için teknik olarak uygulanabilen bir teknolojidir. Sapoundjiev ve Aube [29]'nin yaptıkları bir çalışma, bu reaktörlerin termal enerji kullanıcılarına uzak olan kömür madenlerinde elektrik üretimi için kullanılabilir olduğunu göstermiştir. Katalitik reaktörlerin ticari olarak yaygınlaştırılmasının kömür madenlerinden açığa çıkan metanın büyük çoğunluğunu oluşturan ocak havasındaki metanın azaltılabilirliği konusunda kömür işletmelerine büyük kazanç sağlayacağını belirten araştırmacılar, bu teknolojinin farklı alanlardan açığa çıkan metan emisyonlarını azaltmak için de uygulanabileceğini ifade etmişlerdir. Şekil 7'de, ocak çıkış kuyusunda tutulan ve % 0,5 metan konsantrasyonuna sahip maden

havasının katalitik akış dönüşüm reaktöründe kullanılması durumunda işletmeye ve küresel ısınmaya sağladığı avantajlar verilmiştir. Metanın küresel ısınma potansiyelinin CO_2 'e oranla 21 kat daha fazla olduğu ve değerlendirilmesi durumunda işletmeye getireceği katkı göz önüne alındığında katalitik reaktör yönteminin kullanımının önemi daha da artmaktadır.



Şekil 6. Katalitik akış dönüşüm reaktörü şematik görünümü [5].



Şekil 7. Katalitik akış dönüşüm reaktör teknolojisinin avantajları [29]

2.3.3. Katalitik-Monolitik Reaktörleri

Katalitik-monolitik reaktörlerinde yüksek mekanik dayanım, büyük geometrik alan ve kütleli akış ve çok düşük oranlarda basınç düşmesi gibi göze çarpan özellikleri olan ve bal peteğine benzer delikli bir monolitik reaktör kullanılır [31]. Bu monolitik reaktörler katalitik olarak aktif parçacıklar içeren gözenekli bir yapı ile kaplanmış paralel yapılardan oluşurlar. Bu nedenle diğer oksidasyon teknolojileri (termal ya da katalitik) ile karşılaştırıldığında, aynı miktarda ocak havasının oksidasyonunda daha etkin olabilirler. Ancak, havanın ön ısıtması için diğer yöntemlerdeki yenileyici tabaka olma özelliğine rağmen burada ek donanım gerekmektedir. Ocak havasındaki metanın oksidasyon teknolojilerinin (termal akış dönüşüm, katalitik akış dönüşüm ve katalitik-monolitik reaktör) karşılaştırılması Çizelge 6’de verilmiştir.

Çizelge 6. Ocak havasındaki metanın oksidasyon teknolojilerinin (termal akış dönüşüm, katalitik akış dönüşüm ve katalitik-monolitik reaktör) karşılaştırılması [15].

Özellik	Termal Akış Dönüşüm Reaktör Teknolojisi	Katalitik Akış Dönüşüm Reaktör Teknolojisi	Katalitik-Monolitik Reaktör Teknolojisi
Çalışma prensipleri	Akış dönüşüm	Akış dönüşüm	Monolitik reaktör
Katalizör	Yok	Var	Var
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	1000 °C	350–800 °C	500 °C
İşlem süresi	Kısa	Uzun	Sürekli
Minimum CH ₄ konsantrasyonu	% 0,2	% 0,1	% 0,4
Uygulanabilirlik	CH ₄ Azaltılması	CH ₄ Azaltılması	CH ₄ Azaltılması
Açığa çıkan ısının elektrik üretiminde kullanma potansiyeli	CH ₄ kons. arttırmak ve sabit tutmak için ek olarak yakıtı ihtiyaç olabilir	CH ₄ kons. arttırmak ve sabit tutmak için ek olarak yakıtı ihtiyaç olabilir	CH ₄ kons. arttırmak ve sabit tutmak için ek olarak yakıtı ihtiyaç olabilir
CH ₄ (metan) konsantrasyonu değişebilirliği	Değişken	Değişken	Değişken
İşletmede yer kaplama	Büyük yer kaplar	Geniş yer kaplar	Az yer kaplar
İşletim	Karışık	Karışık	Basit
İşletim ömrü	N/A	N/A	> 8000 saat (katalizör için)
NO _x emisyonu	N/A	Düşük	Düşük (< 1 ppm)
CO emisyonu	Düşük	Düşük	Düşük (~ 0 ppm)

Ocak çıkış kuyusunda tutulan maden havasının hacminin büyük, metan konsantrasyonunun düşük ve değişken olması oksidasyon yöntemlerinin verimli çalışmasını önemli ölçüde etkilemektedir. Termal akış dönüşüm reaktörlerini üreten firmalar, bu reaktörlerin % 0,08 metan konsantrasyonunda çalışabileceğini belirtirken Utah Üniversitesi’nde yapılan bir çalışmada bu rakamın % 0,35 olduğu ve işlem sürekliliğinin sağlanması açısından minimum metan konsantrasyonunun bu eşik değerinde kalması gerektiği belirtilmiştir [8]. Katalitik akış dönüşüm reaktörlerinde oksidasyon işleminin gerçekleştirilebileceği reaktöre giren havadaki metan konsantrasyonunun % 0,1’den yüksek olması gerektiğini belirten araştırmacılar, bu oranda işlem süresinin belli olmadığını da belirtmişlerdir [28]. Katalitik-monolitik reaktör yöntemi için gerekli minimum metan konsantrasyonunu belirlemeyi amaçlayan ve laboratuarda yapılan bir deneysel

çalışmada, bu reaktörün % 0,4 metan konsantrasyonundan daha fazla oranlarda çalışabileceğini belirlemişlerdir [15].

2.3.4. Fakir Yanma Modlu Gaz Türbinleri

Günümüzde güçlendirilmiş gaz türbini, katalitik türbin ve yanma odalı mikro türbinler başta olmak üzere birçok fakir yanma modlu türbinler geliştirilmektedir [32]. Ocak havasındaki düşük konsantrasyonlu metan, daha çok güçlendirilmiş gaz türbinlerinde ana yakıt olarak kullanılmaktadır. Geliştirilmekte olan bu fakir yanma modlu gaz türbinlerinin bazı özelliklerinin karşılaştırılması Çizelge 7’de sunulmuştur. Bu gaz türbinleri için minimum metan konsantrasyonunun %1-1,6 olması istenir. Ocak havasındaki metanın düşük konsantrasyonlarda olduğu düşünülürse bu havanın yakıt olarak kullanımı için ekstra metan ilavesi gerekebilir. Bu tür türbinlerde ocak havasındaki düşük konsantrasyonlu metan yakıt olarak kullanılabilirdiği gibi madencilik öncesi ve sonrası ele geçirilen metan da yakıt olarak kullanılabilir.

% 1-1,6 metan konsantrasyonuna sahip ocak havasının, bu tür gaz türbinlerinde kullanımının teknik ve ekonomik açıdan değerlendirilmesi Avustralya’da iki kömür madeninde gerçekleştirilmiştir [33]. Yapılan çalışmanın sonucunda, türbinlerdeki ateşlemenin % 50-60’ını sağlayan yakıtın % 1 metan konsantrasyonuna sahip havanın olduğu, % 1,6 metan konsantrasyonuna sahip havanın da yakıt olarak % 30-60 oranında bir ateşleme sağladığı görülmüştür. Öte yandan, % 1 metan konsantrasyonunun kullanıldığı türbinde her iki kömür madeni için ocak havasının neredeyse % 100 kullanılabilirdiği, buna karşın % 1,6 metan konsantrasyonunun kullanıldığı türbinde % 50 ve % 30 ocak havasının kullanıldığı belirlenmiştir.

Çizelge 7. Fakir Yanma modlu gaz türbin teknolojilerinin karşılaştırılması [15]

Özellik	Güçlendirilmiş Türbin	Katalitik Türbin	Katalitik Mikro Türbin
Çalışma prensipleri	Yanma Odası içinde hava ısıtıcı	Monolitik reaktör	Monolitik reaktör
Katalizör	Yok	Var	Var
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	700–1000 °C	500 °C	N/A
Deneyim	Pilot ölçekli	Laboratuar ölçekli	Geleneksel mikro türbin
Minimum CH ₄ oranı	% 1,6	% 1	% 1
Uygulanabilirlik	CH ₄ azaltım ve güç üretimi, CH ₄ kons. artışı için ek yakıt gerekli	CH ₄ azaltım ve güç üretimi, CH ₄ kons. artışı için ek yakıt gerekli	CH ₄ azaltım ve güç üretimi, CH ₄ kons. artışı için ek yakıt gerekli
Isı kazanım imkânı	Yapılabilir	Yapılabilir	Yapılabilir
İşletim	Basit ve istikrarlı	Basit ve istikrarlı	Basit ve istikrarlı
İşlem süresi	Yüksek yanma sıcaklığından dolayı kısa olabilir	>8000 saat katalizör için, 20 yıl türbin için	N/A
NO _x emisyonu	Yüksek	Düşük (< 3 ppm)	Düşük
CO _x emisyonu	Düşük	Düşük (~ 0 ppm)	Düşük

2.3.5. Konsantratörler (Yoğunlaştırıcılar)

Konsantratörler, gaz haline gelen organik bileşiklerin ele geçirilmesi için birçok endüstride kullanılmaktadırlar. Bu konsantratörler, maden havasındaki düşük konsantrasyonlu metanın

konsantrasyonunu arttırmada kullanılarak, fakir yanma modlu gaz türbinleri gibi, gazın kullanım alanlarının ihtiyacını karşılayacak CH₄ oranının elde edilmesini sağlarlar. Konsantratörlere metan konsantrasyonu % 0,1 ile 0,9 aralığında olan hava girer ve zenginleştirme işlemi sonrasında bu oran % 20'lere kadar çıkar. Eğer zenginleştirme sonucu metan oranı % 30 veya daha yüksek ise geleneksel gaz türbinleri kullanılarak elektrik üretimi için işlem yapılabilir [15].

3. SONUÇLAR

Etkili bir sera gazı olan metan, insan kaynaklı sera gazı emisyonlarına karbondioksitten sonra en fazla katkıda bulunan gazdır. Başlıca oluşum kaynakları; tarım, bataklık, petrol ve doğal gaz sistemleri, kömür madenleri ve fosil yakıtlarıdır. Kömür madenleri antropojenik (insan kaynaklı) metan emisyonlarının % 7'sinden sorumludur. Bu emisyonların yaklaşık % 70'i yeraltı kömür madenleri ocak çıkış kuyularından açığa çıkmaktadır. Ocak çıkış kuyularından açığa çıkan metanın sera gazı etkisinin azaltımı ve kullanımına yönelik etkin bir teknoloji henüz olmamasına rağmen bu yöndeki çalışmalar son dönemlerde hız kazanmıştır. Bu çalışmaların çoğu, ocak havası içindeki düşük konsantrasyonlu metanın oksidasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. Bu teknolojilere yönelik bir değerlendirmenin sunulduğu çalışmanın sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Drenajla elde edilen gaz içerdiği metan konsantrasyonuna göre değişik amaçlarda kullanılabilmesine rağmen ocak çıkış kuyusundan atmosfere salınan gazın; yüksek hacimli olması, düşük ve değişken konsantrasyonlarda metan içermesi nedeniyle değerlendirilmesi zordur.

Ocak çıkış kuyusunda tutulan gazın (metan), sera gazı etkisinin azaltımı ve değerlendirilebilirliği, çalışmada bahsedilen mevcut teknolojilerde yardımcı ve ana yakıt olarak kullanılabilmesi ile mümkün olabilmektedir. Ocak havasının yardımcı yakıt olarak kullanıldığı teknolojiler açığa çıkan metanın sera gazı etkisini azaltmak için daha uygun iken, ocak havasının ana yakıt olarak kullanıldığı teknolojiler, hem metanın küresel ısınma üzerindeki etkisini azaltmak hem de gazın farklı amaçlarda değerlendirilmesinin sağlanması için daha uygundur.

Ocak havası, mevcut teknolojilerde yardımcı ve ana yakıt olarak kullanım için yeterli oranlarda metan içermiyorsa, gazın metan içeriğinin artırılması gerekir. Bu işlem için uygun düzenekler konsantratörlerdir (yoğunlaştırıcılar). Konsantratörlerde zenginleştirmeye tabi tutulan ocak havasındaki metan miktarı % 30'un üzerine çıkarılabilirse klasik gaz türbinleri aracılığı ile enerji üretimi de mümkün olabilmektedir.

Ocak havasındaki metanın sera gazı etkisinin azaltımı ve farklı alanlarda değerlendirilebilirliği için kullanılan oksidasyon teknolojilerinin uygulanabilirliği, sahaya bağlı olarak değişebilmektedir. Bu nedenle, oksidasyon teknolojisinin herhangi bir sahaya uygulanabilirliği için saha etüdünün iyi bir şekilde yapılması gerekmektedir.

Yeraltı kömür madenleri ocak çıkış kuyularından atmosfere salınan metanın küresel ısınma üzerindeki etkisi, çalışmada bahsedilen oksidasyon teknolojileri ile % 95 oranında azaltılabilmektedir. Diğer bir deyişle, kömür madenlerinin neden olduğu metan emisyonları yaklaşık % 67 oranında azaltılabilmektedir.

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Aydın, G., "Kömür Kökenli Metanın Kullanım Teknolojileri ve Enerji Üretiminden Kaynaklanan Antropojenik Metan Emisyonlarının Analizi", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, KTÜ, 2008.
- [2] US EPA, 2003a, "An Assessment of the Worldwide Market Potential for Oxidizing Coal Mine Ventilation Air Methane, United States Environmental Protection Agency, July.
- [3] Kruger, D. and Franklin, P., "The Methane to Markets Partnership: Opportunities for coal mine methane utilization", 11th U.S./North American Mine Ventilation Symposium, (2006) June, 3-8.

- [4] Karakurt, İ., Aydın, G. ve Aydın, K., “Kömür Madenlerinden Açığa Çıkan Metan Gazının Azaltım Seçenekleri”, 3. Madencilik ve Çevre Sempozyumu, sayfa 165–172, 11–12 Haziran (2009a), Ankara.
- [5] U.S.EPA, 2006, “Coalbed Methane Outreach Program”, (CMOP), U.S. Environmental Protection Agency, Erişim Haziran (2009).
- [6] Aydın, G. ve Karakurt, İ., “Yeraltı Kömür Damarlarından Üretilen Metanın Kullanım Teknolojileri”, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi. Cilt 15, Sayı 1, Sayfa 129–136, 2009a
- [7] Aydın, G. ve Karakurt, İ., “Çeşitli Kaynaklara Bağlı Olarak Enerji Sektöründen Açığa Çıkan Küresel Metan Emisyonlarının Bölgesel Analizi”, Türkiye 21. Uluslar arası Madencilik Kongresi ve Sergisi, sayfa 629–637, 6–8 Mayıs, (2009b) Kemer-Antalya.
- [8] Carothers, P. and Deo, M., Climate Protection Division, EPA-430-R-001, “Technical and Economic Assessment: mitigation of Methane Emissions from Coal Mine Ventilation Air. Coalbed Methane Outreach Program”, 2000.
- [9] Su, S. ve Agnew, J., “Catalytic Combustion of Coal Mine Ventilation Air Methane”, Fuel, Volume 85, 1201-1210, 2006.
- [10] You, C. and Xu, X., “Utilization of Ventilation Air Methane as a Supplementary Fuel at a Circulating Fluidized Bed Combustion Boiler”, Environmental Science&Technology, 42, 2590-2503, 2008.
- [11] Su, S., Chen, Hongwei., Teakle, P. and Xue, S., “Characteristics of Coal Mine Ventilation Air Flows”, Journal of Environmental Management” Volume 86, 44-62, 2008.
- [12] Mallet, C.W. and Su, S., “Progress in Developing Ventilation Air Methane Mitigation and Utilization Technologies”, 3rd International Methane&Nitrous Oxide Mitigation Conference, p 7, November 17-21, (2003) Beijing-China.
- [13] Carothers, P., Schultz, L.H. and Talkington, C.C., (2003), “Mitigation of Methane Emissions from Coal Mine Ventilation Air: An Update”, Available from <http://www.irg ltd.com/Resources/Publications/US/2003-05%20Mitigation%20of%20Methane%20Emissions%20from%20Coal%20Mine%20Ventilation%20Air%20Update.pdf>, accessed August 2009.
- [14] Lee, J.H. and Trimm, D.L., “Catalytic Combustion of Methane”, Fuel Processing Technology, 42, 339-359, 1995.
- [15] Su, S., Andrew, J., Beath., Guo, H. et al., “An Assessment of Mine Methane Mitigation and Utilization Technologies”, Progress in Energy and Combustion Science, Volume 31, 123-170, 2005.
- [16] Karakurt, İ., Aydın, G. ve Aydın, K., “Maden Havasındaki Metanın Oksidasyonu ile Enerji Üretimi”, 3. Balkan Madencilik Kongresi, sayfa 585–592, 1–3 Ekim, (2009b) İzmir-Türkiye.
- [17] Oh, SH., Mitchell, PJ., Siewert, RM., “Methane Oxidation over Noble Metal Catalysts as related to Controlling Natural Gas Vehicle Emissions”. Catalytic Control of Air Pollution: Mobile and Stationary Sources. 202nd National Meeting of the American Chemical Society, 25-30 August, ACS Series, Volume 495, 1991, page 12-25.
- [18] Cobb, J.T., 1992, “Coal Desulphurization in a Rotary Kiln Combustor”, Final Report, March 15, July. BCR National Lab, Pittsburg, USA.
- [19] Su, S. ve Mallett, C.W., “Investigation into Waste Coal Handling Facilities”, CSIRO Exploration and Mining Report, Brisbane, August, 2003.
- [20] King, B. ve Traves, D., 2000, “Catalytic Flow Reversal Reactor/gas Turbine Greenhouse Gas Emissions Reduction Technology”, Atlantic Canada Environmental Business&Expo, 25-27 April, Erişim 20 Mayıs 2009.
- [21] Danell, R., Nunn, J. ve Kallstrand A., 2002, “Demonstration of MEGTEC Vocsidizer for Methane Utilization”, ACARP report, Brisbane, Erişim 26 Mayıs 2009.

- [22] Sommers, J.M. ve Schultz, H.L., "Thermal Oxidation of Coal Mine Ventilation Air Methane", 12th US/North American Mine Ventilation Symposium, 9-11 June, (2008) Reno, Nevada, USA.
- [23] Ruixiang, L., Yongqi, L. and Zhengqiang, G., 2008, "Methane Emission Control by Thermal Oxidation in a Reverse Flow Reactor" Bioinformatics and Biomedical Engineering, ICBBE, Erişim 22 Mayıs 2009.
- [24] Xianzhao, H., Ma, Peijong., Yu, Y. Et al.(2008), "The Ventilation Air Methane Combustion System and Its Clean Development Mechanisms Analysis", Available from: <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&number=4535384&isnumber=4534880> accessed from May 2009.
- [25] Kosmack, A. D., "Capture and Use of Mine Ventilation Air Methane", 2nd Annual Conference on Carbon Sequestration, May 5-8, Virginia (2003).
- [26] Marin, P., Ordonez, S. and Diez, F., "Procedures for Heat Recovery in the Catalytic Combustion of Lean Methane-air Mixtures in a Reverse Flow Reactor", Chemical Engineering Journal, 147, 356-365, 2009.
- [27] Gosiewski, K., Matros, Y.S., Warmuzinski, K. et al., "Homogeneous vs. Catalytic Combustion of Lean Methane-Air Mixtures in Reverse-Flow Reactors", Chemical Engineering Science, 63, 5010-5019, 2008.
- [28] Hristo, S. and Gilles, J., "Introduction of Catalytic Flow-Reversal Reactor Technology and Its Potential in China Coal Mines", 3rd International Methane and Nitrous Oxide Mitigation Conference, Beijing (2003) China.
- [29] Sapoundjiev, H. ve Aube, F., 1999, "Catalytic Flow Reversal Reactor Technology: An Opportunity for Heat Recovery and Greenhouse Gas Elimination from Mine Ventilation Air", Available from: <http://canmetenergy-canmetenergie.nrcan-rncan.gc.ca/fichier.php/codectec/Fr/1999-51/1999-51e.pdf>, accessed June 2009.
- [30] Sapoundjiev, H., Aube, F. ve Trottier, R., 1999, "Elimination of Dilute Methane Emissions from Underground Mine and Oil and Natural Gas Production Sectors", Available from: <http://canmetenergy-canmetenergie.nrcan-rncan.gc.ca/fichier.php/codectec/En/1999-13/1999-13e.pdf>, accessed July 2009.
- [31] Climino, S., Pirone, R. and Russo, G., "Thermal Stability of Perovskite-based Monolithic Reactors in the Catalytic Combustion of Methane", Ind. Chem. Res., 40, 80-85, 2001.
- [32] US EPA, 2003b, "Coalbed Methane Extra, A publication of the Coalbed Methane Outreach Program", EPA-430-N-00-04, July.
- [33] Su, S. ve Beath A.C., "Development of Ventilation Air Methane Catalytic Combustion Gas Turbine", 3rd International Methane and Nitrous Oxide Mitigation Conference, Beijing, 17-21 November, (2003) China.