

ADAM NODZEŃSKI*, STANISŁAW HOŁDA*

ISOSTERIC HEATS OF METHANE SORPTION ON HARD COALS OF DIFFERENT RANKS
AT ELEVATED PRESSURES

IZOSTERYCZNE CIEPŁA SORPCJI METANU NA WĘGLACH KAMIENNYCH O RÓŻNYM
STOPNIU UWĘGLENIA W SZEROKIM ZAKRESIE CIŚNIEŃ

The study of sorption and desorption methane on three samples of hard coal with different C^{daf} , V^{daf} and R_o is presented in this paper. The sorption isotherms were measured by means of the volumetric method at temperatures of 296–333 K in relation to 13 MPa pressure. The porosities of the samples were determined by measuring of their apparent (the mercury method) and true densities (the helium method). The experimental data obtained were described using the thermal sorption equation in virial form. The isosteric heats of sorption as a function of coverage were calculated.

The obtained results indicate the physical nature of interaction between methane molecules and hard coal. The values of isosteric heats of sorption are dependent on the of maceral composition of coal.

Key words: methane, hard coal, sorption, isosteric heat

W prezentowanej pracy przedstawiono badania sorpcji metanu na ośmiu próbach węgla kamiennego o różnej wartości C^{daf} , V^{daf} i R_o . Izotermy sorpcji wyznaczono metodą objętościową, w temperaturach 296–333 K w zakresie ciśnień do 13 MPa. Określono porowatość badanych próbek przez pomiar gęstości pozornej (metodą rtęciową) i gęstości rzeczywistej (metodą helową).

Podstawowy materiał badawczy stanowiły próbki węgla pochodzące z kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, a uzupełnieniem dla węgla o wyższym stopniu uwęglenia były próbki pobrane z kopalń Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego. Lokalizację miejsc pobrania prób przedstawiono w tabelicy 1. W tabelicy 2 zestawiono wyniki analizy chemicznej i petrograficznej badanych węgla a w tabelicy 3 wyniki badań gęstości i porowatości.

Do opracowania danych eksperymentalnych zastosowano termiczne równanie sorpcji w postaci wirialnej (równanie 1). Obliczono izosteryczne ciepła sorpcji w funkcji zapelnienia, które to zależności przedstawiono na rysunku 2, a obliczone wartości zebrano w tabelicy 5.

Przedstawione zależności mają charakter malejący, ze wzrastającymi wartościami sorpcji zmniejszają się wartości izosterycznych ciepła sorpcji, nie osiągając jednak wartości ciepła kondensacji CH_4 (8,8 kJ/mol). Zależności tego typu są charakterystyczne dla gazów, których cząsteczki oddziałują

* WYDZIAŁ PALIW I ENERGII, AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, 30-059 KRAKÓW, AL. MICKIEWICZA 30

niespecyficznie z powierzchnią ciała stałego. Wartości uzyskanych ciepł izosterycznych wskazują na fizyczny charakter oddziaływania cząsteczek metanu z węglem kamiennym.

Najwyższą wartość ciepła sorpcji wykazuje węgiel o niskim stopniu uwęglenia i stosunkowo luźnej strukturze matrycy węglowej, o czym świadczy niewielka wartość jego gęstości rzeczywistej (próbka B-10). próbka ta charakteryzuje się stosunkowo dużą objętością mikroporów oraz niewielką zawartością macerałów grupy inertynitu. Można przypuszczać, że wyraźnie wyższe wartości izosterycznego ciepła sorpcji dla tej próbki związane są z sorpcją w porach o bardzo małych średnicach. próbka B-10 zawiera niewiele macerałów grupy inertynitu (Rys. 3.) w porównaniu do próbek NR-1 i W-4, które mają takie same objętości mikroporów, lecz znacznie większą zawartość inertynitu. próbki te wykazują znacznie niższe ciepła sorpcji.

Niewiele niższe ciepło sorpcji próbki G1-2, która zawiera mniej mikroporów i znaczną ilość macerałów grupy inertynitu, związane jest prawdopodobnie z wyjątkowo wysoką zawartością popiołu. próbka J-3 wyróżnia się wśród pozostałych najbardziej zróżnicowanym składem maceralnym przy podobnej mikroporowatości. Jest to prawdopodobnie przyczyną niejednorodności powierzchni, co ilustruje największa wartość wskaźnika przedstawionego w ostatniej kolumnie tablicy 5.

Przedstawione badania prowadzą do następujących wniosków:

- wartości izosterycznych ciepł sorpcji w układzie węgiel kamienny- CH_4 świadczą o występowaniu oddziaływań niespecyficznych i związane są z sorpcją w mikroporach o średnicach porównywalnych z rozmiarami cząsteczki metanu,
- wartości izosterycznych ciepł sorpcji zależą od składu maceralnego oraz struktury porowatej węgla, w szczególności istotna jest zawartość inertynitu,
- przebieg zależności izosterycznych ciepł sorpcji od ilości zasorbowanego gazu wskazuje na niejednorodność badanych układów.

Słowa kluczowe: metan, węgiel kamienny, sorpcja, ciepło izosteryczne

1. Introduction

Investigations of the energy exchanges that take place during sorption constitute an effective method for studying the structural properties of sorbents. They make it possible to examine the qualitative and quantitative characteristics of mutual interactions between coal and gas.

Knowledge of the energy of sorption is very important when selecting materials for sorption firedamping.

Experimental methods to measure the heat exchanges occurring in the sorption process include: calorimetric, isosteric, chromatographic ones.

Calorimetric methods are most often used in basic studies of sorption energy. This method is particularly useful for low coverages. The calorimetric values of heat are accompanied by some systematic errors, because they are measured under non-equilibrium conditions, while the isosteric heat values are determined from the data for a system when it is in thermodynamic equilibrium (Bakaev 1989; Hill 1952; Lopatkin 1983).

More serious doubts arise when calorimetric methods are applied to materials at higher pressure ranges, which swell during sorption. At sufficiently large volumetric changes of samples differences appear between the dead volume in the measuring and the reference ampoule (Gusev, Fomkin 1994).

Equilibria are established slowly in hard coals — gas (CO₂, CH₄) systems. The sorption is of an adsorptive-absorptive nature and it is accompanied by variations of sorbent volumes. Thus for such systems, determinations of isosteric heat of sorption values from sorption isotherms are more relevant and justifiable.

From the practical point of view the most interesting line of approach is to study the gas sorption and desorption heat values under the conditions and met in coal beds.

In this paper the investigations presented were carried out over a wide range of pressure values, for hard coals of different rank of metamorphism, from GZW (Upper Silesian Coal Basin) and DŚZW (Lower Silesian Coal Basin) mines.

2. Experimental

The main sorption studies were carried out in the range of somewhat higher pressure values, from 0.1 to 13 MPa, at temperatures 296–333 K, by means of an original volumetric apparatus (Nodzeński 1990, 2000). The sorption isotherms have been presented in earlier papers (Hołda et al. 1995; Nodzeński 2000).

Coal samples from mines in the Upper Silesian Basin formed the test-material, and coal samples from mines of the Lower Silesian Basin represented high grade coal Table 1 The location of places from which the samples were taken. Fuller details have been mentioned in earlier papers (Nodzeński 2000; Kotarba, Ney 1995).

TABLE I

Localization of places sample of coal (Kotarba, Ney 1995)

TABLICA I

Lokalizacja miejsc pobrania próbek węgla (wg Kotarba, Ney 1995)

Denotation of sample	Mine	Coal bed	Altitude [m]
S-6	Silesia	214	-227
B-10	Brzeszcze	347	-473
B-13	Brzeszcze	405	—
Mo-7	Moszczenica	506	-107
J-3	Jastrzębie	502	-359
GL-2	Gliwice	830	-120
NR1	Nowa Ruda	4 b. f.s.*	-320
W4	Wałbrzych	430	-250

* 4-th bench of fireproof shale.

TABLE 2

Selected results of chemical and petrographical analysis the studied coal samples (Semyrka et al. 1995)

TABLICA 2

Wybrane wyniki analizy chemicznej i petrograficznej badanych węgla (wg Semyrka et al. 1995)

Sample	S-6	B-10	B-13	Mo-7	J-3	GI-2	NR1	W4
C^{daf} [%]	80.33	82.9	86.37	87.94	88.57	90.32	88.70	92.10
H^{daf} [%]	5.67	5.35	5.03	4.83	4.66	4.65	3.51	2.95
$(O + N)_d^{daf}$ [%]	14.01	11.72	8.60	7.23	6.77	5.03	6.97	3.76
V^{daf} [%]	39.50	36.10	29.80	24.90	24.6	22.9	18.00	9.50
W [%]	6.95	3.40	2.80	0.75	1.30	0.80	0.95	0.77
A^a [%]	7.80	9.30	8.00	5.50	2.75	18.30	11.20	9.10
R_o [%]	0.55	0.80	0.85	1.11	1.15	1.25	1.51	2.10
Content of maceral group and mineral matter (MM)								
vitrinite (V)	61.5	68.8	60.3	71.7	41.9	59.5	45.9	55.5
liptinite (L)	11.9	14.3	11.5	6.5	18.5	0.0	3.6	0.0
inertite (I)	16.4	9.9	20.9	17.4	38.2	30.5	40.9	38.4
$\Sigma(V + L + I)$	89.8	93.0	92.7	95.6	98.6	90.0	90.4	93.9
ΣMM	10.2	6.9	7.2	4.5	1.4	10.0	9.6	6.1

TABLE 3

Selected results of investigations of density and porosity of coal samples

TABLICA 3

Wybrane wyniki badań gęstości i porowatości próbek węgla

Sample	S-6	B-10	B-13	Mo-7	J-3	GI-2	NR-1	W-4
ρ_{Hc} [g/cm ³]	1.44	1.35	1.42	1.34	1.42	1.42	1.46	1.46
ρ_{Hg} [g/cm ³]	1.27	1.26	1.33	1.28	1.33	1.33	1.31	1.32
Porosity [%]	11.38	6.53	5.99	4.30	6.44	6.44	10.2	9.6
V_p [cm ³ /g]	0.093	0.050	0.048	0.035	0.047	0.048	0.078	0.073
V_{mlc} [cm ³ /g]	0.034	0.045	0.032	0.031	0.036	0.036	0.046	0.046
$V_{mac} + V_{meso}$ [cm ³ /g]	0.059	0.005	0.013	0.003	0.012	0.012	0.032	0.027
V_{mlc}/V_p	0.36	0.90	0.67	0.88	0.76	0.75	0.59	0.63

Samples with grain-sizes ranging between 0.5 and 0.75 mm were selected for measurements. The samples were degassed at 343 K, down to a stabilised vacuum of 0.1 Pa, prior to the experiments. Methane does not behave like an ideal gas and this was taken into account by using the Beattie-Bridgeman equation (Beattie, Stockmayer 1951).

3. Results and Discussion

The obtained isotherms were described using the thermal sorption equation in the virial form:

$$\ln p = \frac{1}{T} \sum_{i=0}^n A_i v^i + \sum_{i=0}^k B_i v^i z \ln v \quad (1)$$

where:

- $A_0 \dots A_n$ and $B_0 \dots B_k$ — parameters of the best fit,
- n and k — are the degrees of approximating polynomials,
- p — the equilibrium pressure,
- v — the amount of the sorbed gas.

This equation was derived under the assumption that in the limited range of temperatures, the isosteric heat of sorption is temperature invariant (Czepirski, Jagiełło 1989). As it was shown in the paper cited, equation (1) can describe, within experimental accuracy, different sorption data with a relatively small number of empirical parameters. In order to establish an optimal number of parameters for the results, the fitting errors, σ were analysed:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\ln(p_i^{dos\acute{w}}) - \ln(p_i^{obl})]^2} \quad (2)$$

as a function of (n) and (k). It appeared that a satisfactory fit was obtained for $n = 3$, $k = 0$, and $z = 1$, for the systems studied. At $p \rightarrow 0$ equation (1) obeys Henry's law, and the Henry's constant, K_H , is given by:

$$K_H = \exp\left(\frac{-A_0}{T} - B_0\right) \quad (3)$$

The fitting parameters, errors and K_H constant values, calculated for temperature 298 K are listed in Table 4.

In Fig. 1 some typical methane sorption isotherms of the sample S-6 are presented.

It should be stressed that the numerical method applied in this paper is based on the minimalization of deviations of the regression curve for all experimental points. Due to

The parameters and fitting error estimation for the experimental isotherms, described with equation (1), calculated for the pressure values [in bar] and the adsorbed amount [in dm^3 STP/kg] and K_{H1} constant values, calculated for 298 K

Parametry i ocena błędów dopasowania izoterm eksperymentalnych za pomocą równania (1), obliczone dla ciśnienia wyrażonego w [bar] i ilości zasorbowanej w [dm^3 STP/kg] oraz stałe K_{H1} obliczone dla temperatury 298 K

Sample	$A_0 \cdot 10^{-3}$	$A_1 \cdot 10^{-1}$	$A_2 \cdot 10^1$	$A_3 \cdot 10^3$	B_0	$\sigma \cdot 10^2$	K_{H1} [$\text{dm}^3 \text{kg}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$]
S-6	-2.791	2.237	-0.805	0.000	8.028	4.0	3.810
B-10	-4.745	2.478	1.124	0.000	15.037	11.9	2.425
B-13	-2.931	3.519	0.000	0.000	9.149	19.1	1.986
Mo-7	-2.590	3.375	0.000	0.000	8.258	13.0	1.542
J-3	-3.821	3.222	9.628	0.000	11.743	8.8	2.942
GI-2	-4.161	3.670	-2.506	0.000	12.922	6.2	2.832
NR-1	-2.471	2.353	-1.967	4.998	5.893	3.8	11.011
W-4	-2.893	1.470	11.361	0.000	7.153	0.007	12.872

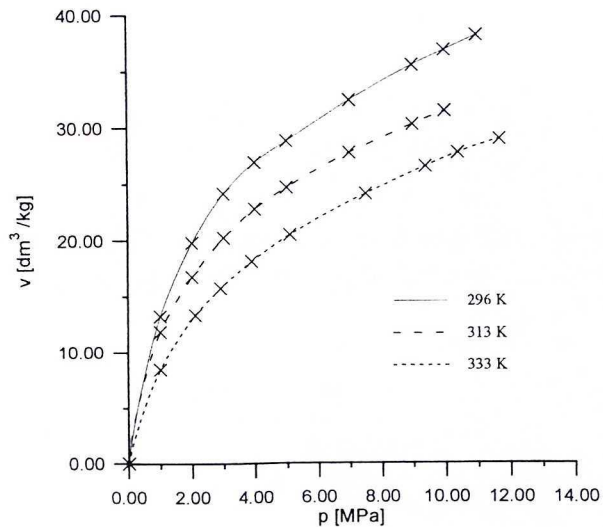


Fig. 1. Sorption isotherms of CH_4 on the sample S-6 at different temperatures

Rys. 1. Izotermi sorpcji metanu na węglu S-6 w różnych temperaturach

this fact the results obtained are correlated as the dependence on pressure and temperature simultaneously.

Equation (1) may be used for calculations of the isosteric heat of sorption, in function of coverage:

$$q_{st}(v) = -R \cdot \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_v = -R \sum_{i=0}^n A_i v^i \quad (4)$$

The constant A_0 in equation (4) makes it possible to calculate of the limiting values for the isosteric heat of sorption, at $v \rightarrow 0$:

$$q_{st}^0 = -R \cdot A_0 \quad (5)$$

The relationships between the isosteric heat values and the amount of adsorbed methane are shown in Fig. 3.

The isosteric heat values calculated for the systems studied by means of equations (4) and (5), are enumerated in Table 5. The values of q_{st}^0 characterise direct interactions between the sorbate molecules and the coal surface. In the last column of Table 5 the coefficient characterising the slope of curves shown in Fig. 2, *vs.* amount of sorption is presented. This coefficient shows how the magnitude of the change in q_{st} is

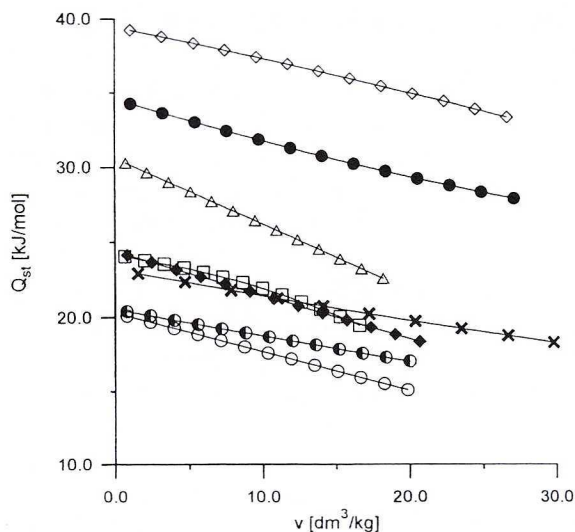


Fig. 2. Dependence of isosteric sorption heats on the amounts of sorbed CH_4 on the studied coal samples: $\times\times\times$ S-6, $\diamond\diamond\diamond$ B-10, $\blacklozenge\blacklozenge\blacklozenge$ B-13, $\circ\circ\circ$ Mo-7, $\triangle\triangle\triangle$ J-3, $\bullet\bullet\bullet$ G1-2, $\bullet\circ\bullet$ NR-1, $\square\square\square$ W-4

Rys. 2. Zależności izosterycznych ciepł sorpcji od ilości zasorbowanego CH_4 na badanych próbkach: $\times\times\times$ S-6, $\diamond\diamond\diamond$ B-10, $\blacklozenge\blacklozenge\blacklozenge$ B-13, $\circ\circ\circ$ Mo-7, $\triangle\triangle\triangle$ J-3, $\bullet\bullet\bullet$ G1-2, $\bullet\circ\bullet$ NR-1, $\square\square\square$ W-4

Isosteric heats of sorption calculated from equation (4) and (5)

Izosteryczne ciepła sorpcji obliczone za pomocą równań (4) i (5)

Sample	q_{st}^0 [kJ/mol]	Range of sorption [dm ³ /kg]	q_{st} for V_{min}	q_{st} for V_{max}	$\Delta q_{st}/\Delta v$ [kJ·dm ⁻³ ·mol ⁻¹]
S-6	23.2	1.6–39.2	22.9	16.9	0.16
B-10	39.4	1.1–26.6	39.2	33.3	0.23
B-13	24.3	4.0–17.4	23.2	19.3	0.29
Mo-7	21.4	3.9–16.9	20.4	16.7	0.28
J-3	31.7	4.7–15.9	30.3	25.4	0.43
Gl-2	34.5	2.7–22.1	33.8	28.8	0.26
NR-1	20.5	0.8–19.7	20.4	17.0	0.18
W-4	24.0	0.7–16.6	23.9	19.4	0.28

associated with a 1 dm³ STP change in sorption, i.e., how the distance between individual isotherms measured at different temperatures changes as amount of sorption increases.

The relationships tend to decrease: as sorption increases the isosteric heat of sorption values decreases. They do not attain the value of the heat condensation of CH₄ (8.8 kJ/mol). Such dependencies are characteristic of gases which non-specifically interact with the surface of solids. The values of isosteric heat of sorption obtained indicate the physical nature of the interaction between the methane molecules and the hard coal (De Boer 1953).

The highest value of the sorption heat occurred in the coal of a medium grade with a relatively loose structure of the coal matrix, reflected in its low true density (sample B-10). This sample is characterized by a characterizes relatively large volume of micropores and a small content of macerals of inertite type. It may be supposed that the significantly higher values of the isosteric heat of sorption, observed for this sample are due to sorption in pores of very small diameters (Ceglarska-Stefańska et al. 1995). Sample B-10 contains a few of macerals of inertite type (Fig. 3) as against samples NR-1 and W-4, which have the same volumes of micropores but a lot more of inertite. Samples NR-1 and W-4 reveal significantly lower values for the isosteric heat of sorption.

It is known that macerals of the inertite group, particularly fusinite, have a large heat capacity, and therefore absorb the energy of the sorption process.

The lower sorption heat of Gl-2 sample, which contain a lower volume of micropores and a large amount of inertite, probably related to an exceptionally high content

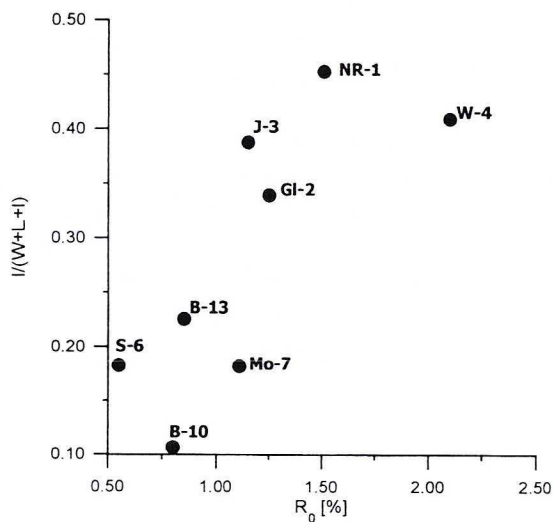


Fig. 3. Contribution macerals of inertite groups in maceral composition on dependencies from coal rank dependant on the rank of the coal

Rys. 3. Udział w składzie maceralnym macerałów grupy inertynitu w zależności od stopnia uwęglenia

of ash. Sample J-3 contains the most varied composition of macerals of uniform microporosity. Probably it is this heterogeneity of surface that accounts for the largest value of the coefficient in the last column of Table 5.

Values K_H of the remaining samples are similar to each other. The higher K_H value for high grade samples NR-1 and W-4 may be caused by stronger interactions of methane with the surface of the coal samples. They are characterised by the highest content of inertite with the lowest content of liptinite (Table 2).

4. Conclusions

This study of sorption provides new data with regard to storage processes of methane on hard coal of different grades.

By using the thermal sorption equation to plot methane sorption isotherms, it was possible to determine the isosteric sorption heats. The highest value of the isosteric sorption heat was found for low grade hard coals with a relatively loose coal matrix structure, the latter being indicated by low true density value and the lowest content of inertite (sample B-10). The feature is probably due to sorption in pores of very small diameter (comparable to the diameter of methane molecule).

The relationship between the isosteric sorption heats and the sorption show a tendency to decrease. They do not reach the values of the condensation heat for CH_4 (8.8 kJ/mole) even at the highest extent of sorption.

The presented investigations lead to the following conclusions:

- the isosteric heat of sorption values, observed in the hard coal-CH₄ system indicate the existence of non-specific interactions and are related to the sorption in micropores of diameters comparable to the diameter of a methane molecule,
- the isosteric heat of sorption values depends of maceral composition and the porous structure of coal, particularly its content of inertite is important,
- the relationship between isosteric heat of sorption values and the amount of adsorbed methane show the heterogeneity of the studied systems.

This work was sponsored by KBN (Scientific Research Committee), Warsaw, Poland, project no. 9 T12A 002 17

REFERENCES

- Bakaev V.A., 1989: Molecular theory of physical adsorption. doctoral dissertation. Moscow State University, Moscow.
- Beattie J.A., Stockmayer W.H., 1951: The thermodynamics and statistical mechanics of real gases. [In:] Taylor H.S. and Glasstone S. (Eds.), *A Treatise on Physical Chemistry*, Van Nostrand, Princeton, New York, vol. II, pp. 187ff. (esp. pp. 206, 234).
- Ceglarska-Stefańska G., Nodzeński A., Żyła M., 1995: Chemia powierzchni węgla kamiennego a wyrzutowość. *Karbo-Energochemia-Ekologia* 40, 279–283.
- Czepirski L., Jagiełło J., 1989: Virial type thermal equation of gas-solid adsorption, *Chem. Eng Sci.* 44, 797.
- De Boer J.H., 1953: The dynamical character of adsorption. Clarendon Press, Oxford, p. 32.
- Gusev V., Fomkin A., 1994: High-pressure adsorption of Xe on NaX zeolite by microcalorimetry and isosteric analysis. *J. Colloid Interface Sci.* 162, 279–283.
- Hill T.L., 1952: [In:] *Advances in catalysis and related subjects*. W.G. Frankenburg et al. (Eds.), vol. 41, p. 211, Academic Press, New York.
- Hołda S., Nodzeński A., Chudzik W., 1995: Sorpcja metanu na węglach kamiennych GZW w zależności od ciśnienia i temperatury. [W:] R. Ney i M. Kotarba (red.), *Opracowanie modeli oraz bilansu generowania i akumulacji gazów w serii węglonośnej Górnoląskiego Zagłębia Węglowego*. Wyd. CPPGSMiE PAN, Kraków, s. 159–167.
- Kotarba M., Ney R., 1995: Węglowodory w utworach węglonośnych górnego karbonu GZW. [W:] R. Ney i M. Kotarba (red.), *Opracowanie modeli oraz bilansu generowania i akumulacji gazów w serii węglonośnej Górnoląskiego Zagłębia Węglowego*. Wyd. CPPGSMiE PAN, Kraków, s. 7–24.
- Lopatkin A.A., 1983: Theoretical foundations of physical adsorption. Moscow State University, Moscow, p.118.
- Nodzeński A., 1990: Wysokociśnieniowa desorpcja dwutlenku węgla z węgla kamiennych, w aspekcie procesu uwalniania gazu z pokładu węglowego. *ZN AGH nr 1383, Chemia z.* 17, 1–108.
- Nodzeński A., 2000: Wysokociśnieniowa desorpcja ditlenku węgla i metanu z węgla kamiennego Zagłębia Dolnośląskiego. *Rozprawy Monografie* 95, Wyd. AGH, Kraków, 1–91.
- Scmyrka G., Kowalski A., Kosakowski P., Węcław D., 1995: Charakterystyka petrograficzna chemiczna i geochemiczna węgla z wybranych obszarów GZW. [W:] R. Ney i M. Kotarba (red.), *Opracowanie modeli oraz bilansu generowania i akumulacji gazów w serii węglonośnej Górnoląskiego Zagłębia Węglowego*. Wyd. CPPGSMiE PAN, Kraków, s. 75–98.

REVIEW BY: PROF. DR HAB. MIECZYSLAW ŻYLA, KRAKÓW

Received: 26 June 2001