



석탄층내 CH₄과 CO₂의 흡착거동에 의한 ECBM 효율성 분석

김기홍* · 성원모* · †한정민*,**

*한양대학교 자원환경공학과, **한국가스공사 연구개발원
(2013년 2월 7일 접수, 2013년 4월 15일 수정, 2013년 4월 15일 채택)

The Analysis of ECBM Efficiency about Sorption Rate between CH₄ and CO₂

Kihong Kim* · Wonmo Sung* · †Jeongmin Han*,**

*Dept. of Natural Resource and Environmental Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

**Gas Resources Technology Center, KOGAS R&D Division, Ansan, Korea

(Received April 12, 2012; Revised January 2, 2013; Accepted January 2, 2013)

요약

CO₂ 주입에 의한 석탄층 가스생산거동을 평가하기 위해서는 석탄에 대한 CH₄과 CO₂의 가스흡착거동을 파악하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 CO₂ 회수증진공법이 가능한 석탄층 심도내 압력과 온도가 흡착량에 미치는 영향을 파악하고자 하였다. 이를 위해서 압력은 상압에서 1400 psia의 범위까지, 온도는 15°C에서 45°C까지 10°C 간격으로 흡착량 실험을 수행하였다. 그 결과, CO₂와 CH₄ 모두 탄층 압력이 커질수록 흡착량이 증가하는 반면에, 온도가 증가할수록 CO₂와 CH₄의 흡착량은 일정한 비율로 감소하는 것으로 나타났다. 또한 심도 800m 이하의 범위내에서는 심도가 깊어질수록 CO₂ 격리량 및 CH₄ 생산량은 증가하지만, 심도에 대한 증가폭은 지속적으로 감소됨을 확인할 수 있었다.

Abstract - In order to assess gas production behavior for CO₂ ECBM, the sorption characteristics on coal are considered to be a key factor. In this study, we have investigated the change of the sorption rate of adsorbed gas as a function of pressure and temperature below the appropriate depth for CO₂-ECBM. The experiment were carried out under four different temperatures varying from 15°C to 45°C, while the coal pressure was varied from atmosphere to 1,400 psi for every temperature. From this results, the sorption rate both CO₂ and CH₄ increased with increasing the coal pressure. Otherwise, the sorption rate both CH₄ and CO₂ decreased linearly as the coal temperature increased. From the sensitivity studies on pressure and temperature change, it was experimentally identified that CO₂ sequestration rate and CH₄ production rate are better at deeper depths below a depth of 800 m in coal seams. However, the results showed continued decline in the increasing ratio of ECBM with formation depth.

Key words : ECBM, sorption rate, experiment, depth, efficiency

†Corresponding author:jmhan@kogas.or.kr

I. 서론

미국, 중국 등의 국가에서 신에너지 자원으로 각광을 받는 CBM 사업은 석탄층에 흡착되어 있는 메탄가스를 압력감소에 의해 탈착시켜 생산하는 것으로, 1980년대 초부터 미국내 에너지자원의 일환으로 연구가 시작되어 현재 미국 천연가스 총생산량의 10%를 생산하고 있는 실정이다[1]. 그러나 탄층의 낮은 투과도로 인해 탄층내 압력강하가 더디게 발생함에 따라서 대부분의 메탄가스가 탈착되지 못하고 암체내 잔존하게 된다. 그러므로 CBM은 재래가스전에 비해 가스회수율이 낮을 뿐만 아니라 감압을 위해 생산된 지층수를 처리하는 수처리 비용이 크므로 경제성이 낮은 단점을 가지고 있다. ECBM 공법중의 하나인 CO₂ 주입공법은 감압에 의해 메탄가스를 탈착시키는 CBM 생산과정과는 달리 석탄입자에 강한 흡착성을 갖는 CO₂를 석탄층에 주입하여 탄층내 잔존하는 메탄가스를 CO₂로 치환하여 생산하는 방법이다(Fig. 1). 이러한 CO₂ 주입공법은 코어실험에서 탄층내 메탄가스회수율이 거의 100%로 측정될 정도로 다량의 메탄가스 회수가 가능할 뿐만 아니라 온실가스인 CO₂ 지중격리에 따른 경제적 이익을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다[2].

Bachu(2007)는 CO₂ 주입공법을 적용하기 위한 석탄층 선정기준으로 3가지 조건을 제시하였는데, 우선 CO₂를 효과적으로 주입할 수 있기 위한 적정 투과도, 주입된 CO₂가 외부지층으로 누출되지 않기

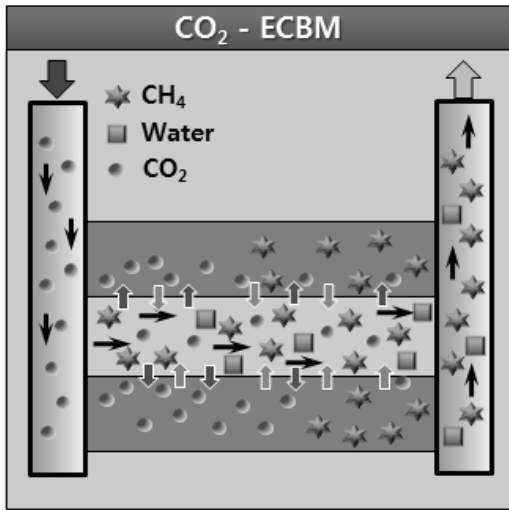


Fig. 1. The mechanisms for CO₂ displacement in coalbed.

위한 지질구조, 그리고 채광에 의한 경제성이 낮은 석탄층을 제시하였다[3]. 특히, CO₂ 주입시 야기되는 암체팽창현상에 의해 주입시점이후에 탄층 투과도가 감소하므로, 이를 고려하여 초기 탄층투과도는 최소 1~5 md 이상이어야 함이 제시된 바 있다[4].

석탄층 투과도는 석탄층의 유효응력에 의해서 영향을 받기 때문에 Fig. 2에서 도시된 바와 같이 지층심도가 깊어질수록 석탄층의 투과도는 감소하는 것이 일반적이다[5]. 이 때문에 전 세계 대부분의 CBM 생산정 심도는 1000 m 미만이며, Fig. 3에서 도시된 바와 같이 지열·지압구배의 지층조건내 존재 가능한

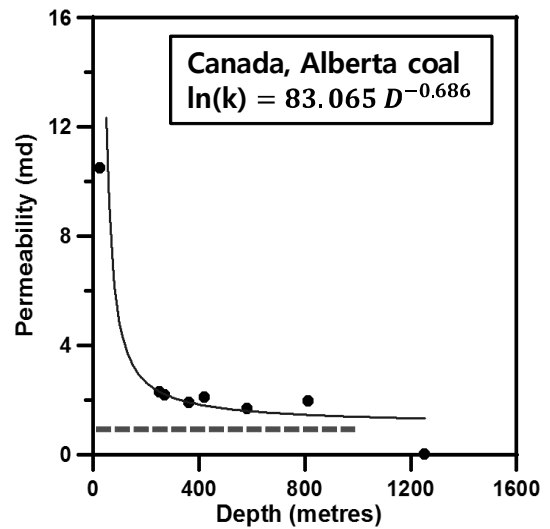


Fig. 2. The variation of coal permeability with depth in Alberta, Canada.

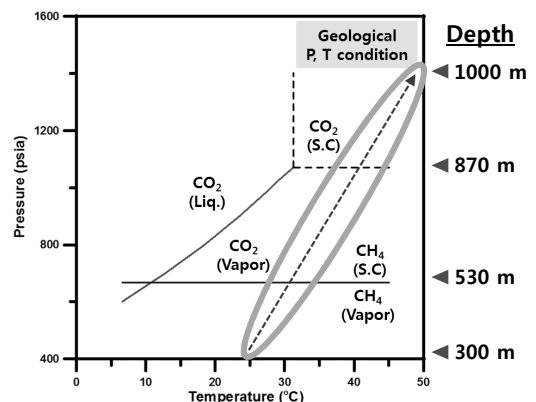


Fig. 3. Phase diagram of methane and carbon dioxide with depth.

CO₂와 CH₄의 상은 gas와 초임계로 볼 수 있다 [6].

가스생산산업에 있어 가장 중요한 연구 중 하나는 향후 가스 생산량을 예측하는 것이며, 이를 위해서는 우선적으로 탄층내 CO₂와 CH₄의 흡·탈착 거동을 파악하는 것이 핵심이다. Kim 등(2011)은 탄층내 가스흡착곡선이 CO₂ 격리량 및 CH₄ 회수율을 결정하는 핵심요인임을 확인하였다[7]. Bromhal 등(2005)은 CO₂가 CH₄에 비해 탄층입자에 2배이상의 흡착량이 발생하므로 효율적인 CO₂ 주입공법이 가능함을 제시한 바 있다[8]. 그리고 탄층압체에 대한 CO₂와 CH₄의 흡착량은 지층의 압력, 온도 및 습윤 조건에 의해 크게 영향을 받으므로 탄층조건에 의해 치환거동이 차이가 발생함을 알 수 있다[9-10].

그러나 기존 연구들은 대부분 제한적인 탄층온도 조건에서 압력과 품위가 가스 흡착량에 미치는 영향성 연구가 수행되었으며, 석탄층 심도변화에 의해 야기되는 압력과 온도조건하에서 CO₂와 CH₄의 흡착량 측정실험 연구는 미비한 실정이다.

본 연구에서는 가스 및 초임계상에서 탄층에 대한 흡착거동 변화양상을 파악하기 위해서 개별 흡착가스의 흡착량 측정실험을 수행하고, 이를 통해서 석탄층의 심도에 따른 CO₂ 격리량 및 CH₄ 생산량 변화를 파악하고자 하였다.

II. 실험 장비 및 방법

본 연구에서는 가스 및 초임계상에서의 탄층에 대한 흡착거동 변화양상을 규명하기위해서 4개의 온도조건하에서 1400 psia의 압력범위까지 개별 흡착가스의 흡착량 측정실험을 수행하고자 하였다. 석탄입자에 대한 가스 흡착량을 산출하기 위해서 널리 알려진 측정방법 중 하나인 압력측정법(manometric method)에 의한 실험 시스템을 설계 및 제작하였다. 저장반응기 및 흡착반응기의 온도는 ±0.1℃의 범위로 조정할 수 있으며, 압력측정법의 핵심 측정인자인 반응기내의 압력은 디지털 압력 측정기를 사용하여 0.1 psia의 변화까지 명확하게 측정할 수 있다. 또한 시험반응기의 양단에 0.5 μm의 필터를 설치하여 시험과정동안 시험반응기내에 위치한 석탄입자의 이동 및 유실을 방지하였다.

압력측정법에 사용되어지는 등온흡착식은 다음과 같다[11].

$$\rho_s V_{s1} + \rho_R V_{o1} = \rho_s V_{s2} + \rho_R V_{o2} + n_{excess} m \quad (1)$$

여기서, ρ는 가스밀도 (mol/mL), n_{excess}는 Gibbs 초과흡착량 (moll/g), m은 석탄의 중량 (g), V_s는 저

장반응기 부피 (mL), V_o는 자유공간부피 (mL)를 뜻한다. 색인의 s는 저장반응기, R은 흡착반응기를 의미하며, 1과 2는 실험 전·후를 뜻한다. 이 방식은 각기 다른 압력을 가지는 가스저장반응기와 시험반응기내에 존재하는 가스량과 상호간에 압력평형이 후에 존재하는 가스량을 비교하여 그 차이만큼의 가스가 시험반응기내에 분탄에 흡착되었다고 가정하여 이를 산출하는 방법이다. 이러한 방법으로 산출된 가스 흡착량을 Gibbs 초과 흡착량이라고 정의한다. 그러나 식 (1)의 방법에 의해 측정된 Gibbs 초과 흡착량은 흡착된 가스가 차지하는 부피를 무시하고 산출된 흡착량으로서, 이를 실제가스흡착량 (n_{absolute})으로 변환하기위해서는 식 (2)와 같은 보정이 필요하다.

$$n_{absolute} = \frac{n_{excess}}{\left(1 - \frac{\rho_{free}}{\rho_{adsorbed}}\right)} \quad (2)$$

여기서 흡착된 가스의 밀도 (ρ_{adsorbed})는 일반적으로 끓는점에서의 액체밀도값을 주로 고정하여 사용하는데, CO₂의 경우는 삼중점에서의 액체밀도치가 적용되어진다. 그러므로 흡착된 가스의 밀도치는 CH₄은 0.421 g/cc, CO₂는 1.18 g/cc로 각각 결정하였다[12].

분석탄층은 심도 300 m 지역에서 채취한 몽골지역 석탄으로서, Table 1에서 보여지듯이 고정탄소가 27%, 휘발성물질이 28%의 구성을 가지고 있다. 이를 무수·무회기준(Dry Ash Free)으로 변환하여 Stach 분류법에 의해 산출된 품위는 갈탄으로 나타났다 [13].

취득된 현장피탄은 가스흡착량 측정실험을 위해 입자최대직경이 150 μm (100 mesh)인 분탄 크기로 변환하였으며, 수분이 흡착량에 미치는 영향을 제한하기 위해서 실험수행 전에 90 °C의 온도에서 15 시간동안 건조하였다. 저장반응기와 흡착반응기의 내부부피는 가스의 부피팽창법을 통해 측정된 결과 123.2 cc로 산출되었으며, 흡착반응기내 분탄의 무게는 92.85 g이다. 흡착반응기내의 분탄을 제외한 자유공간부피(Void volume, V_o)의 크기는 분탄입자의 압축성에 의해 압력에 따라 변화할 수 있다. 본 연구에서는 비흡착가스인 He (99.999%)을 사용하여 압력에 따른 자유공간부피 변화를 식 (3)과 같이 산출하였다. 이를 흡착가스의 흡착량 측정식에 적용하여 압력에 따른 분탄압체의 압축현상이 흡착량 결과에 미치는 오차를 보정하였다.

Table 1. Result of proximate analysis about coal sample

Moisture	Ash	VM	FC
10.88 %	33.40 %	28.33 %	27.39 %

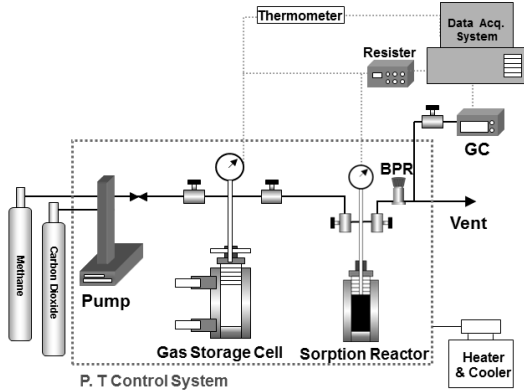


Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus for sorption.

$$V_o (ml) = 74.378 + 1.883 \times 10^{-3} P (psia) \quad (3)$$

CH₄과 CO₂는 지열조건하에서 압력에 따라 가스 또는 초임계 상태이므로, 이러한 상이 흡착량에 미치는 영향을 파악하기 위해서 압력은 상압에서 1400 psia의 범위까지, 온도는 15 °C에서 45 °C까지 10 °C 간격으로 흡착량 실험곡선을 산출하였다. 가스유체의 불순물에 의한 오차를 최소화하기 위해서 고순도의 CH₄ (99.995%)과 CO₂(99.995%)를 사용하였으며 1400 psia의 고압조건으로 가압하기 위해서 ISCO사의 시린지펌프를 사용하였다. 석탄분탄에 대한 CH₄과 CO₂의 흡착량 측정은 압력이 일정하게 유지되는 흡착반응 3시간이후시점의 압력자료를 활용하여 측정하였으며, 개별적인 압력과 온도에서의 CH₄과 CO₂ 가스 밀도는 NIST website에 의해 도시된 자료를 활용하여 흡착량 결과를 산출하였다[14]. 또한 측정된 실험결과를 활용하여 압력과 온도가 석탄층내 흡착량에 미치는 영향을 평가하고, 내삽법을 통해 CO₂ 주입공법 적용시 석탄층의 심도변화에 따른 CO₂ 격리량 및 CH₄ 생산량 변화를 파악하고자 하였다.

III. 결과 분석

3.1. 석탄층내 가스흡착거동에 미치는 압력온도 영향

탄층표면의 가스흡착거동을 묘사하는 식은 랭마이어(Langmuir) 식 이외에도 BET 모델, 에너지이론 모델이 존재하지만, 실제 가스개발현장에서 사용되는 상용저류전산모델은 주로 랭마이어식에 의해서 묘사되어진다[15]. 이에 근거하여 단일성분의 흡착거동은 식 (4)와 같이 묘사된다.

$$V_{absolute} = \frac{V_{max} P}{P_L + P} \quad (4)$$

이때 V_{max} (SCF/ton)와 P_L (psia)은 랭마이어지수로서 각각 탄층내 이론적으로 흡착가능한 최대흡착량과 최대흡착량의 1/2의 흡착량을 만족할때의 압력을 의미하며, $V_{absolute}$ (SCF/ton)는 특정압력에서 석탄 톤당 실제가스흡착량을 의미한다. 그러므로 식 (2)에서 산출된 가스흡착량(n_{excess} , $n_{absolute}$)을 현장체제로 변환하여 비교·분석하였다.

우선, 분탄내 압력이 CH₄과 CO₂의 흡착량에 미치는 영향을 보기 위해서 45°C의 온도에서 상압부터 1400 psia까지 순차적으로 압력을 증가하여 실험을 수행하였다. 그 결과, CH₄의 경우 압력이 클수록 Gibbs 초과흡착량이 지속적으로 증가하는 반면에, CO₂의 경우는 임계압력인 1070 psia에서 오히려 흡착량이 감소하는 결과가 나타났다(Fig.5). 이는 CO₂는 CH₄에 비해 압력에 따른 가스밀도가 비선형적으로 크게 증가함에 따라서 식 (2)에서 볼 수 있듯이 공극내 존재하는 gas와 흡착가스간의 밀도비의 영향이 점차 커지기 때문이다(Fig.6). 그러나 이러한 흡착가스의 밀도효과를 보정한 실제가스측정량은 가스 및 초임계상에서 CH₄과 CO₂ 모두 압력이 커질수록 흡착량은 증가하였다. 가스상의 CH₄과 CO₂의 경우 모두 압력이 증가할수록 증가폭이 점차 감소되는 비선형적인 거동을 보이며, 이러한 양상은 CO₂에 비해 CH₄의 경우가 더 큰 것으로 나타났다. 이러한 CH₄과 CO₂ 실제가스흡착량의 압력에 대한 비선형적인 흡착거동은 초임계영역의 CO₂ 영역을 제외하면 랭마이어 흡착식에 의해 효과적으로 묘사할 수 있음을 확인하였다. 이러한 양상은 Fig. 7에서 보여지듯이 35°C의 온도조건에서도 유사하게 산출되었다. 그러나 초임계 영역의 CO₂의 경우는 단층흡착에 의해 묘사되는 랭마이어 흡착량에 비해 더 많은 양의 흡착이 발생하는 것으로 나타났다. 이는 고압의 초임계영역 CO₂의 경우 탄층내 유체 흡착시 다

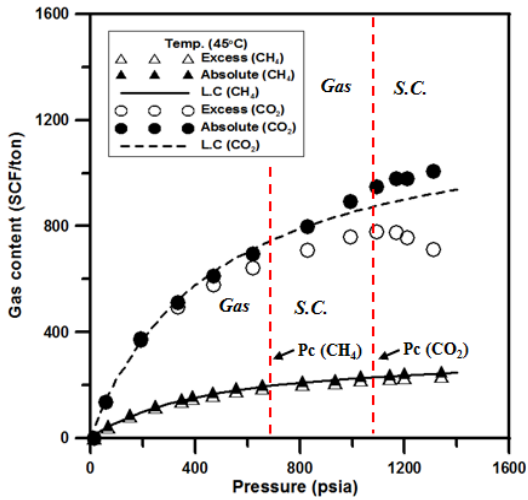


Fig. 5. CO₂ and CH₄ sorption rate according to the change in pressure at temperature of 45°C.

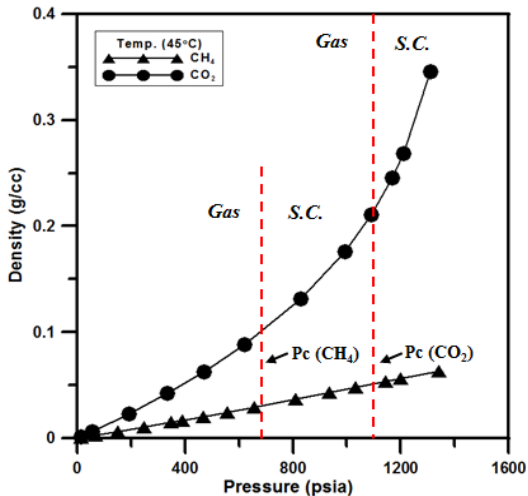


Fig. 6. CO₂ and CH₄ density according to the change in pressure at temperature of 45°C.

중흡착거동이 발생하거나 또는 분탄입자에 잔류되어 존재하는 수분에 초임계영역의 CO₂가 용해되어 단층흡착에 의해 계산된 흡착량보다 보다 큰 값이 산출된 것으로 판단되어진다.

일반적인 지압·지열구배에서는 액화 CO₂가 생성되는 가능성이 희박하므로, 15°C와 25°C의 경우는 CO₂가 기체상태로 존재하는 포화압력(P_{sat})이하의

Table 2. Langmuir coefficient parameters for adsorption of coal

Temp. (°C)	CH ₄		CO ₂	
	P _L (psia)	V _L (SCF/ton)	P _L (psia)	V _L (SCF/ton)
15	285	327	235	1115
25	326	325	297	1121
35	373	320	386	1218
45	457	333	464	1250

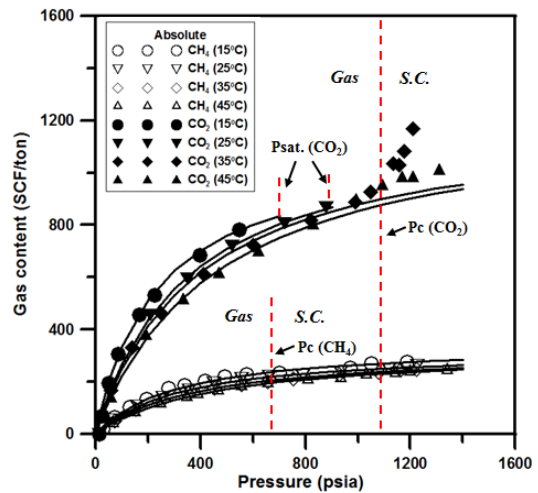


Fig. 7. CO₂ and CH₄ absolute sorption rate according to the change in pressure (below 800 psia) at different temperature, namely 15, 25, 35 and 45 °C.

조건에서 실험을 수행하였으며, 그 결과 압력이 증가할수록 흡착량이 커지며 그 거동양상은 랭마이어 흡착식에 의해 효과적으로 묘사 가능함을 알 수 있었다. 또한 45°C조건에서 CH₄ 흡착량 대비 CO₂ 흡착량의 비는 모든 압력조건에서 3 이상으로 산출되어 석탄층에 CO₂ 주입시 효과적인 CH₄과 CO₂간의 효과적인 치환이 발생됨을 알 수 있다.

석탄층의 온도가 증가할수록 메탄가스의 흡착량이 감소한다는 것은 기존 연구를 통해서 알려져 있다[16]. 본 연구에서는 다양한 고정된 압력조건에서 온도에 의해서 변화되는 CH₄과 CO₂의 흡착량을 평가하고자 하였다.

Fig. 8은 100, 300, 500 psia의 고정된 압력조건에서

흡착량의 변화를 나타낸 그림이다. 그 결과, 가스상에서는 압력과는 달리 온도가 증가할수록 CH₄과 CO₂ 모두 흡착량이 선형적으로 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 탄층내 온도조건이 흡착량에 미치는 변화양상은 CH₄의 경우는 흡착량 대비 대략 0.70%/°C이고 CO₂가 0.67%/°C로 유사하게 산출되

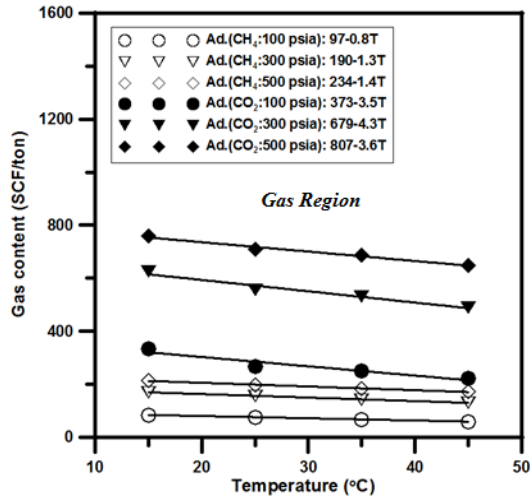


Fig. 8. CO₂ and CH₄ absolute sorption rate corresponding to the change in temperature at a pressure of 100, 300, and 500 psia.

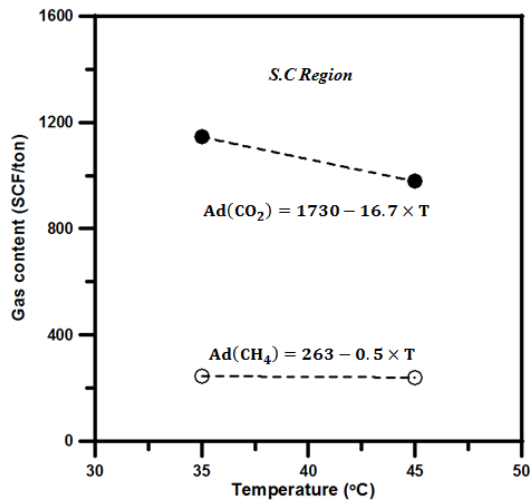


Fig. 9. CO₂ and CH₄ absolute sorption rate corresponding to the change in temperature at a pressure of 1200 psia.

었지만, CO₂의 경우는 흡착량이 CH₄에 비해 3배이상 크기 때문에 CO₂ 격리량 측면에서는 탄층의 온도조건을 평가하는 것이 보다 더 중요함을 알 수 있다. 초임계영역인 1200 psia인 압력조건에서도 가스상에서와 마찬가지로 온도가 증가할수록 흡착량이 감소하는 것으로 나타났지만 CH₄에 비해 CO₂의 경우가 그 감소폭이 크게 산출됨을 확인할 수 있었다 (Fig. 9).

3.2. 탄층심도에 따른 ECBM 효율성 분석

지층의 압력과 온도는 심도가 깊어질수록 증가하는 것이 일반적이다[17]. 앞서 수행한 구간별 압력과 온도에 따른 CH₄과 CO₂의 흡착량 측정실험결과를 내삽법을 활용하여 본 석탄시료를 대상으로 한 심도별 석탄층내 흡착량 결과로 환산하고, 이를 통해서 심도에 따른 CO₂ 주입공법의 효율성을 평가하고자 하였다. 이에 대한 결과를 Fig. 10과 Table 3에 도시하였다. 초임계영역의 CO₂ 경우는 실험자료의 수가 제한적이므로 심도 800 m이하, CO₂가 가스상으로 존재하는 범위로 국한하여 해석을 수행하였다.

앞서 압력이 흡착량에 미치는 영향은 그 크기가 커질수록 감소하는 반면에 온도가 흡착량에 미치는 영향은 일정함을 확인하였다. 그러므로 석탄층내 CH₄ 흡착량은 낮은 심도구간에서는 흡착량에 미치는 압력영향에 비해 온도가 미치는 영향이 매우 작으므로 심도에 따른 흡착량의 증가폭이 크다. 그러나 심도 600 m와 800 m사이의 깊은 심도구간에서는 압력이 흡착량에 미치는 영향이 감소하는 반면에

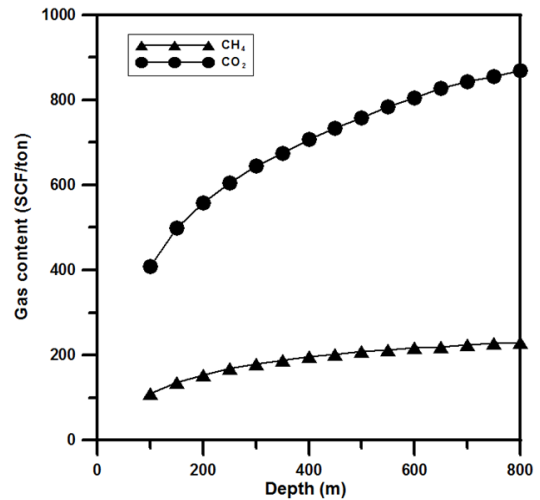


Fig. 10. CO₂ and CH₄ adsorption gas rate with depth.

Table 3. CH₄ and CO₂ adsorption rate with depth

Depth (m)	P (psia)	T (°C)	Adsorption rate (SCF/ton)	
			CH ₄	CO ₂
100	152	18	109	409
200	273	21	153	558
300	394	24	179	645
400	515	27	196	707
500	637	30	208	759
600	758	33	217	805
700	880	36	224	843
800	1001	39	230	869

온도가 미치는 영향은 일정하게 유지되므로 흡착량에 미치는 압력과 온도영향이 서로 상쇄되어 심도에 따른 흡착량 변화가 미비함을 확인할 수 있었다. 하지만 본 석탄에 대한 CO₂ 흡착량의 경우 심도 600 m와 800 m사이의 높은 압력구간에서도 압력에 대한 흡착량 증가영향이 온도에 따른 감소영향보다 상당히 크게 나타나므로 CH₄에 비해서 심도에 따른 흡착량 증가폭이 상대적으로 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 800 m 구간까지의 심도범위에서는 CO₂ 격리량 및 CH₄ 가스 회수량 측면의 경우 심도가 깊을수록 보다 더 효율적임을 알 수 있으며, 그 증가폭은 심도에 따라 점차 감소됨을 확인할 수 있다.

IV. 결론

본 연구에서는 CO₂ 회수증진공법이 가능한 석탄층 심도구간내 흡착가스의 상에 따라 압력과 온도가 탄층에 대한 흡착량변화에 미치는 영향을 파악하고자 실험을 수행하였다. 이를 통해서 산출된 실험결과를 활용하여 내삽법을 통해 CO₂ 주입공법 적용시 석탄층의 심도변화에 따른 CO₂ 격리량 및 CH₄ 생산량 변화를 규명하고자 하였다.

(1) 탄층내 CH₄의 경우 가스 및 초임계상에서 압력이 증가할수록 가스흡착량이 커지지만, 그 증가폭은 점차 감소하는 비선형적인 흡착거동을 보인다.

(2) 탄층내 CO₂의 경우 초임계영역을 제외하면 압력의 증가에 따라 비선형적인 흡착거동을 보이지만 초임계영역내에서는 압력에 따른 흡착량 증가양

상이 가스상에 비해서 커짐을 확인하였다.

(3) 본 석탄시료의 경우 탄층내 온도가 증가할수록 CH₄과 CO₂ 흡착량은 선형적으로 각각 흡착량 대비 0.70%/°C, 0.67%/°C씩 감소되며, CO₂의 경우 가스상에 비해 초임계상의 감소폭이 더 큼을 확인하였다.

(4) 심도 800m이하 조건에서 CO₂ 격리량 및 CH₄ 가스 회수량 측면에서는 심도가 깊을수록 보다 더 효율적임을 알 수 있으며, 그 증가폭은 심도에 따라 지속적으로 감소됨을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 2012년도 지식경제부에서 시행한 “석탄층 메탄가스 자원화 엔지니어링 핵심기술(증진/포집/정제) 개발”과제의 일환으로 수행되었습니다. 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] Kim, K.H., Sung, W. M., Han, J. M. and Lee, T. H., “The effect of aquifer condition on methane recovery for CO₂ injection in coalbed,” *Geosystem Eng.*, 15(4), 247-260, (2012)
- [2] Jessen, K., Lin, W. and Kovsek, A. R., “Multi-component Sorption Modeling in ECBM Displacement Calculations,” *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 1-10, (2007)
- [3] Bachu, S., “Carbon dioxide storage capacity in uneconomic coal beds in Alberta, Canada: Methodology, potential and site identification,” *Int. J. Greenhouse gas control* 1, 430-443, (2007)
- [4] Gale, J., and Freund, P., “Coal-bed methane enhancement with CO₂ sequestration worldwide potential,” *Environ. Geosci.* 8 (3), 210-217, (2001)
- [5] Dawson, F. M., “Coalbed methane: a comparison between Canada and the United States.,” Geological Survey of Canada, Bulletin. 489, Ottawa, ON, Canada, (1995)
- [6] Bachu, S., “CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment,” *Progress Energy Combust Sci.*, 34 (2), 254-273, (2007)
- [7] Kim, K. H., Kim, S. J., Lee, M. K. and Sung, W. M., “The effect of CO₂-CH₄ sorption phenomena on methane recovery of coalbed methane,” *Geosystem Eng.*, 14(3), 127-133, (2011)
- [8] Bromhal, G. S., Sams, W. N., Eterkin, T. and

- Smith, D. H., "Simulation of CO₂ sequestration in coalbeds: the effect of sorption isotherms," *Chemical Geology*, 217, 201-211, (2005)
- [9] Crosdale, P. J., Moore, T. A. and Mares, T. E., "Influence of moisture content and temperature on methane adsorption isotherm analysis for coals from a low-rank, biogenically-sourced gas reservoir," *Int. J. of Coal Geology*, 76, 166-174, (2008)
- [10] Krooss, B. M., Bergen, F. V., Gensterblum, Y., Siemons, N., Pagnier, H. J. M. and David, P., "High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals," *Int. J. of Coal Geology*, 51, 69-92, (2002)
- [11] Kim, H. J., Shi, Y., He, J., Lee, H. H. and Lee, C. H., "Adsorption characteristics of CO₂ and CH₄ on dry and wet coal from subcritical to supercritical condition," *Chemical Eng. Journal*, 171, 45-53, (2011)
- [12] Arri, L.E., Yee, D., Morgan, W. D. and Jean-somme, M. W., "Modeling Coalbed Methane Production with Binary Gas Sorption," *SPE Rocky Mountain Regional Meeting*, 1-14, (1992)
- [13] Stach, E., Mackowsky, M. T., Teichmuller, M., Taylor, G. H., Chandra, D., and Teichmuller, R., "*Stach's textbook of coal petrology*," Bloomington, Indiana University, (1998)
- [14] NIST, Thermophysical Properties of Fluid system. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- [15] David, H. S., Meer, L. G., and Gunter, W. D., "Numerical simulator comparison study for enhanced coalbed methane recovery process, part 1 : Pure carbon dioxide injection," *SPE Gas technology symposium*, 30, (2002)
- [16] Jienan, P., Quanlin, H., Yiwen, J. Heliang, B., and Yanqing Z., "Coalbed methane sorption related to coal deformation structures at different temperatures and pressure," *Fuel*. 102, 760-765, (2012)
- [17] Lee, Y. S., Kim, K. H., Lee, T. H., Sung, W. M., Park, Y. C. and Lee, J. H. "Analysis of CO₂ endpoint relative permeability and injectivity by change in pressure, temperature, and phase in saline aquifer" *Energy Sources, Part A*, 32(1), 83-99, (2010)