

吸附势理论在煤层气吸附/解吸中的应用

苏现波¹⁾, 陈润²⁾, 林晓英¹⁾, 宋岩³⁾

1) 河南理工大学, 河南焦作, 454000;

2) 中国矿业大学, 江苏徐州, 221008;

3) 中国石油勘探开发研究院, 北京, 100083

内容提要:煤层气的吸附/解吸将导致煤层甲烷碳同位素以及煤层气多组分分馏,使得煤层气富集区预测成为可能;并为揭示注入CO₂增强CH₄产出提供依据。本文根据Polanyi吸附势理论和实测及收集的等温吸附试验数据,探讨煤层甲烷碳同位素和多组分气体的分馏。通过研究,得到如下两个结论:①¹³CH₄在煤表面的吸附势普遍高于¹²CH₄,也就是说¹³CH₄与¹²CH₄相比具有优先吸附、滞后解吸的特点。这种差异具有随压力增加而增加的特点。②煤层气吸附/解吸过程中CH₄和CO₂的分馏可归纳为以下3种情形:a. CO₂和CH₄的吸附/解吸等温线不相交,CO₂的吸附势大于等于CH₄,在CO₂和CH₄吸附势接近的中压阶段(1~2.5 MPa)不利于注CO₂驱CH₄,高压、低压阶段均有利;b. 因CH₄的吸附/解吸等温线相交造成CH₄和CO₂的吸附特性曲线相交,在高压条件(>2.5 MPa)下利于注CO₂驱CH₄;c. 因CO₂的吸附/解吸等温线相交造成CH₄和CO₂的吸附特性曲线相交,在高压条件(>2.5 MPa)下利于注CO₂驱CH₄。吸附势理论的引入为定量评价注入二氧化碳驱甲烷工艺参数和有利储层的选择提供了方法,并揭示了在高压条件(>2.5 MPa)下总是有利于向煤层注入CO₂强化CH₄产出。

关键词:吸附势理论;甲烷碳同位素;多组分气体;吸附-解吸;分馏效应

煤层气作为一种新型洁净能源,其主要成分是甲烷,原始状态下甲烷含量占95%以上,除此以外还含有少量的二氧化碳、氮气、重烃以及惰性气体(苏现波等,2001)。因此,煤对甲烷以及其他气体的吸附一直是广大煤层气地质工作者关注的焦点(Joubert et al., 1974; Laxminarayana et al., 1999; Zhang et al., 2001; Busch et al., 2003a, 2003b; Cui et al., 2004; 钟玲文, 2004)。大量的研究表明,二氧化碳、甲烷或其混合气体在煤中的吸附隶属Ⅱ型等温吸附线,可用兰氏方程定量描述(苏现波等, 2001)。同时发现煤对两种不同碳同位素甲烷以及甲烷和二氧化碳的亲合能力存在显著差异:煤对¹³CH₄具有优先吸附、滞后解吸的特征;煤对二氧化碳具有优先吸附、滞后解吸的特征(苏现波等, 2001)。已有的研究表明,煤对气体的吸附能力受煤的性质:煤岩组分、煤阶、煤体变形、水分等内在因素的控制,长期以来关于这些方面的研究基本达成一致认识(King et al., 1944; Ettinger et al., 1966; Unsworth et al., 1989; 钟玲文

等, 1990; Gamson et al., 1992; Yee et al., 1993; Mukhopadhyay et al., 1997; Yamazaki et al., 1997; Beamish et al., 1998; Crosdale et al., 1998; 苏现波等, 2005; 张晓东等, 2005)。温度、压力对吸附能力的影响也已经明确(King et al., 1944; Gamson et al., 1992; Gray, 1992; Yee et al., 1993; 周荣福等, 2000; 张力等, 2000)。同时,基于煤对二氧化碳优先吸附、滞后解吸这一特性和《京都议定书》签约国的承诺,开创了温室气体减排和煤层气强化开发的新途径。即利用煤优先吸附二氧化碳的特征,将二氧化碳储存在目前还不具备经济开发价值的煤层中,以减少向大气的排放(Jack et al., 2001);将二氧化碳注入煤层以驱使甲烷的快速产出(Stevens et al., 1999; Clarkson et al., 2000; Reeves, 2002; 吴建光等, 2004)。

长期以来关于煤层气在煤表面的吸附势研究涉足者甚少,有限的文献将吸附势理论引入到煤吸附气体研究中,发现煤这种多孔碳质材料对气体的吸附完全可以用吸附势理论描述(崔永君等, 2005;

注:本文为国家计划“973”项目(编号 2002CB211705)、国家自然科学基金项目(编号 50534070)和河南省生物遗迹与成矿过程重点实验室开放基金项目(编号 otmp0806)资助成果。

收稿日期:2008-05-07;改回日期:2008-07-26;责任编辑:周健。

作者简介:苏现波,男,1963年生。教授,长期从事煤层气地质学与勘探开发领域的科研工作。通讯地址:454000,河南省焦作市高新区世纪大道2001号,河南理工大学资源环境学院;电话:0391-3987981;Email: suxianbo@263.net。

Su et al. , 2006)。¹³CH₄与¹²CH₄、以及煤层气不同组分在煤表面吸附势差异性的研究至今还没人涉足,致使以往发现的煤层气吸附-解吸过程中发生的甲烷碳同位素以及煤层气组分分馏现象无法合理解释。探讨¹³CH₄与¹²CH₄以及煤层气不同组分在煤孔隙表面吸附势的差异性、合理解释以往发现的困惑人们的现象是本文的主旨。同时,将吸附势理论引入多组分气体解吸特征的描述,也可对定量评价注入二氧化碳驱甲烷工艺参数和有利储层的选择提供了方法。

1 实验与结果

将煤样破碎至 60 目以下,经 30℃下平衡水分后,进行 30℃等温吸附实验,最大平衡吸附压力为 10 MPa 左右,吸附气体为 CH₄。根据国家标准(GB212-91)进行煤的工业分析。本文按一个煤阶系列进行 18 个煤样的等温吸附实验,选取了 4 个不同煤阶($R_o=0.54\%$, 0.88% , 1.44% , 4.12%)煤样的实验结果进行吸附势计算(表 1,图 1)。吸附实验在 Terratek 公司生产的 IS-100 型等温吸附实验仪上进行。

表 1 等温吸附实验结果

Table 1 The results of adsorption isotherm experiments

$R_o(\%)$	0.54	0.88	1.44	4.12
温度(℃)	30	30	30	30
P_L (MPa)	1.68	6.43	3.44	2.22
V_L (m ³ /t)	13.15	25.89	28.82	41.4

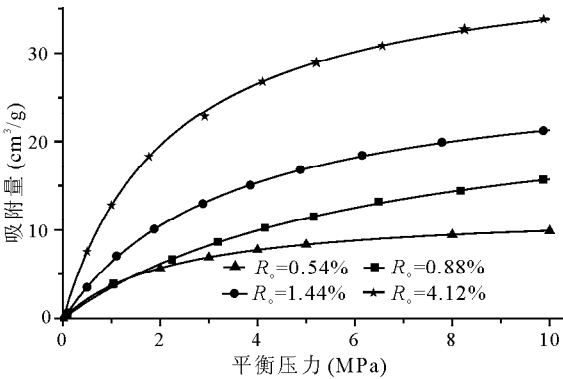


图 1 不同煤阶等温吸附曲线

Fig. 1 The measured adsorption isotherm of methane on coals with different rank

2 吸附势和吸附空间的计算

诞生近 100 年的吸附势理论认为气体与固体之

间的吸附作用力为色散力,因此吸附与温度无关,吸附势按吸附空间的分布曲线是唯一的,该曲线称吸附特性曲线(顾惕人等,2001)。该理论在非极性碳质吸附剂对气体的吸附中得到了成功应用(Dubinin, 1960; Ozawa et al. , 1976; 高德霖等, 2003)。煤作为一种特殊的多孔碳质材料,对气体的吸附服从兰氏单分子层理论,这已为大量的吸附实验所证实。但要了解不同温度下的吸附能力就必须进行实验,同时也无法比较¹³CH₄与¹²CH₄吸附的差异性。本文将吸附势理论引入煤吸附气体的研究中,有效弥补了这两个不足。

2.1 吸附势的计算

由吸附势理论建立的吸附势与压力的关系为(顾惕人等,2001):

$$\epsilon = \int_{P_i}^{P_0} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_0}{P_i} \tag{1}$$

式中: P 为平衡压力(MPa); ϵ 为吸附势(J/mol); P_0 为气体饱和蒸汽压力(MPa); P_i 为理想气体在恒温下的平衡压力(MPa); R 为普适气体常数,取值为 8.3144 J/(mol·K); T 为绝对温度(K)。

由于煤层气组分在煤体表面的吸附已经处于临界温度之上,临界条件下的饱和蒸汽压力便失去了物理意义。本文采用了 Dubinin 建立的超临界条件下虚拟饱和蒸汽压力的经验计算公式(Dubinin, 1960):

$$P_s = P_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \tag{2}$$

式中: P_c 为气体的临界压力(MPa); T_c 为气体的临界温度(K)(表 2)。则(1)式修改为:

$$\epsilon = \int_{P_i}^{P_0} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_s}{P_i} \tag{3}$$

表 2 甲烷和二氧化碳物理化学参数

Table 2 Physical chemistry parameters of CH₄ & CO₂

物理化学参数	CH ₄	CO ₂
临界温度(K)	190.6	304.2
临界压力(MPa)	4.62	7.39

2.2 吸附空间的计算

吸附空间是指煤中可供气体吸附的场所,根据等温吸附数据和下式计算(高德霖等,2003):

$$\omega = V_{ad} \frac{M}{\rho_{ad}} \tag{4}$$

式中: ω 为吸附空间(cm³/g); V_{ad} 为实测吸附量(mol/g); M 为气体的分子量(g/mol); ρ_{ad} 为气体吸附相密度(g/cm³),由如下经验公式计算(Ozawa et

al. , 1976):

$$\rho_{ad}=\frac{8P_c}{RT_c}M$$

(5)

式中:R 为普适气体常数,在该式的取值为 8. 205 cm³ · MPa/(mol · K)。

在采用上述公式计算不同煤样、不同压力下的吸附空间时,必须先将实测的标准状态下的吸附量换算成摩尔体积;同时分别计算¹³CH₄、¹²CH₄、CH₄、CO₂在煤孔隙表面的吸附空间。并由此可见¹²CH₄、¹³CH₄吸附空间的不同是由于分子量的不同而造成的。

2.3 吸附特征曲线的绘制

将上述公式计算的气体的吸附势和与之对应的吸附空间作图,获取吸附(解吸)特性曲线。特性曲线可由三阶多项式拟合定量表达:

$$\epsilon=a+bw+cw^2+dw^3$$

(6)

式中:a、b、c、d 为常数。

3 吸附特征曲线的应用

3.1 甲烷吸附特征曲线的应用

以往的研究表明,煤层气吸附/解吸过程中¹²CH₄优先解吸、¹³CH₄滞后解吸(张建博等, 2000)。也就是说,随解吸时间增加,解吸甲烷碳同位素具有变重趋势。同时也发现¹²CH₄的扩散、运移速率高于¹³CH₄,从而造成浅部煤层甲烷碳同位素轻、中深部重的现象(Su et al. , 2005)。本文建立¹³CH₄与¹²CH₄在煤孔隙表面的吸附特性曲线可对上述现象进行合理解释。由 4 个不同煤阶煤吸附¹³CH₄与¹²CH₄的特性曲线(图 2)可知:¹³CH₄在煤孔隙表面的吸附势与吸附空间普遍大于¹²CH₄,且有随压力增加而增加的趋势,说明在高压下煤对¹³CH₄的选择性更强。由公式(3)可知,在吸附势相同时,吸附同样体积的甲烷所需的压力¹³CH₄比¹²CH₄低,说明¹³CH₄与煤表作用的色散力高于¹²CH₄。换句话说,在等压条件下优先解吸的是¹²CH₄。从吸附势角度充分说明煤对¹³CH₄具有优先吸附、滞后解吸的特点。这正是煤层¹²CH₄优先解吸、扩散、运移的主因,也是甲烷碳同位素分馏的主要机理。可见无论是实验室(张建博等,2000)(表 3),还是自然状态下(Su et al. , 2005)(图 3)都发现了¹²CH₄优先解吸、扩散、运移、并引起同位素分馏现象(图 2)。

3.2 CH₄和 CO₂吸附特征曲线的应用

情形 I:以德国 Argonne premium 煤的吸附-解吸为代表(Buschetal. ,2003a)。相同压力条件

表 3 解吸过程中甲烷碳同位素值(数据引自张建博等, 2000;Strapoc et al. ,2006;杨宜春,1992)

Table 3 The value of methane carbon isotope during the process of desorption (collected from Zhang et al. , 2000; Strapoc et al. , 2006; Yang, 1992)

煤样	解吸时间	δ ¹³ C(‰)
HG2-4-1 ^①	4 h	−33. 08
	24 h	−33. 11
	96 h	−29. 88
HG2-13-1 ^①	4 h	−37. 76
	24 h	−33. 98
	96 h	−29. 56
HG3-3-1 ^①	4 h	−35. 23
	24 h	−34. 91
	96 h	−34. 10
HG3-9-2 ^①	4 h	−35. 80
	24 h	−35. 55
	96 h	−34. 58
II-3/2 ^②	5 d	−56. 86
	57 d	−56. 02
	95 d	−55. 55
V-3/1 ^②	1 d	−57. 42
	2 d	−57. 60
	3 d	−57. 05
	5 d	−57. 03
	7 d	−56. 70
	8 d	−56. 23
	15 d	−56. 56
	36 d	−56. 64
	50 d	−56. 06
V-3/1 ^②	64 d	−55. 68
	1 d	−57. 60
	5 d	−57. 38
	15 d	−56. 94
	36 d	−56. 55
	50 d	−56. 35
煤样	δ ¹³ C(‰)	
	解吸气	残留气
H-5 ^③	−64. 35	−62. 07
H-6 ^③	−58. 09	−54. 89
H-2 ^③	−72. 27	−55. 10
H-17 ^③	−54. 38	−48. 95
H-19 ^③	−49. 28	−46. 66
H-10 ^③	−64. 14	−62. 02
H-12 ^③	−67. 97	−50. 70
H-22 ^③	−58. 60	−54. 57
Y-2 ^③	−59. 85	−59. 09
KZ-20 ^③	−68. 58	−64. 72
C-9 ^③	−45. 98	−45. 48
C-7 ^③	−47. 70	−45. 89

注:① 样品来自沁水盆地深 518~610. 55 m 的煤层气井,煤的反射率为 3. 6%~5. 0%(引自张建博等,2000)。② 样品来自印第安纳伊凡和吉布森县 Springfield and Seelyville 煤,深度 128~137 m, 反射率 0. 62%~0. 64% (引自 Strapoc et al. , 2006)。③ 样品来自淮南煤田,深度 305~800 m,反射率 0. 75%~0. 96% (引自杨宜春,1992)。

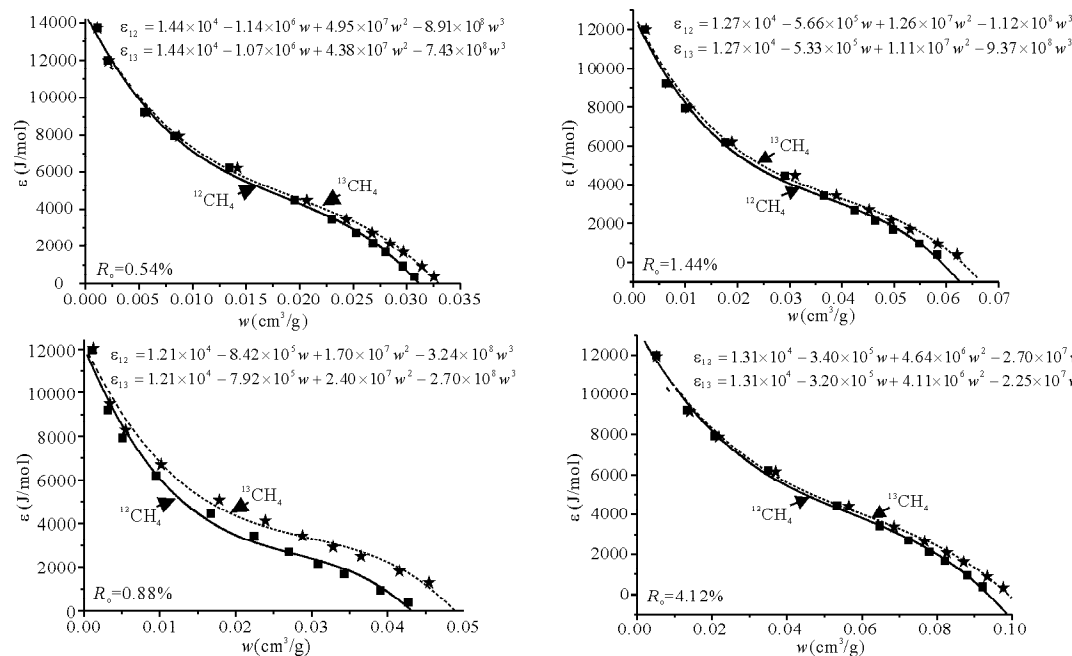


图 2 不同煤阶 $^{13}\text{CH}_4$ 和 $^{12}\text{CH}_4$ 吸附特征曲线

Fig. 2 The adsorption characteristic curves of $^{13}\text{CH}_4$ and $^{12}\text{CH}_4$ on coals with different rank

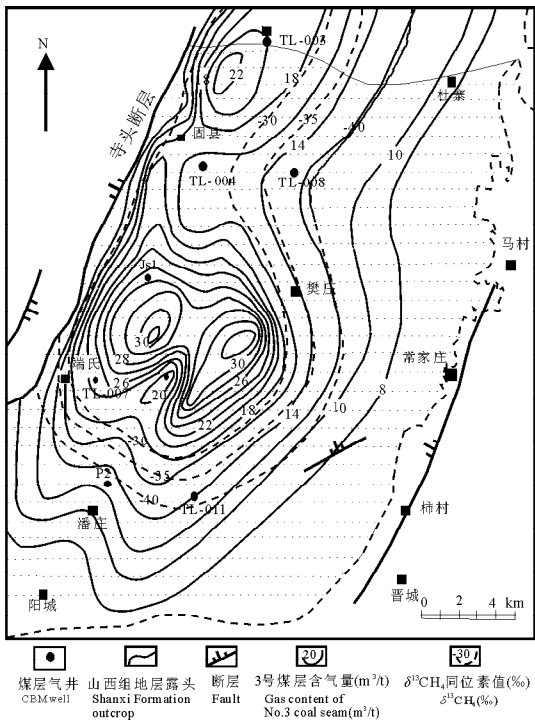


图 3 沁水盆地东南部煤层气含气量和 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 等值线图(据 Su et al. ,2005 修改)

Fig. 3 Gas content and methane $\delta^{13}\text{C}$ value of the No. 3 coal seam in the Southeast Qinshui Basin (modified from Su et al. , 2005)

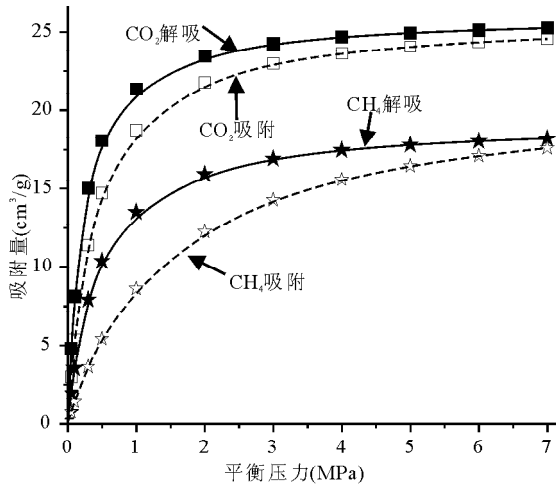


图 4 CH_4 和 CO_2 在德国 Argonne premium 煤($R_0=1.16\%$)中的吸附-解吸等温线(据 Busch 等,2003a 修改)

Fig. 4 The adsorption/desorption isotherm of CH_4 and CO_2 on Argonne premium coal ($R_0=1.16\%$) in Germany (modified from Busch et al. , 2003a)

为显著(图 4)。造成了在这一区间甲烷和二氧化碳的解吸特性曲线近乎重合,向低压和高压区间二氧化碳的吸附势和吸附空间均大于甲烷,且有逐渐增大的趋势(图 5)。说明该地区煤层在储层压力 $>2.5\text{ MPa}$ 或者 $<1\text{ MPa}$ 条件下,有利于 CH_4 和 CO_2 之间的分馏,而在 $1\sim2.5\text{ MPa}$ 储层压力下不利于分馏。由此可见,该地区煤层储层压力在 $1\sim2.5$

下,二氧化碳和甲烷的解吸量均小于其吸附量,且在 $1\sim2.5\text{ MPa}$ 之间时,甲烷吸附-解吸量差异表现最

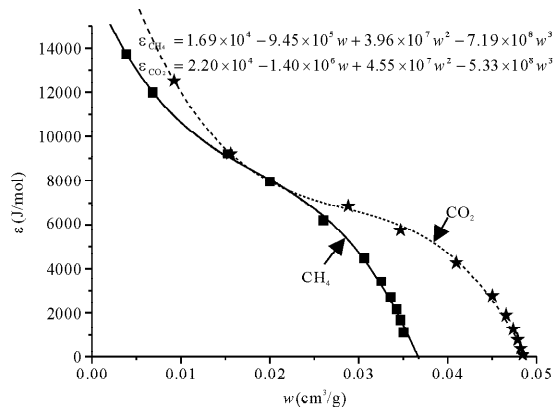


图 5 CH₄ 和 CO₂ 在德国 Argonne premium 煤 ($R_0 = 1.16\%$) 中的解吸特性曲线(据 Busch,2003a 修改)

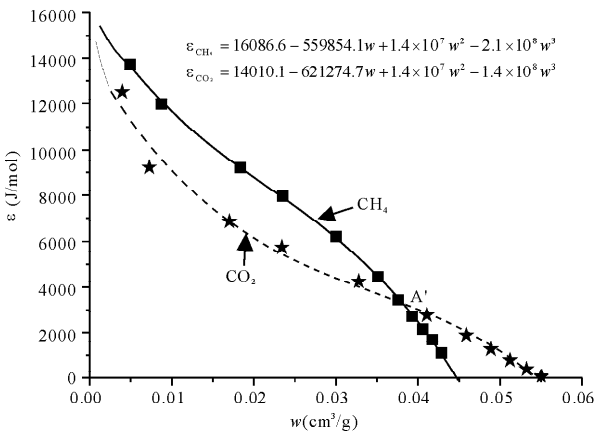


图 7 CH₄ 和 CO₂ 在潞安煤 ($R_0 = 1.68\%$) 中的解吸特性曲线 ($R_0 = 1.68\%$)

Fig. 5 The desorption characteristic curves of CH₄ and CO₂ on Argonne premium coal ($R_0 = 1.16\%$) in Germany (data collected from Busch, 2003a)

Fig. 7 The desorption characteristic curves of CH₄ and CO₂ on Lu'an coal ($R_0 = 1.68\%$)

MPa 区间不利于注二氧化碳驱甲烷;在低压(<1 MPa)和高压(>2.5 MPa)条件下均有利,且储层压力越高或越低越有利。因此对这类储层进行注二氧化碳强化甲烷产出时,应尽量避免 1~2.5 MPa 压力的储层。

情形Ⅱ:以潞安煤的吸附-解吸为代表(吴建光等, 2004)。二氧化碳的吸附-解吸等温线一致,甲烷的吸附-解吸等温线交叉于 A 点,对应的吸附压力为 2.5 MPa(图 6),这一交叉点对应于特性曲线上的 A'点(图 7)。在相同的压力条件下,由该点向高压阶段二氧化碳的吸附势普遍大于甲烷,向低压阶段则相反;即,在高压(>2.5 MPa)阶段,煤对甲

烷和二氧化碳吸附所产生的分馏效应明显,在低压(<2.5 MPa)阶段分馏效应则减弱。这意味着储层压力在 2.5 MPa 以下,甲烷的产出量相对减少,二氧化碳则相对增加;在 2.5 MPa 以上,甲烷产出量相对增加,二氧化碳则下降。因此针对这类储层进行注二氧化碳强化甲烷产出时,在储层压力大于 2.5 MPa 时,注二氧化碳强化甲烷产出效果最佳。

二氧化碳驱甲烷实验也充分证实了这一结论。在压力小于 2.5 MPa 时,游离气体中甲烷的浓度急剧降低,二氧化碳浓度显著增高;压力大于 2.5 MPa 时浓度变化变缓(图 8)。可见吸附-解吸等温线、特性曲线和游离相气体浓度变化曲线所反映的现象是完全一致的。

情形Ⅲ:以晋城煤的吸附-解吸为代表(吴建光等, 2004)。甲烷的吸附-解吸等温线一致;二氧化碳的吸附-解吸等温线交叉于 B 点,对应的压力在 2.5 MPa 左右(图 9)。由该点向低压阶段二氧化碳吸附量相对减少,解吸量相对增加。该点对应于特性曲线上的 B'点(图 10)。由 B'点向低压阶段,在相同压力的条件下,二氧化碳吸附势均低于甲烷。即甲烷的产出量相对减少,二氧化碳相对增加。也就是说,在储层压力>2.5 MPa 时,煤对甲烷和二氧化碳吸附所产生的分馏效应明显。在储层压力<2.5 MPa 时,随着压力的减小,分馏效应减弱。这一现象在图 11 中也有清晰显现,压力低于 2.5 MPa 时二氧化碳的浓度急剧增加,甲烷浓度急剧下降。因此针对这类储层进行注二氧化碳强化甲烷产出时,在储层压力>2.5 MPa 时效果最佳。

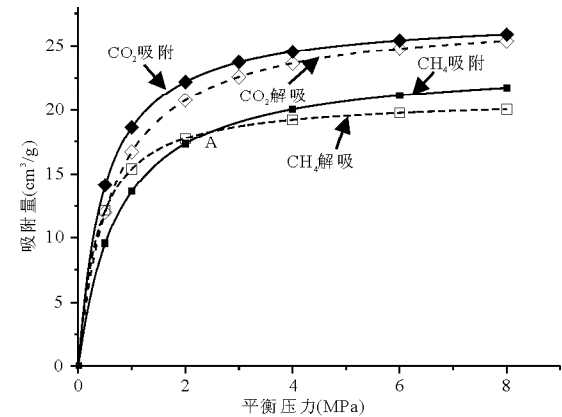


图 6 CH₄ 和 CO₂ 在潞安煤 ($R_0 = 1.68\%$) 中的吸附-解吸等温线(据吴建光等,2004 修改)

Fig. 6 The adsorption/desorption isotherm of CH₄ and CO₂ on Lu'an coal ($R_0 = 1.68\%$) (modified from Wu et al., 2004)

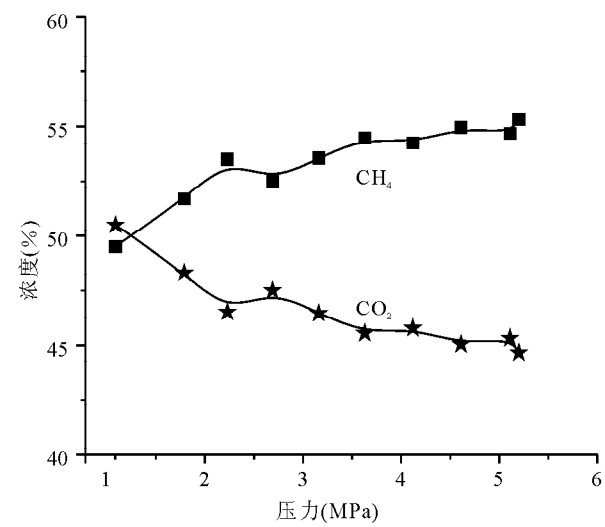


图 8 置换实验后潞安煤中游离相 CH₄ 和 CO₂ 浓度与 CO₂ 压力的关系(据吴建光等,2004 修改)

Fig. 8 The dissociated CH₄ and CO₂ concentrations in Lu'an coal after replacement experiments with relation to CO₂ pressure (modified from Wu et al. , 2004)

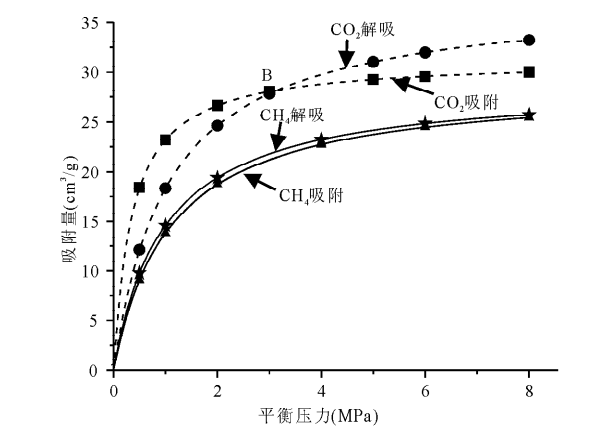


图 9 CH₄ 和 CO₂ 在晋城煤($R_0=4.27\%$)中的吸附-解吸等温线(据吴建光等,2004 修改)

Fig. 9 The adsorption/desorption isotherm of CH₄ and CO₂ on Jincheng coal ($R_0=4.27\%$) (modified from Wu et al. , 2004)

4 结论

吸附势理论在煤吸附甲烷和二氧化碳的应用是一个涉足甚少的领域。本文根据不同煤阶煤样的等温吸附数据,采用吸附势理论计算,建立了绘制¹³CH₄与¹²CH₄在煤孔隙表面吸附的特性曲线的方法。同时,煤吸附不同碳同位素甲烷特性曲线反映煤对¹³CH₄有优先吸附、滞后解吸的特点,以及煤吸附甲烷和二氧化碳特征曲线反映煤对甲烷和二氧化碳吸附能力的不同特点,都揭示了吸附-解吸引起煤

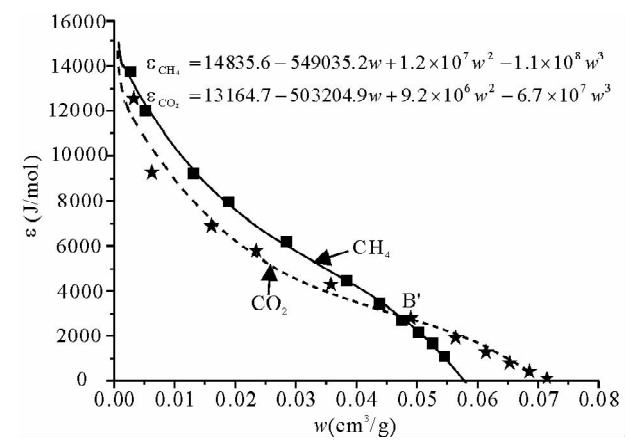


图 10 CH₄ 和 CO₂ 在晋城煤($R_0=4.27\%$)中的解吸特征曲线

Fig. 10 The desorption characteristic curves of CH₄ and CO₂ on Jincheng coal ($R_0=4.27\%$)

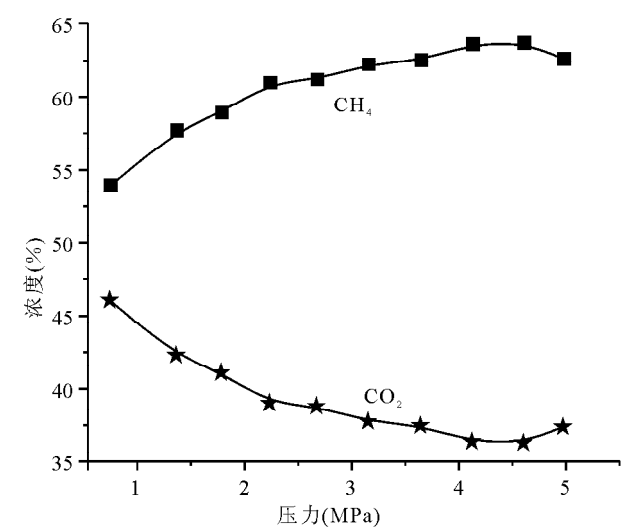


图 11 置换实验后晋城煤中游离相 CH₄ 和 CO₂ 浓度与 CO₂ 压力的关系(据吴建光等,2004 修改)

Fig. 11 The dissociated CH₄ and CO₂ concentrations in Jincheng coal after replacement experiments with relation to CO₂ pressure (modified from Wu et al. , 2004)

层气同位素和组分分馏机理。这一结论使得通过煤层气组分研究和甲烷同位素研究,反映煤层气的解吸、扩散、运移、聚集过程成为现实,为煤层气富集区预测提供了理论支撑。与此同时,将吸附势理论引入煤对二氧化碳和甲烷的吸附-解吸研究,为定量描述注入二氧化碳强化甲烷产出机理这一人们关注的焦点问题提供了新的途径。大量的吸附-解吸等温线、吸附(解吸)特性曲线和注二氧化碳驱甲烷实验表明,在高压条件下,煤亲二氧化碳能力最强,有利于注入二氧化碳强化甲烷产出,低压下除了情形 I

外,均不利于甲烷的强化产出。这为注二氧化碳强化甲烷产出工艺的适应对象和注入压力(>2.5 MPa)的确定提供了理论依据。

参 考 文 献

- 崔永君,李育辉,张群,等. 2005. 甲烷的特征曲线及其在煤层气储集研究中的作用. 科学通报, 50(1):76~81.
- 高德霖,张琪,孙小玉. 2003. 气相吸附平衡的推算—吸附势理论和微孔吸附容积充填理论. 精细化工原料及中间体, 11:2~8.
- 顾畅人,朱步瑶,李外郎,等. 2001. 表面化学. 北京:科学出版社, 275~280.
- 苏现波,陈江峰,孙俊民,程昭斌. 2001. 煤层气地质学与勘探开发. 北京:科学出版社, 43~53.
- 苏现波,张丽萍,林晓英. 2005. 煤阶对煤吸附能力的影响. 天然气工业, 25(1):19~21.
- 吴建光,叶建平,唐书恒. 2004. 注入 CO_2 提高煤层气产能的可行性研究. 高校地质学报, 10(3):463~467.
- 杨宜春. 1992. 关于煤成气组分和甲烷碳同位素的几个问题. 贵州地质, 99~108.
- 张力,邢平伟. 2000. 煤体瓦斯吸附和解吸特性的研究. 江苏煤炭, (4):18~20.
- 张建博,陶明信. 2000. 煤层甲烷碳同位素在煤层气勘探中的地质意义——以沁水盆地为例. 沉积学报, 18(4):611~614.
- 张晓东,桑树勋,秦勇,等. 2005. 不同粒度煤样等温吸附研究. 中国矿业大学学报, 34(4):427~432.
- 钟玲文,张新民. 1990. 煤的吸附能力与其煤化程度和煤岩组成间的关系. 煤田地质与勘探, (4):29~35.
- 钟玲文. 2004. 煤的吸附性能及影响因素. 地球科学—中国地质大学学报, 29(3): 327~332.
- 周荣福,傅雪海,秦勇,等. 2000. 我国煤储层等温吸附常数分布规律及其意义. 煤田地质与勘探, 28(5):23~25.
- Beamish B B, Crosdale P J. 1998. Instantaneous outbursts in underground coal mines: An overview and association with coal type. International Journal of Coal Geology, 35: 27~55.
- Busch A, Gensterblum Y, Krooss B M. 2003a. Methane and CO_2 sorption and desorption measurements on dry Argonne premium coals: pure components and mixture. International Journal of Coal Geology, 55: 205~224.
- Busch A, Gensterblum Y, Krooss B M. 2003b. High-pressure thermodynamic and kinetic gas sorption experiments with single and mixed gases on coals: the PECOPOL project. 2nd International Workshop on Research Relevant to CO_2 Sequestration in Coals Seam 25th September 2003, Tokyo, Japan.
- Clarkson C R, Bustin R M. 2000. Binary gas adsorption/desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane. International Journal of Coal Geology, 42: 241~272.
- Cui X, Bustin M C, Dipple G. 2004. Selective transport of CO_2 , CH_4 and N_2 in coal: Insights from modeling of experimental gas adsorption data. Fuel, 83: 293~303.
- Crosdale P J, Beamish B B, Valix M. 1998. Coalbed methane sorption related to coal composition. International Journal of Coal Geology, 35: 147~158.
- Dubinin M M. 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. Chem. Rev., 60: 235~241.
- Ettinger I, Eremin I, Zimakov B, Yanvoskaya M. 1966. Natural factors influencing coal sorption properties. I. Petrography and sorption properties of coals. Fuel 45, 267~275.
- Gamson P K, Beamish B B. 1992. Coal type, microstructure and gas flow behavior of Bowen Basin coals. In: Beamish B B, Gamson P K, eds. Symposium on Coalbed Methane Research and Development in Australia. James Cook Univ. of No. Queensland, 4, 43~66.
- Gray I. 1992. Reservoir engineering in coal seams: Part I—The physical process of gas storage and movement in coal seams. SPE, no. 35.
- Jack C, Pashin R E, Carroll R H. 2001. Geologic screening criteria for sequestration of CO_2 in coal: quantifying potential of the Black Warrior coalbed methane fairway, Alabama. Geological Survey of Alabama, 110~119.
- Joubert J L, Grein T, Bienstock D. 1974. Effect of moisture on the methane capacity of American coals. Fuel, 53: 186~191.
- King J G, Wilkins E T. 1944. The internal structure of coal. Proc. Conf. Ultrafine Structure of Coals and Cokes. British Coal Utilisation Res. Assoc., London, 46~56.
- Laxminarayana L, Crosdale P J. 1999. Role of coal type and rank on methane sorption characteristics of Bowen Basin, Australia coals. International Journal of Coal Geology, 40: 309~325.
- Mukhopadhyay P K, Macdonald D J. 1997. Relationship between methane/ generation/ adsorption potential, micropore system, and permeability with composition and maturity—examples from the Carboniferous coals of Nova Scotia, Eastern Canada. In: Proceeding of the 1997 Coalbed Methane Symposium, Tuscaloosa, 183~193.
- Ozawa S, Kusurni S, Ogino Y J. 1976. Physical adsorption of gases at high pressures (IV): An improvement of the Dubinin—Astakhov adsorption equation. Colloid & Interface Science, 56: 83~91.
- Reeves S. 2002. Field studies of enhanced methane recovery and CO_2 sequestration in coal seams. World Oil, 223: 56~60.
- Stevens, S H, Schoeling L, Pekot L. 1999. CO_2 injection for enhanced coalbed methane recovery: Project screening and design. International Coalbed Methane Symposium Proceedings, Tuscaloosa, AL, 309~317.
- Strapoc D, Schimmelmann A, Mastalerz M. 2006. Carbon isotopic fractionation of CH_4 and CO_2 during canister desorption of coal. Organic Geochemistry, 37: 152~164.
- Su X, Lin X, Liu S, et al. 2005. Geology of coalbed methane reservoirs in the southeast Qinshui Basin of China. International Journal of Coal Geology, 62: 197~210.
- Su X, Lin X, Zhao M, et al. 2006. Prediction on coal adsorption capacity under reservoir condition. Natural Gas Industry, 26: 34

~36.

Unsworth J F, Fowler C S, Jones L F. 1989. Moisture in coal. 2. Maceral effects on pore structure. *Fuel*, 68: 18~26.

Yamazaki T, Akibayashi S, Yamaguchi S. 1997. The study of coal seam adsorbed gas and its chemical composition in Japan. In: *Proceeding of the 1997 Coalbed Methane Symposium*, Tuscaloosa, 577~585.

Yee D, Seidle J P, Hanson W B. 1993. Gas sorption on coal and measurement of gas content. *Hydrocarbons from Coal*. AAPG, Tusa., Oklahoma, 203~218.

Zhang T, Krooss B M. 2001. Experimental investigation of the carbon isotope fractionation of methane during gas migration by diffusion through sedimentary rocks at elevated temperature and pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 2723~2742.

Application of Adsorption Potential Theory in the Fractionation of Coalbed Gas during the Process of Adsorption/Desorption

SU Xianbo¹⁾, CHEN Run²⁾, LIN Xiaoying¹⁾, SONG Yan³⁾

1) *Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan, 454000;*

2) *China University of Mining & Technology, Xuzhou, Jiangsu, 221008;*

3) *Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing, 100083*

Abstract

The adsorption/desorption of coalbed gas will result in the fractionation of methane carbon isotope and multi-component gases. Fractionation can make the possibility of predication of coalbed gas accumulation and reveal the mechanism of injection carbon dioxide to enhance methane recovery. Based on the Polanyi's adsorption potential theory and the adsorption/desorption isotherm data, the fractionations of methane carbon isotope and multi-component gases are discussed in this paper. Two conclusions can be summarized: (1) the adsorption potential of ¹³CH₄ on coal is higher than that of ¹²CH₄, especially at high pressure. It suggests that the coal is preference for ¹³CH₄ adsorption and postponement for ¹³CH₄ desorption; the fractionation of methane carbon isotope is intense at high pressure. (2) The fractionation of CH₄ and CO₂ during the process of adsorption/desorption can be generalized into three situations; a. the adsorption/desorption isotherms of CH₄ and CO₂ on/from coal is nearly parallel, and the adsorption potential of CO₂ is equal to or larger than that of CH₄. It implies that the coal is always preferable to carbon dioxide adsorption, but the fractionation is slight at medium pressure (1~2.5 MPa); b. the adsorption characteristic curves of CH₄ and CO₂ are intersectant because of intersection of CH₄ adsorption/desorption isotherms. It implies that the coal is preferable to carbon dioxide adsorption at high pressure (>2.5 MPa); c. the adsorption curves of CH₄ and CO₂ are intersectant because of intersection of CO₂ adsorption/desorption isotherms. It shows that the coal is preference for carbon dioxide adsorption at high pressure (>2.5 MPa). The mechanism of injection carbon dioxide to enhance methane recovery is perfectly characterized by adsorption potential theory. It indicates that it is always favorable for injection carbon dioxide to enhance methane recovery at high pressure (>2.5 MPa).

Key words: adsorption potential theory; methane carbon isotope; multi-component gases, adsorption/desorption; fractionation effect