



移动扫码阅读

高飞, 王鹏, 单亚飞. 采空区遗煤吸附电厂烟气中 CO<sub>2</sub> 影响因素研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(9): 140-148.

GAO Fei, WANG Peng, SHAN Yafei. Study on the factors affecting the adsorption of CO<sub>2</sub> from power plant flue gas in coal left in goaf area[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(9): 140-148.

## 采空区遗煤吸附电厂烟气中 CO<sub>2</sub> 影响因素研究

高飞<sup>1,2</sup>, 王鹏<sup>1</sup>, 单亚飞<sup>1</sup>

(1. 辽宁工程技术大学 安全科学与工程学院, 辽宁 葫芦岛 125100;

2. 辽宁工程技术大学 矿山热力灾害与防治教育部重点实验室, 辽宁 葫芦岛 125100)

**摘要:** 利用采空区煤岩的吸附特性封存 CO<sub>2</sub>, 不仅可以降低碳捕集与分离成本, 还能实现防治采空区遗煤自燃的目的。采用常温常压吸附试验、ASAP 比表面积和孔径分析试验, 探究了孔隙结构、矿物质含量和含水率对煤吸附 CO<sub>2</sub> 特性的影响, 拟合了影响煤吸附 CO<sub>2</sub> 因素的定量关系方程, 并通过随机森林算法计算了各影响因素的重要性权重。结果表明: 大南湖(DNH)矿、鹤岗(HG)矿、同忻(TX)矿区 3 种煤的孔径分布规律基本一致, 孔径范围在 0.5~0.7 nm 和 0.8~0.9 nm 内的孔数量较多, 在 0.7~0.8 nm 的孔数量较少; 微孔数量是导致 3 种煤对 CO<sub>2</sub> 吸附能力差异的根本原因。常温常压条件下, 煤对 CO<sub>2</sub> 的饱和吸附量随比表面积的增加而增大, 随矿物质含量和含水率的增加而减小, 且煤的微孔数量越多, 矿物质含量和含水率对吸附量的影响越显著。煤在达到临界含水率后, 由于水分子阻碍了 CO<sub>2</sub> 分子的流通通道, 导致 CO<sub>2</sub> 分子无法进入煤内部的孔隙中, CO<sub>2</sub> 饱和吸附量逐渐趋于稳定。比表面积对吸附量的影响程度最大, 含水率与孔体积次之, 矿物质含量最弱, 且比表面积与含水率的重要性权重之和可达 75.1%, 远高于其他两个因素。依据拟合方程, 可通过测定煤的比表面积、矿物质含量和含水率, 推测煤对 CO<sub>2</sub> 的饱和吸附量, 为采空区遗煤吸附封存 CO<sub>2</sub> 提供理论依据。

**关键词:** 采空区; 遗煤; 电厂烟气; 碳捕集、利用与封存 (CCUS); 孔隙结构

中图分类号: TD849; X773

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2023)09-0140-09

### Study on the factors affecting the adsorption of CO<sub>2</sub> from power plant flue gas in coal left in goaf area

GAO Fei<sup>1,2</sup>, WANG Peng<sup>1</sup>, SHAN Yafei<sup>1</sup>

(1. School of Safety Science and Engineering, Liaoning Technical University, Huludao 125100, China; 2. Key Laboratory of Mine Thermodynamic Disasters and Control of Ministry of Education, Liaoning Technical University, Huludao 125100, China)

**Abstract:** Utilizing the adsorption characteristics of coal rock in the goaf to storage CO<sub>2</sub> not only reduces the cost of carbon capture and separation, but also prevents spontaneous combustion of coal left in goaf area. The effects of pore structure, mineral content and moisture content on the CO<sub>2</sub> adsorption characteristics of coal were investigated using adsorption experiments at ambient temperature and pressure, ASAP specific surface area and pore size analysis experiments. Then the quantitative relationship equations of factors affecting CO<sub>2</sub> adsorption in coal were fitted, and the importance weights of each influence was calculated by Random Forest algorithm. The results shown that, the pore size distribution of three coals from the mining area of Dananhu (DNH), Hegang (HG) and Tongxin (TX) were basically the same. The number of pores in the range of 0.5-0.7 nm and 0.8-0.9 nm was more, and that in the range of 0.7-0.8 nm was less. The number of micropores was the fundamental reason for the difference in CO<sub>2</sub> adsorption capacity of three coals. At ambient temperature and pressure, the saturated adsorption amount of CO<sub>2</sub> in coal increased with the increasing specific surface area, and decreased with the increasing mineral content and moisture content. The more the number of micropores of coal, the more significant the influence of mineral content and moisture content on the adsorption amount. After the coal reached the critical moisture content, the saturated CO<sub>2</sub> adsorption amount gradually tended to be stable because the water molecules hindered the flow channels of CO<sub>2</sub> molecules, resulting in the CO<sub>2</sub> molecules not being able to enter into the pores inside the coal. The specific surface area had the greatest influence on the adsorption amount, followed by

收稿日期: 2022-07-04

责任编辑: 宫在芹

DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2022-1037

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(51874161)

作者简介: 高飞(1984—), 女, 辽宁葫芦岛人, 副教授, 硕士生导师, 博士。E-mail: gfgf2001@163.com

the moisture content and pore volume, and the mineral content was the weakest. Specific surface area and moisture content had a combined importance weight of 75.1%, which was much higher than the other two factors. According to the fitting equation, the saturated adsorption amount of CO<sub>2</sub> in coal can be inferred by determining the specific surface area, mineral content and moisture content of coal, which provide a theoretical basis for CO<sub>2</sub> adsorption and storage by coal left in goaf area.

**Key words:** goaf; remaining coal; carbon sequestration; carbon dioxide storage, CCUS; pore structure

## 0 引 言

我国明确提出了 2030 年“碳达峰”与 2060 年“碳中和”的目标,碳捕集与封存技术(Carbon Capture and Storage, CCS)是一种将 CO<sub>2</sub> 收集起来并封存,从而减少碳排放的一种技术<sup>[1]</sup>。一些学者<sup>[2-4]</sup>提出,中国在 CCS 技术发展上面存在较大的局限,原因是 CO<sub>2</sub> 捕获的费用昂贵、能耗高,CO<sub>2</sub> 封存的泄漏风险也较大。近年来,高飞等<sup>[5]</sup>提出将以 CO<sub>2</sub> 为主要成分的电厂烟气注入采空区,利用采空区煤岩对 CO<sub>2</sub> 的吸附特性实现对 CO<sub>2</sub> 气体的封存,不仅能避免 CO<sub>2</sub> 的捕集与分离、降低技术成本,还能防治采空区煤自燃,对国家“双碳”战略的有效实施具有重要意义。

研究发现,煤层吸附 CO<sub>2</sub> 受多种因素的影响。QU 等<sup>[6]</sup>对比了 6 种脱矿物煤的 CO<sub>2</sub> 吸附等温线,发现剥离矿物后,煤对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力显著提高。WANG 等<sup>[7]</sup>在常温常压条件下研究了水分、pH 值对煤吸附 CO<sub>2</sub> 的影响,发现水分的存在抑制了煤对 CO<sub>2</sub> 的吸附,pH 值的升高或降低促进了煤对 CO<sub>2</sub> 的吸附。GUAN 等<sup>[8]</sup>通过测量 283.15 ~ 323.15 K 温度下的吸附能力,发现 CO<sub>2</sub> 的吸附量随温度的升高呈线性下降趋势。ZHU 等<sup>[9]</sup>研究了烟煤在不同配比混合气体中的吸附行为,结果表明随着 CO<sub>2</sub> 分压的升高,煤吸附 CO<sub>2</sub> 量逐渐增加。孟召平等<sup>[10]</sup>发现随着煤体破坏程度的增大,孔容和比表面积也相应增大,导致煤对 CO<sub>2</sub> 的饱和吸附量增大。此外,煤层对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力是诸多因素耦合作用的结果,各因素对煤的吸附能力的重要程度不同,谢卫东等<sup>[11]</sup>采用 Matlab 软件对页岩吸附 CO<sub>2</sub> 能力的影响因素进行研究,发现总有机碳质量分数占主导地位,起明显积极作用;石英质量分数同样产生积极影响。周西华等<sup>[12]</sup>采用响应面模型分析了温度、粒径、含水率对 CO<sub>2</sub> 吸附的复合影响,发现粒径、含水率共同作用时影响最为显著;温度、粒径共同作用时次之,温度、含水率共同作用时影响最小。

前人对深部煤层条件下影响煤吸附 CO<sub>2</sub> 的因素展开了广泛的研究,但深煤层的储存条件与采空区物理化学环境不同,对于采空区煤层封存 CO<sub>2</sub> 影响因素的研究较少,且对各影响因素的重要性分析还

鲜有报道。因此,笔者从影响煤吸附 CO<sub>2</sub> 的采空区物理化学环境出发,分别选取了比表面积、矿物质质量分数和含水率 3 个影响因素,采用自制试验装置开展常温常压吸附试验,分析各影响因素对 CO<sub>2</sub> 封存的影响及作用机理;推导比表面积、矿物质质量分数和含水率与 CO<sub>2</sub> 饱和吸附量关系方程;并采用随机森林算法计算得出各影响因素的重要性权重,获取采空区影响煤吸附 CO<sub>2</sub> 的各因素重要性排序,为常温常压下采空区遗煤吸附封存 CO<sub>2</sub> 提供良好的理论支撑。

## 1 试 验

### 1.1 煤样的采集与制备

试验煤样分别采自大南湖(DNH)矿、鹤岗(HG)矿、同忻(TX)矿区。将原煤破碎、筛分,选用 60 目(0.18 mm)以下的煤粉为试验用样。根据 GB/T 7560—2001《煤中矿物质的测定方法》,依次使用 5 mol/L 的盐酸(HCl)溶液和 40% 的氢氟酸(HF)溶液浸泡煤样,过滤、洗涤、真空干燥 4 h 后得到脱矿样品,3 种脱矿后的干燥煤样分别记为 DNH-daf、HG-daf、TX-daf。为防止煤样受潮和氧化,将处理后的煤样真空保存。3 种煤样在脱矿前后的工业分析和元素分析见表 1。

表 1 3 种煤样脱矿前后的工业分析和元素分析

Table 1 Industrial and elemental analysis of three coal samples before and after demineralization %

煤样	工业分析			元素分析				
	$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{daf}$	C	H	O	N	S
DNH	1.02	15.08	38.28	72.54	3.03	6.58	1.02	0.73
HG	1.16	13.60	35.18	71.34	4.06	8.39	1.09	0.36
TX	1.80	20.85	32.53	68.25	4.67	3.14	0.82	0.48
DNH-daf	0.95	0.36	40.13	80.54	2.98	3.41	1.01	0.70
HG-daf	1.14	0.64	36.24	78.34	3.51	6.28	1.04	0.32
TX-daf	1.68	1.12	38.08	79.25	4.15	3.04	0.79	0.43

由表 1 可知,3 种煤样脱矿后各指标都有所变化,均呈降低状态。其中,DNH 煤样灰分产率降低幅度最大,达到 97.61%,脱矿后灰分产率仅 0.95%,表明脱矿处理比较彻底;HG 和 TX 煤样降低幅度分别为

95.29%和94.62%，基本脱除了煤中大部分矿物。而其他指标降低的不明显，脱矿处理去除了残余在煤样孔隙中的灰分等杂质，增大了煤样的比表面积、微孔含量。

配制不同矿物质质量分数煤样时，分别称取6份质量为200 g的DNH-daf、HG-daf、TX-daf煤样，随后各添加一定质量的200目(0.074 mm)以下的干

燥矿物质，依次制得矿物质质量分数为0、3%、6%、9%、12%、15%的煤样。为模拟煤中实际的矿物质组成<sup>[13]</sup>，矿物质中各成分质量比为伊利石：高岭石：碳酸钙：赤铁矿：硅粉=2.5：22.5：1.7：0.7：2.6，不同矿物含量煤的矿物组成见表2，分别标记为DNH-M%、HG-M%、TX-M%，其中M%为矿物质质量分数百分比。

表2 不同矿物质含量煤的各矿物组成

Table 2 Proportion of mineral substances in different dosage

矿物质总质量分数/%	各矿物质质量分数/%				
	伊利石(K <sub>1.5</sub> Al <sub>4</sub> (Si <sub>6.5</sub> A <sub>1.5</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> )	高岭石Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	碳酸钙CaCO <sub>3</sub>	赤铁矿Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	硅粉SiO <sub>2</sub>
3	0.25	2.25	0.17	0.07	0.26
6	0.50	4.50	0.34	0.14	0.52
9	0.75	6.75	0.51	0.21	0.78
12	1.00	9.00	0.68	0.28	1.04
15	1.25	11.25	0.85	0.35	1.30

配制不同含水率煤样时，分别称取7份质量为200 g的DNH-daf、HG-daf、TX-daf煤样，采用喷雾装置分别向煤样中喷洒0、4.082、10.526、15.054、19.780、27.272、35.294 g的蒸馏水后密封静置12 h，水分质量与喷水后煤样质量的百分比即为试验煤样含水率。依次制得含水率为0、2%、5%、7%、9%、12%、15%的煤样，分别标记为DNH-W%、HG-W%、TX-W%，其中W%为含水率。

## 1.2 煤样孔隙结构的测定

煤的孔隙结构参数采用美国Micromeritics公司生产的ASAP2020比表面积和孔径分析仪进行表征，吸附剂为CO<sub>2</sub>气体，温度为293 K。以CO<sub>2</sub>气体为探针分别对DNH-daf、HG-daf、TX-daf煤样进行等温吸附试验，并利用BET理论模型计算煤样微孔的孔径分布、比表面积和孔体积。

## 1.3 常温常压吸附试验

煤吸附试验装置系统示意如图1所示。整套试验装置由真空抽气系统、吸附系统、数据采集及检测系统和高压气体钢瓶组成。吸附反应釜半径*r*为6 cm，高*h*为25 cm，则吸附反应釜的体积*V*为2.826 L。

为模拟电厂烟气中CO<sub>2</sub>气体的浓度，所用吸附气中CO<sub>2</sub>浓度约为16%，为排除烟气中其他气体干扰，以CO<sub>2</sub>和Ar的混合气作为吸附气。

试验过程为将煤样置于吸附反应釜内并密封，气密性检查无误后进行抽真空脱气处理，使其压力约为0，脱气时间为12 h。向吸附缸内注入吸附气体，

使其压力略高于0.1 MPa，注气时间约为1 min。每0.5 h用气相色谱仪测定缸内CO<sub>2</sub>的体积分数，并同时记录吸附缸压力以及环境温度，持续记录6 h。

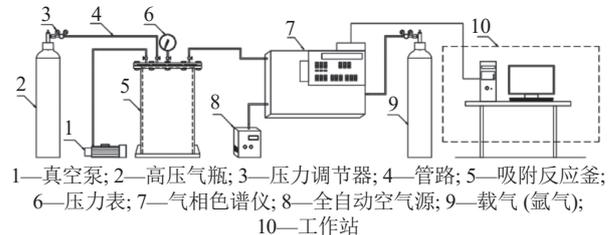


图1 常温常压条件下CO<sub>2</sub>吸附试验系统

Fig.1 CO<sub>2</sub> adsorption experimental system at room temperature and pressure

依据理想气体状态方程计算得出任一吸附时间吸附缸气相空间CO<sub>2</sub>的物质的量：

$$n_i = \frac{P_i V}{RT_i} = \frac{P_z \varphi_{B_i} V}{RT_i} \quad (1)$$

式中： $P_i$ 为第*i*次记录时吸附缸内CO<sub>2</sub>气体的分压力，Pa； $V$ 为吸附缸的体积，0.002 826 m<sup>3</sup>； $n_i$ 为第*i*次记录时吸附缸内CO<sub>2</sub>气体的物质的量，mol； $P_z$ 为吸附过程中吸附缸内气体总压力，Pa； $\varphi_{B_i}$ 为第*i*次记录时吸附缸内CO<sub>2</sub>气体的体积分数，%； $T_i$ 为第*i*次记录时吸附过程中环境温度，K； $R$ 为理想气体的气体常数，取8.31 J/(mol·K)。

通过吸附前后反应釜内CO<sub>2</sub>物质的量差值求得煤样对CO<sub>2</sub>气体的吸附量：

$$V_i = \frac{(n_0 - n_j) V_m}{m} \times 10^3 \quad (2)$$

式中： $V_i$  为某个时间点每克煤对气体的吸附体积， $\text{cm}^3/\text{g}$ ； $V_m$  为常温 (25 °C) 常压下气体摩尔体积，24.5 L/mol； $n_0$  为吸附前注入吸附缸的 CO<sub>2</sub> 的物质的量，mol； $m$  为煤的质量，g。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 孔隙结构对 CO<sub>2</sub> 吸附量的影响

3 种脱矿干燥煤样的 CO<sub>2</sub> 吸附曲线如图 2 所示，可以看出，3 种煤样的 CO<sub>2</sub> 吸附量随时间变化规律一致，均在吸附开始 1 h 内速率最快；吸附进行 1 ~ 4 h，煤样对 CO<sub>2</sub> 的吸附速率减缓；吸附进行 4 ~ 6 h，煤样对 CO<sub>2</sub> 的吸附量基本保持不变，表明吸附基本达到平衡，将这段时间内吸附量的平均值作为煤样对 CO<sub>2</sub> 的饱和吸附量  $Q_{\text{daf}}$ 。可以看出三者的饱和吸附量差距明显，DNH-daf 煤样的饱和吸附量最大，HG-daf 煤样次之，TX-daf 煤样最小。由于 3 种煤样均进行了脱矿和干燥处理，因此排除了矿物质、水对煤吸附 CO<sub>2</sub> 的影响，分析造成饱和吸附量差异的原因是 3 种煤的孔隙结构不同导致的。

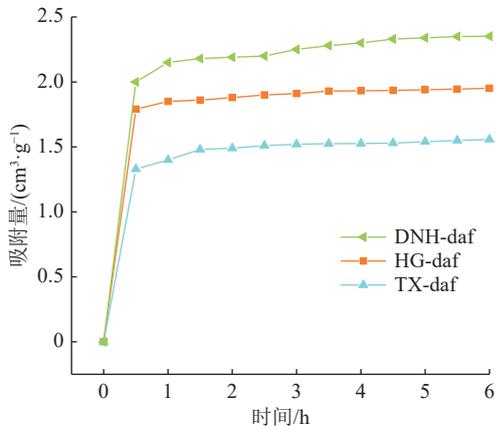
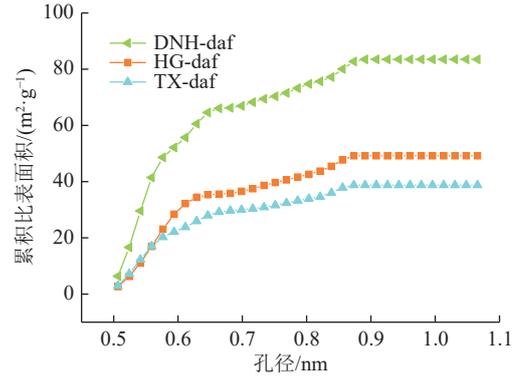


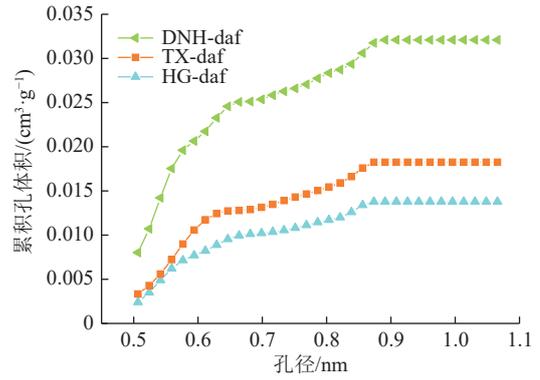
图 2 脱矿干燥煤样的吸附量曲线

Fig.2 Adsorption capacity curve of demineralized dry coal samples

前期研究成果表明，微孔是煤的主要吸附孔<sup>[14]</sup>，因此以 CO<sub>2</sub> 气体为探针对 DNH-daf、HG-daf、TX-daf 煤样的微孔结构进行表征，煤样的累积比表面积与孔体积随孔径分布曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出，3 种煤样的累积比表面积、孔体积曲线走势一致，随着孔径增大，累积比表面积与孔体积逐渐增大，说明 3 种煤中均存在着大小不等的 <1 nm 的微孔。DNH 煤的比表面积和孔体积最大，HG 煤次之、TX 煤最小，这与 3 种煤样对 CO<sub>2</sub> 饱和吸附量的大小顺序一致。



(a) 比表面积曲线



(b) 孔体积曲线

图 3 脱矿干燥煤样的累积比表面积、孔体积曲线

Fig.3 Specific surface area and pore volume curves of demineralized dry coal samples

3 种煤样的比表面积和孔体积增量曲线如图 4 所示，由图 4 可以看出，孔径 0.5 ~ 0.7 nm 和 0.8 ~ 0.9 nm 范围内，比表面积、孔体积增量曲线分别达到极大值，说明这两个孔径范围内的孔数量较多；在 0.7 ~ 0.8 nm 范围内，比表面积、孔体积增量曲线具有极小值，说明这个孔径范围内的孔数量较少。3 种煤样的孔径分布规律基本一致，但 DNH 煤样在相同孔径范围内的比表面积与孔体积增量曲线明显高于其他两个煤样，说明 DNH 煤比表面积和孔体积高于其它煤的原因是在相同孔径范围内，DNH 煤具有更多的微孔数量，从而为 CO<sub>2</sub> 吸附提供了更多的吸附位点，导致其饱和吸附量明显高于其他两种煤。

以往研究表明，微孔材料吸附时，比表面积起决定作用；介孔材料吸附时，孔体积起决定作用<sup>[15]</sup>。由于微孔是煤的主要吸附孔，因此将 3 种煤样的总比表面积与饱和吸附量关系拟合曲线，如图 5 所示，煤对 CO<sub>2</sub> 的饱和吸附量随比表面积增加而增大，表明比表面积与 CO<sub>2</sub> 饱和吸附量有一定的正相关关系，干燥无矿条件下 CO<sub>2</sub> 饱和吸附量与比表面积的关系方程如式(3)所示：

$$Q_{\text{daf}} = -8.47747e^{(-s/35.40484)} + 2.55269 \quad (3)$$

式中： $Q_{daf}$  为干燥无矿煤样的  $CO_2$  饱和吸附量， $cm^3/g$ ； $S$  为比表面积， $m^2/g$ 。

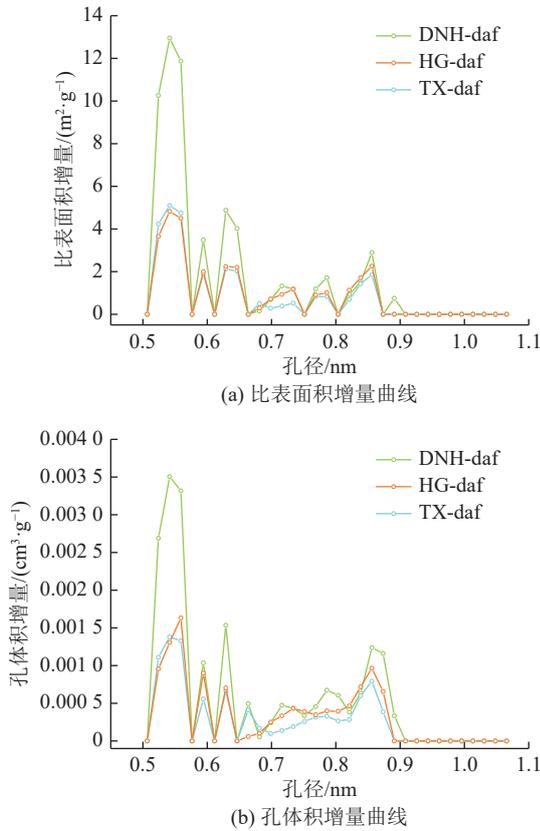


图4 脱矿干燥煤样的比表面积、孔体积增量曲线

Fig.4 Specific surface area and pore volume increment curves of demineralized dry coal samples

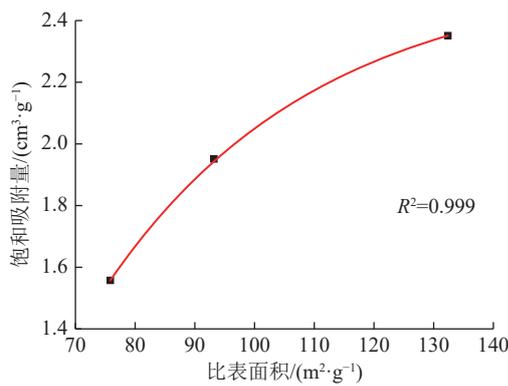


图5  $CO_2$  饱和吸附量与比表面积的关系

Fig.5 Relationship between  $CO_2$  saturated adsorption capacity and specific surface area

## 2.2 矿物质质量分数对 $CO_2$ 吸附量的影响

不同矿物质质量分数煤的  $CO_2$  吸附曲线如图6所示，可以看出，吸附量随时间变化规律与脱矿干燥煤样一致，吸附进行4~6 h，煤样对  $CO_2$  的吸附基本达到平衡，将这段时间内吸附量的平均值作为不同矿物含量干燥煤样对  $CO_2$  的饱和吸附量  $Q_d$ 。随着矿物质质量分数的增加，3种煤对  $CO_2$  的吸附量均呈现

一定的降低趋势，分析原因是由于矿物质占据了煤的孔隙空间<sup>[16]</sup>，导致煤的吸附位点减少，进而降低煤对  $CO_2$  的吸附能力。

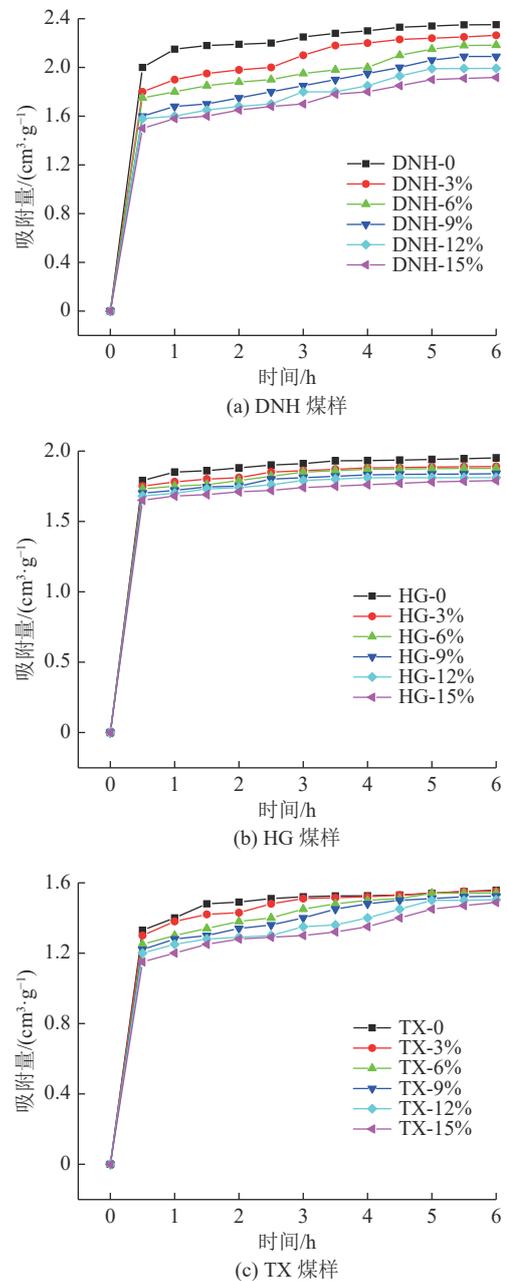


图6 不同矿物质含量干燥煤的  $CO_2$  吸附曲线

Fig.6  $CO_2$  adsorption curves of dry coal with different mineral contents

3种煤样的  $CO_2$  饱和吸附量与矿物质质量分数的关系如图7所示。由图7可知，煤对  $CO_2$  的吸附能力随矿物含量增加线性降低。

由于不同矿物含量煤的吸附试验中排除了水的影响，因此干燥条件下矿物质质量分数与  $CO_2$  饱和吸附量的关系方程如下：

$$Q_d = a_1 + b_1 M \quad (4)$$

式中： $Q_d$  为干燥条件下不同矿物质质量分数煤样的 CO<sub>2</sub> 饱和吸附量，cm<sup>3</sup>/g； $a_1$ 、 $b_1$  为常数，见表 3； $M$  为矿物质质量分数，%。

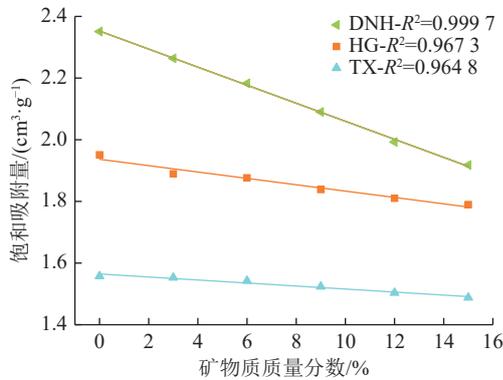


图 7 CO<sub>2</sub> 饱和吸附量与矿物质含量的关系

Fig.7 Relationship between CO<sub>2</sub> saturated adsorption capacity and mineral content

表 3 不同矿物质含量干燥煤的 CO<sub>2</sub> 饱和吸附量的拟合参数  
Table 3 Fitting parameters of CO<sub>2</sub> saturated adsorption capacity of dry coal with different mineral contents

煤种	$a_1$	$b_1$
DNH	2.344 4	-0.029 26
HG	1.958	-0.010 3
TX	1.556 2	-0.004 9

比较 3 种煤在干燥含矿条件下的拟合结果可以发现，3 条曲线的斜率不等，说明矿物含量对 3 种煤吸附能力的影响程度不同，其中 DNH 煤样的饱和吸附量随着矿物质质量分数增加下降幅度最大，TX 煤样最小。其原因可能是相同矿物质质量分数的 3 种煤样中 DNH 煤的微孔数量最多，从而导致更多的矿物质能以带状和团块状等形式填充在煤的微孔孔隙内<sup>[17]</sup>，所以矿物质质量分数对 DNH 煤样吸附量的影响更为显著。

### 2.3 含水率对 CO<sub>2</sub> 吸附量的影响

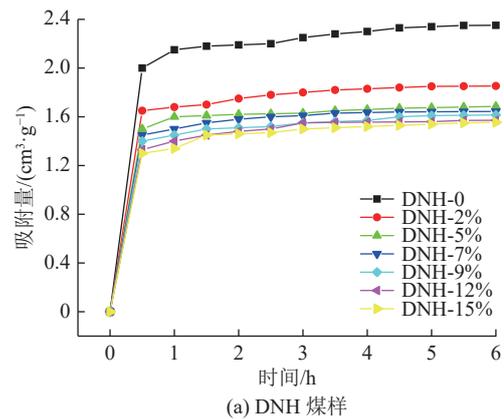
不同含水率煤的 CO<sub>2</sub> 吸附曲线如图 8 所示，可以看出，在一定含水率范围内，含水率越大的煤样，其对 CO<sub>2</sub> 的吸附量越小。随着含水率的逐渐增大，其对吸附量的影响逐渐减小，含水率>9% 以后，不同含水率煤的吸附曲线趋于重合。将 4~6 h 内吸附量的平均值作为不同含水率脱矿煤样对 CO<sub>2</sub> 的饱和吸附量  $Q_{af}$ 。

3 种煤的 CO<sub>2</sub> 饱和吸附量与含水率的关系如图 9 所示。可以看出煤样的吸附能力随含水率呈指数变化趋势，随着含水率的增加，CO<sub>2</sub> 饱和吸附量急剧下降，在某个拐点后逐渐趋于平稳，将该点所对应的含

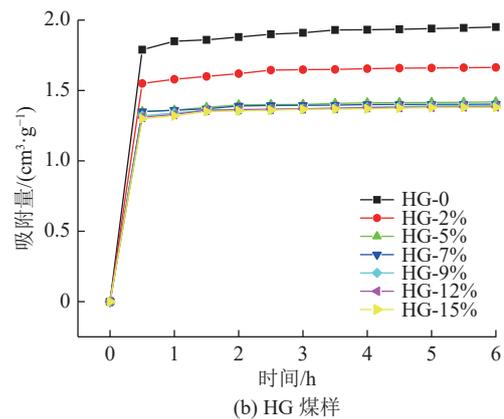
水率作为煤样的临界含水率。由于不同含水率煤的吸附试验中排除了矿物质的影响，因此脱矿条件下含水率与 CO<sub>2</sub> 饱和吸附量的关系方程如下：

$$Q_{af} = a_2 + b_2 e^{-Wc_2} \quad (5)$$

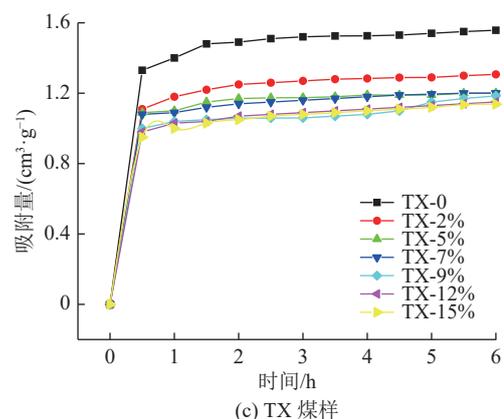
式中： $Q_{af}$  为脱矿条件下不同含水率煤样的 CO<sub>2</sub> 饱和吸附量，cm<sup>3</sup>/g； $a_2$ 、 $b_2$ 、 $c_2$  为常数，见表 4； $W$  为含水率，%。



(a) DNH 煤样



(b) HG 煤样



(c) TX 煤样

图 8 不同含水率脱矿煤的 CO<sub>2</sub> 吸附曲线

Fig.8 CO<sub>2</sub> adsorption curve of demineralized coal with different moisture content

由图 9 可知，3 种煤样分别达到其临界含水率之前，CO<sub>2</sub> 饱和吸附量与含水率几乎呈线性相关关系，这与 CO<sub>2</sub> 饱和吸附量随矿物质质量分数呈线性变化

趋势一致。但3种煤样的饱和吸附量在此阶段内降低的程度不同, DNH煤样最为显著, HG煤样次之, TX煤样最不显著。分析原因是水分子进入煤体, 占据了孔隙<sup>[18]</sup>, 而DNH煤样的微孔的数量最多, 导致有效吸附位点减少的比例更高, 从而DNH煤样的吸附量降低的更加明显。当含水率超过煤样的临界含水率后, CO<sub>2</sub>饱和吸附量几乎保持不变。分析原因是因为随着水分含量的增加, 水分子逐渐充满煤的裂隙, 阻碍了CO<sub>2</sub>分子的流通通道, 导致CO<sub>2</sub>分子无法进入煤内部的孔隙中。

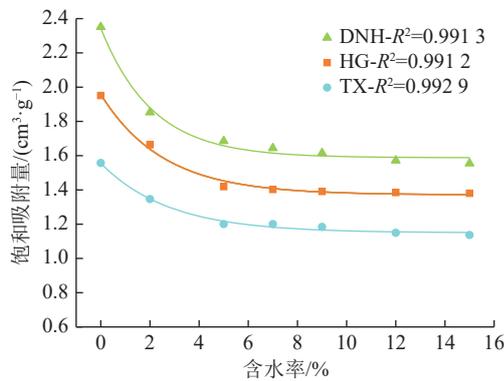


图9 CO<sub>2</sub>饱和吸附量与含水率的关系

Fig.9 Relationship between CO<sub>2</sub> saturated adsorption capacity and moisture content

表4 不同含水率脱矿煤的CO<sub>2</sub>饱和吸附量的拟合参数

Table 4 Fitting parameters of CO<sub>2</sub> saturated adsorption capacity of demineralized coal with different water content

煤种	$a_2$	$b_2$	$c_2$
DNH	1.588 0	0.756 4	1/2.098 8
HG	1.371 0	0.587 0	1/2.780 7
TX	1.149 8	0.406 4	1/2.536 1

表5 3种煤样CO<sub>2</sub>饱和吸附量的实际值与预测值

Table 5 Actual and predicted values of CO<sub>2</sub> saturated adsorption capacity of three coal samples

煤种	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	矿物质质量分数/%	含水率/%	CO <sub>2</sub> 饱和吸附量/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )		误差/%
				实际值	预测值	
DNH	108.14	8	6	1.234 7	1.205 8	-2.34
HG	75.36	12	2	1.191 2	1.169 1	-1.85
TX	68.5	5	9	0.867 5	0.908 8	4.76

#### 4 基于随机森林的因素显著性分析

随机森林是一种以决策树为基分类器的集成算法, 通过组合多棵独立的决策树后根据投票或取均

### 3 定量关系方程

由孔隙结构、矿物质及水影响煤吸附CO<sub>2</sub>的定量关系方程可知, 当矿物质质量分数 $M=0$ 、含水率 $W=0$ 时, 不同矿物含量干燥煤的吸附量 $Q_d$ 与不同含水率脱矿煤的吸附量 $Q_{daf}$ 相等, 并且都等于干燥无矿煤的吸附量 $Q_{daf}$ , 即 $Q_d=Q_{af}=Q_{daf}$ , 因此将矿物质质量分数 $M=0$ 、含水率 $W=0$ 代入式(4)、式(5), 可得:

$$a_1 = a_2 + b_2 = Q_{daf} \quad (6)$$

此时, 式(4)、式(5)等价于

$$Q_d = Q_{daf} + b_1 M \quad (7)$$

$$Q_{af} = Q_{daf} + b_2 e^{-Wc_2} - b_2 \quad (8)$$

由式(7)和式(8)可知, 多项式 $b_1 M$ 和 $b_2 e^{-Wc_2} - b_2$ 作为两个方程的修饰项, 分别代表了矿物质质量分数和含水率对于干燥无矿煤样吸附量 $Q_{daf}$ 的影响。因此, 为得到不同含水率、不同矿物含量煤对CO<sub>2</sub>饱和吸附量 $Q$ 的定量关系方程, 将式(3)、式(7)、式(8)联立可得:

$$Q = -8.477 47 e^{(-855.404 84)} + b_1 M + b_2 e^{-Wc_2} + 2.552 69 - b_2 \quad (9)$$

式中:  $Q$ 为含水、含矿煤的CO<sub>2</sub>饱和吸附量, cm<sup>3</sup>/g。

由式(9), 可通过测定煤的比表面积、矿物质质量分数和含水率等参数, 推测煤对CO<sub>2</sub>的饱和吸附量。为验证该方程的准确性, 试验测试了3种煤在一定矿物质质量分数和含水率下的CO<sub>2</sub>饱和吸附量。与采用该方程计算得到的吸附量进行对比见表5。

由表5可知, 通过式(9)得出的3种煤样的CO<sub>2</sub>饱和吸附量与实测值的差距不大, 其误差均在±5%范围内。通过测定煤的比表面积、矿物质质量分数和含水率等参数, 可以一定程度上预测煤对CO<sub>2</sub>的吸附量, 为采空区遗煤吸附封存CO<sub>2</sub>提供理论依据。

值的方式得到最终预测结果的机器学习方法。随机森林算法最大的优点是其通过随机选取样本与特征进行建模, 该方法对噪声和异常值敏感度较低, 不易

出现过拟合。且能很容易地测量出每个特征对预测的相对重要性。

本文使用 Python 调取 Scikit-Learn 计算每个特征的重要性<sup>[19]</sup>，其过程可以看作是一个加权平均的过程，核心思想是当某一特征在所有树中离树根的平均距离越近，那么这个特征越重要。每个节点的权重等于与之相关的训练样本的数量。随机森林根据森林中所有决策树计算平均不纯度的减少来衡量特征的重要性。基尼指数的计算公式为

$$G_t = 1 - \sum_{i=1}^k [p(j/t)]^2 \quad (10)$$

式中： $G_t$  为  $t$  节点处的基尼指数； $t$  为节点序号； $p(j/t)$  为风险等级在  $t$  节点处的概率； $k$  为风险指标序数。

计算最小基尼减小值即节点分支前后基尼指数的变化量：

$$D_G = G_t - G_{tl} - G_{tr} \quad (11)$$

式中： $D_G$  为  $t$  节点的最小基尼减小值； $G_{tl}$ 、 $G_{tr}$  分别为根据  $t$  节点分类的左右节点的基尼指数。

以指标的平均基尼减小值占所有指标平均基尼减小值总和的百分比来评估每个风险指标对总风险的贡献程度，由此得到指标重要性的公式如下：

$$P_k = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^t D_{kij}}{\sum_{k=1}^m \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^t D_{kij}^n} \times 100\% \quad (12)$$

式中： $P_k$  为第  $k$  个因子的重要性， $m$ 、 $n$ 、 $t$  分别为总的特征数、决策树棵树以及单棵决策树的节点数， $D_{kij}$  为第  $k$  个特征在第  $i$  棵树的第  $j$  个节点的平均基尼指数减少率。

Scikit Learn 在训练后会自动计算每个特征的分值，然后对结果标准化，使所有特征的重要度之和等于 1。调用 feature\_importances 变量可以直接访问所有特征的重要度。含水率、矿物质质量分数、比表面积、孔体积 4 个因素的重要性计算结果如图 10 所示。

图 10 显示了 4 个输入特征对目标变量的总体影响，可以看出比表面积是所有 4 个因素中影响程度最大的，含水率次之；且比表面积和含水率的重要性权重之和可达 75.1%，远高于其他 2 个因素。表明比表面积和含水率与 CO<sub>2</sub> 吸附量紧密相关，比表面积大的煤可以为 CO<sub>2</sub> 分子提供更多的吸附位点<sup>[20]</sup>，水含量的增加降低了煤孔隙内部的比表面积，导致吸附位点的减少，对 CO<sub>2</sub> 吸附具有负面影响；孔体积

对 CO<sub>2</sub> 吸附量的贡献在微孔范围内较低；矿物质质量分数对 CO<sub>2</sub> 吸附量的影响程度最小，其重要性权重小于 1%，矿物质与其他只占据孔隙的影响因素不同，矿物质占据孔隙的同时，自身也会吸附微量的 CO<sub>2</sub>，因此导致其综合影响程度最低。

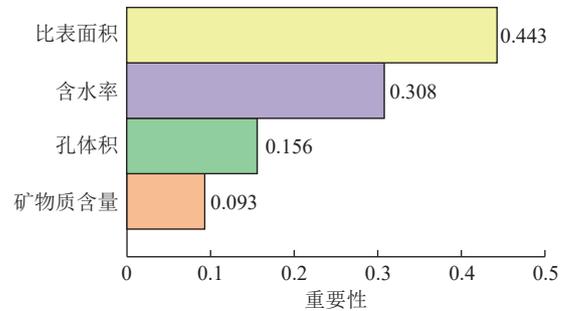


图 10 各因素重要性权重

Fig.10 Importance weight of each factor

## 5 结 论

1) DNH、HG、TX 煤的孔径分布规律基本一致，在 0.5 ~ 0.7 nm 和 0.8 ~ 0.9 nm 孔径范围内的孔数量较多，0.7 ~ 0.8 nm 范围内的孔数量较少；微孔数量是导致 3 种煤对 CO<sub>2</sub> 吸附能力差异的根本原因。

2) 常温常压条件下，煤对 CO<sub>2</sub> 的饱和吸附量随比表面积的增加而增大，随矿物质质量分数和含水率的增加而减小，且煤的微孔数量越多，矿物质质量分数和含水率对吸附量的影响越显著。煤在达到其临界含水率后，由于水分子阻碍了 CO<sub>2</sub> 分子的流通过道，导致 CO<sub>2</sub> 分子无法进入煤内部的孔隙中，CO<sub>2</sub> 饱和吸附量逐渐趋于稳定。

3) 比表面积对吸附量的影响程度最大，含水率与孔体积次之，矿物质质量分数最弱，且比表面积与含水率的重要性权重之和可达 75.1%，远高于其他两个因素。

4) 依据拟合方程  $Q = -8.47747e^{(-5/35.40484)} + b_1M + b_2e^{-W_{c2}} + 2.55269 - b_2$ ，可通过测定煤的比表面积、矿物质质量分数和含水率，推测煤对 CO<sub>2</sub> 的饱和吸附量，为采空区遗煤吸附封存 CO<sub>2</sub> 提供理论依据。

## 参考文献(References):

- [1] PIGEON, JONAS. What carbon capture and storage (CCS) is expected to ? Describing potential future of a CO<sub>2</sub> mitigation technological system in the seine waterway axis[J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 7333-7342.
- [2] ZENG Rongshu, VINCENT Ceri Jayne, TIAN Xingyou, et al. New potential carbon emission reduction enterprises in China:

- deep geological storage of CO<sub>2</sub> emitted through industrial usage of coal in China[J]. *Greenhouse Gases Science & Technology*, 2013, 3(2): 106–115.
- [3] MTNCHENER Andrew J. Gasification based CCS challenges and opportunities for China[J]. *Fuel*, 2014, 116(1): 904–909.
- [4] ZHANG Xian, FAN Jingli, WEI Yiming. Technology roadmap study on carbon capture, utilization and storage in China[J]. *Energy Policy*, 2013, 59: 536–550.
- [5] 高飞, 邓存宝, 王雪峰, 等. 烟气注入采空区封存的可行性与安全性分析[J]. *中国安全生产科学技术*, 2016, 12(7): 60–64. GAO Fei, DENG Cunbao, WANG Xuefeng, *et al.* Analysis on feasibility and safety in sealing of smoke injected into goaf[J]. *Journal of Safety Science and Technology*, 2016, 12(7): 60–64.
- [6] QU Shijie, YANG Jianli, LIU Zhenyu. CO<sub>2</sub> sorption on coals: contribution of minerals and influence of supercritical CO<sub>2</sub> pre-exposure[J]. *Energy Fuels*, 2012, 26(6): 3928–3934.
- [7] WANG Xuefeng, DENG Cunbao, QIAO Ling, *et al.* A study on factors influencing CO<sub>2</sub> adsorption by coal[J]. *AIP Advances*, 2021, 11(3): 035238.
- [8] GUAN Cheng, LIU Shimin, LI Chengwu, *et al.* The temperature effect on the methane and CO<sub>2</sub> adsorption capacities of Illinois coal[J]. *Fuel*, 2018, 211(1): 241–250.
- [9] ZHU Hongqing, GUO Song, XIE Yuyi, *et al.* Molecular simulation and experimental studies on CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption to bituminous coal[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28: 15673–15686.
- [10] 孟召平, 刘珊珊, 王保玉, 等. 不同煤体结构煤的吸附性能及其孔隙结构特征[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(8): 1865–1870. MENG Zhaoping, LIU Shanshan, WANG Baoyu, *et al.* Adsorption capacity and its pore structure of coals with different coal body structure[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(8): 1865–1870.
- [11] 谢卫东, 王猛, 代旭光. 渝东南地区下志留统龙马溪组页岩吸附CO<sub>2</sub>特征及影响因素分析[J]. *河南理工大学学报(自然科学版)*, 2018, 37(6): 80–88. XIE Weidong, WANG Meng, DAI Xuguang. CO<sub>2</sub> adsorption characteristics and its affecting factors of lower Silurian, Longmaxi formation shale in southeast Chongqing[J]. *Journal of Henan Polytechnic University(Natural Science)*, 2018, 37(6): 80–88.
- [12] 周西华, 牛玉平, 白刚, 等. 煤吸附CO<sub>2</sub>体积影响因素试验研究[J]. *中国安全科学学报*, 2019, 29(12): 85–90. ZHOU Xihua, NIU Yuping, BAI Gang, *et al.* Experimental study on factors affecting volume of CO<sub>2</sub> adsorbed by coal[J]. *China Safety Science Journal*, 2019, 29(12): 85–90.
- [13] DU Qiu hao, LIU Xiaoli, WANG Enzhi, *et al.* Effects of CO<sub>2</sub>-water interaction with coal on mineral content and pore characteristics[J]. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2020, 12(2): 326–337.
- [14] GAO Fei, XIA Ji, SUN Ruijie, *et al.* Effects of inhibitors on the sequestration of flue gas in goaf and pore structures of coal[J]. *Fuel*, 2022, 310: 122354.
- [15] ZHAO Junhong, XU Hao, TANG Dazhen, *et al.* A comparative evaluation of coal specific surface area by CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption and its influence on CH<sub>4</sub> adsorption capacity at different pore sizes[J]. *Fuel*, 2016, 183(1): 420–431.
- [16] MARCIN, LUTYŃSKI, PATRYCJA, *et al.* CO<sub>2</sub> sorption of Pomeranian gas bearing shales – the effect of clay minerals[J]. *Energy Procedia*, 2017, 125: 457–466.
- [17] 付学祥, 张登峰, 降文萍, 等. 煤体理化性质对其孔隙结构和甲烷吸附性能影响的研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(6): 2714–2725. FU Xuexiang, ZHANG Dengfeng, JIANG Wenping, *et al.* Influence of physicochemical properties of coals on pore morphology and methane adsorption: a perspective[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(6): 2714–2725.
- [18] SVABOVA M, WEISHAUPTOVA Z, PRIBYL O. The effect of moisture on the sorption process of CO<sub>2</sub> on coal[J]. *Fuel*, 2012, 92(1): 187–196.
- [19] MENG Meng, QIU Zhengsong, ZHONG Ruizhi, *et al.* Adsorption characteristics of supercritical CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> on different types of coal and a machine learning approach[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 847–864.
- [20] 朱炎铭, 王阳, 陈尚斌, 等. 页岩储层孔隙结构多尺度定性-定量综合表征: 以上扬子海相龙马溪组为例[J]. *地学前缘*, 2016, 23(1): 154–163. ZHU Yanming, WANG Yang, CHEN Shangbin, *et al.* Qualitative-quantitative multiscale characterization of pore structures in shale reservoirs: a case study of longmaxi formation in the upper yangtze area[J]. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(1): 154–163.