

CO₂ 混合物热物性在 CCS 研究中的作用分析

石进忠

中国神华煤制油有限公司鄂尔多斯煤制油公司 内蒙古 鄂尔多斯 017200

摘要: 在众多工业应用领域, CO₂ 捕获与封存 (CCS) 是特别关键的一个步骤。从 CO₂ 混合物中分离出纯净的 CO₂ 是 CCS 进行过程中的核心环节, 因此混合物的热物性对于 CCS 能否成功及工作效率如何有着多方面的影响。当前国内外不少学者已经开始了相关研究, 但多数是从某一个热物性方面开展的研究, 未能将所有热物性作为一个整体进行研究。从整体宏观的角度进行 CO₂ 混合物热物性在 CCS 研究中的作用分析, 具有重要的理论和实践意义。

关键词: CO₂ 混合物; 热物性; CCS; 遗传算法; 工业提纯

Analysis of the role of CO₂ mixture properties in CCS studies

Shi Jinzhong

China Shenhua Coal to Oil Co., LTD. Ordos Coal to Oil Company, Inner Mongolia Ordos 017200

Abstract: CO₂ capture and sequestration (CCS) is a particularly critical step in many industrial applications. It is the core link in the process of CCS to distinguish the pure CO₂ from the CO₂ mixture. Therefore, the thermal property of the mixture has many effects on the success of CCS and its working efficiency. At present, many scholars at home and abroad have started relevant research, but most of them are carried out from a certain thermal physical properties, and fail to study all the thermal physical properties as a whole. It is of great theoretical and practical significance to analyze the role of thermal properties of CO₂ mixture in CCS research from an overall macroscopic perspective.

Keywords: CO₂ mixture; thermal property; CCS; genetic algorithm; industrial purification

CO₂ 混合物热物性包括许多特别的性质, 每种性质在 CCS 研究中的作用已被很多学者纳入了研究领域, 不少还取得了相当丰硕的研究成果。但应该看到的是, 在工业应用领域, 很多时候操作人员并不特别关注哪一具体性质会产生什么具体的影响, 而是将所有的物理化学条件设置成何种具体的数值组合时, 能够取得最大的生产效益。因此, 本文从工业实际应用领域的角度出发, 着重将所有热物性特性当成一个整体进行研究。

1 关键概念及技术

1.1 热物性

热物性是热物理性质的简称^[1]。热物性性质又包括热力学性质和迁移性质。热力学性质包括温度、压力、密度、比热、焓、熵等, 迁移性质包括导热系数和黏度等。热物性学是一门研究物质宏观热物理性质与微观结构之间规律性联系的学科^[2]。它属于固体物理学, 工程热物理的范畴, 也属材料科学的范畴, 是在 20 世纪随着固体物理、工程热物理、材料科学以及其他许多科学技术的发展而逐渐形成的一门分支学科。由于它与材料科学、工程热物理、固体物理、热动力、能源利用、空间技术、冶金、建筑和硅酸盐等科学技术有着密切关系、因而发展很快, 并愈来愈受到重视^[3]。

1.2 CCS 研究

CCS 技术是 Carbon Capture and Storage 的缩写, 是将二氧化碳(CO₂)捕获和封存的技术^[4]。CCS 技术是指通过碳捕捉技术, 将工业和有关能源产业所生产的二氧化碳分离出来, 再通过碳储存手段, 将其输送并封存到海底或地下等与大气隔绝的地方^[5]。评价 CCS 的指标主要有分离指标、封存指标、运输指标等, 在实践中需要根据不同的情况赋予不同的权重。其中核心技术是分离, 本文主要就是从分离的角度开展相关研究, 尽量提升分离后的物质的纯度, 提升分离效率等。

1.3 CO₂ 混合物

混合物是由多种物质 (由多种纯净物(单质或化合物)) 混合而成的, 广义上的 CO₂ 混合物是指一切含有 CO₂ 的混合物, 狭义上的 CO₂ 混合物是指以 CO₂ 为主要组成成分的混合物。本文中所说的 CO₂ 混合物特指后者, 主要表现为 CO₂ 与 NH₄ 的混合物、CO₂ 与空气的混合物、CO₂ 与碳化合物的混合物、CO₂ 与氮气的混合物、CO₂ 与 CO 的混合物等。

2 CO₂ 混合物热物性对 CCS 研究的影响分析

2.1 CO₂ 混合物浓度对 CCS 研究的影响

CO₂ 混合物浓度是指混合物中 CO₂ 占有的比例, 理论上进行分析, CO₂ 浓度越大, 则提纯越简单, 相应的单位体积

混合物提取出的 CO₂ 体积越大, 纯度越高, 提取效率越高^[5]。但在实际中, 温度不可能永远上升, 因此最好设定温度上升的上限进行研究。

2.2 CO₂ 混合物性质对 CCS 研究的影响

2.2.1 CO₂ 混合物温度对 CCS 研究的影响

一般情况下, CO₂ 混合物温度当小于一定阈值时, 温度越高, 则提取分离越简单, 相应的单位体积混合物提取出的 CO₂ 体积越大, 纯度越高, 提取效率越高^[6]。但超过该阈值后, 温度增加反而导致提纯效率大幅降低。在实践中, 可以通过保持其他所有性质不便, 只改变温度来对比提取分离结果, 分析二氧化碳混合物温度对 CCS 研究的影响。

2.2.2 CO₂ 混合物压力对 CCS 研究的影响

一般情况下, CO₂ 混合物压力对于 CCS 中分离的影响不是呈现简单的线性关系, 也没有特别清晰的拐点, 而是呈现一种杂乱无章的曲线形态。在实践中, 可以通过保持其他所有性质不便, 只改变压力来对比提取分离结果, 分析二氧化碳混合物压力对 CCS 研究的影响。

2.2.3 CO₂ 混合物其他性质对 CCS 研究的影响

目前, 虽然国内外不少学者建立了相关模型, 但尚未有学者做出明确结论, 对于除温度和压力之外的其他热力学性质对 CCS 研究产生何种影响进行明确。本文仅提供一种研究思路, 即假设研究某种性质对 CCS 产生何种影响, 在保持其他所有量不变的情况下, 只改变该性质来记录 CCS 的不同效果。实际操作中的难度是, 很多性质是相互联系的, 改变一种其他的也相应会产生改变。对于这种性质怎么单独进行研究, 应该成为下步工作重点解决的问题之一。

3 基于遗传算法的 CO₂ 混合物热物性对 CCS 研究的影响分析

为了在整体上研究不同热物性对 CCS 研究的影响, 可以将每个不同的性质当作自变量值, 使用约束优化算法, 计算在取不同的数值组合时数学模型的计算情况, 最后得到全局收敛效果时的自变量值组合就是最优值。本文使用遗传算法作为约束优化算法。

3.1 遗传算法概述

遗传算法 (Genetic Algorithm), 是启发式算法 (heuristic algorithm) 中比较经典的一种算法, 最早是由 John Holland 提出的; 顾名思义, 就是根据遗传进化过程而设计的算法。遗传算法是受达尔文进化论和孟德尔遗传定律的启发, 把每一个可能的解对应成一条染色体, 每个解的二进制位对应成一个基因, 在迭代过程中经历选择、交叉、变异的过程, 由

每一代的最佳适应度值确定当前染色体, 迭代一定次数后, 获得全局最优解。

3.2 遗传算法适用性分析

根据 CCS 生产实际, 对最终生产效益产生影响的因素主要取决于 CO₂ 混合物的温度、压力、比热、密度、熵等, 这些指标的具体数值对最终生产效益有的具有有利影响, 有的具有不利影响, 并且不是呈现简单的线性关系, 或者严格的正相关或者负相关关系。在当前的国内外研究中, 往往也是进行定性分析, 缺乏定量分析, 究竟指标取得哪些数值组合时能够达到综合效果的最优, 需要根据建立模型使用优化算法进行局部寻优与全局寻优, 最终达到收敛的效果, 以此确定的自变量值就是上述各种物理化学指标具体应该设置成的值。实际中常用的优化算法包括遗传算法、粒子群算法、蚁群算法、模拟退火算法等, 本文以遗传算法为例, 将不同物理化学指标对 CCS 的作用分析由定性拓展到定量层面。

3.3 算法的设计与实现

3.3.1 适应度函数的确定

适应度函数设定的整体思路是兼顾 CO₂ 混合物热物性对最后生产效益的有益影响和不利影响, 因此应是不同函数的和。自变量用来表示不同的影响参数, 由于不同的生产条件不同的生产需求对于参数设置有不同影响, 实际中自变量的值可能有任意种可能进行组合。本文为了涵盖一般情况的效果, 假设自变量有 5 个, 前两个代表有利影响方面, 后三个代表不利影响方面, 分别可以组合成两个函数。第一个函数是 adv , 其中又包括两个小函数 s 和 r , 分别代表两个整体上有利的影响方面。第二个函数是 $disadv$, 其中又包括三个小函数 x 、 y 和 z , 分别代表各种不利影响方面。实践中根据不同的应用需求, 确定每个分函数对应的不同权值。因此适应度函数如下列公式所示, δ_1 至 δ_5 代表不同的权值。

$$\delta_1 * s + \delta_2 * r + \delta_3 * x + \delta_4 * y + \delta_5 * z$$

3.3.2 步长及权值的确定

每一个分函数的数值随自变量的变化不是简单线性关系, 甚至不是单调关系, 因此无法简单计算得出最优解。通过确定合适步长, 使每个不同自变量在较大数值之间进行变化, 通过不断的确定局部最优解, 来不断逼近全局最优解。随着测量技术相互的不断发展与成熟应用, 理论上本算法可以达到纳米级别, 即计算最优解的结果精确到 10^{-9} 级别。但实际上考虑到实际应用效果和有效数字的取舍问题, 且必须为算法效率考虑, 尽量降低在普通计算机上算法耗用的时间, 因此步长以 10^{-3} 量级为宜。

权值的确定需要根据实际使用过程中,每个评价指标的重要性排序而综合确定,是一个客观与主观相结合的灵活变化的量。权值可以采取普通形式,也可以采取归一化的形式。为了更加方便对比,同时为其他智能优化算法预留接口,本文采取归一化的权值确定方式。同时注意权值务必使适应度函数不能是单调函数,否则最优值必然出现在边界上,失去了寻优的意义。

3.3.3 算法的流程

Step1: 根据不同的自变量数量,随机产生初始种群,个体数目一定,每个个体表示为染色体的基因编码。

Step2: 由编码得到每个自变量大小,按照 3.3.1 中内容进行每个小函数值的计算,使用 3.3.1 中的公式计算出适应度函数。

Step3: 每一代进行最优化选择,使用轮盘赌策略确定个体的适应度,并判断是否符合优化准则,若符合,输出最佳个体及其代表的最优解,结束计算,否则转向 Step3。记累计概率为 PP_i , P_i 为个体的选择概率,计算公式如(6-6)所示。共轮转 NP 次,每次轮转时,随机产生位于区间(0,1)内的随机数 r ,当 $PP_{i-1} \leq r \leq PP_i$ 时选择个体 i 。因此,个体的适应值越大,其选择概率越大。

$$P_i = \text{fitness}(x_i) / \sum_{i=1}^{NP} \text{fitness}(x_i)$$

Step4: 依据适应度选择再生个体,适应度高的个体被选中的概率高,适应度低的个体可能被淘汰。

Step5: 按照一定的交叉概率和交叉方法,生成新的个体。

Step6: 按照一定的变异概率和变异方法,生成新的个体。

Step7: 由交叉和变异产生新一代的种群,返回到 Step2。

3.3.4 算法性能分析

选用具体的权值和步长进行算法验证。硬件平台为 Intel Core i5-5200U (2.20G Hz), 4G 内存,软件平台为 windows10 (64 位) 操作系统, Matlab2016Rb 软件。主要验证算法的

收敛性、时空性和有效性。步长设定为 0.001,在此不妨嘉定权值分别为 0.5、0.1、0.25、0.1、0.05。经过使用 3.1 和 3.2 中内容进行全局寻优,重复进行 10 次,每次均取得了收敛,算出每个自变量的平均值,平均使用时间为 25.234s。综上,本算法具有较好的收敛性和有效性,空间占用较小,但算法耗费时间略高,需要在下步的研究中进行改进。

结束语

本文开展的 CO₂ 在 CCS 研究中的作用分析,使用了智能优化算法中的遗传算法,实在定性分析的基础上,根据工业生产应用实际选取不同的侧重点建立的数学模型,整体收敛效能良好,但同时也有不少需要改进的地方,需要在后续的工作中加以改进,具体来说有以下几个方面。(1) 要进一步提升处理效率;(2) 进一步减小误差;(3) 更好涵盖多种不同情况,不断提升整体运行效果。整体上来看,该研究思路方法正确,具有一定的新颖性和创新性,具有良好的应用前景。

参考文献

- [1]王珺瑶,张月,邓帅等.CO₂ 混合物热物性在 CCS 研究中的作用:实验数据、理论模型和典型应用[J].化工进展,2019,38(03):1244-1258.
- [2]董贝贝.CO₂ 混合物热物性及生物能中化学吸收碳捕集技术经济分析[D].天津商业大学,2021.
- [3]罗亚莉.用于二氧化碳捕获与封存的微孔聚合物材料[D].华中科技大学,2013.[4]
- [4]汪耀东,马一太,李敏霞等.CO₂ 跨临界循环系统混合物热物性预研究[J].制冷学报,2009,30(03):1-5.
- [5]娜斯曼·吐尔逊.用于二氧化碳捕获的固体吸附剂研究概述[J].山西化工,2022,42(04):19-20.
- [6]王振,许茜,彭坤等.碳酸钠和正硅酸锂在二氧化碳捕获中的协同作用[C]//中国有色金属学会,东北大学.2021 年铝工业技术与发展国际会议论文(摘要)集.[出版者不详],2021:2.