

超临界二氧化碳管道泄放安全指标对比与分析

张钧晖¹ 聂超飞² 欧阳欣² 张湘玮¹ 范振宁¹

(1. 中石化石油工程设计有限公司, 山东 东营 257000)

(2. 国家石油与天然气管网集团有限公司科学技术研究总院分公司, 河北 廊坊 065000)

摘要: CO₂ 管道输送技术在近年来受到持续关注, 但对于 CO₂ 管道泄放安全浓度指标, 我国现有标准体系并未明确。本文通过调查实验研究与调研、国内外 CO₂ 的职业接触限值、国外公司使用的 CO₂ 安全浓度指标, 以及对美国 Denbury 管道断裂事故进行扩散模拟验证, 建议超临界二氧化碳管道泄放安全浓度定为 4%, 相应的持续时间定为 30min。

关键词: 超临界; 二氧化碳管道; 泄放; 安全指标

0 引言

作为碳减排技术——CCUS 技术关键的一环, CO₂ 管道输送技术在近年来受到了持续的关注。截止目前, 国内已有 4 条 CO₂ 管道正在规划中, 总里程约 323km, 设计压力均高于超临界压力。

目前, CO₂ 管道的设计、运行标准大多参考油气管道相关规定。然而这些标准没有对 CO₂ 的安全浓度指标进行确定。从环境风险评价角度看, 我国现有环境风险评价标准主要为 HJ/T 169《建设项目环境风险评价技术导则》, 但并未将 CO₂ 收录在其中。虽然我国在职业病相关规范——GBZ 2.1《工作场所有害因素职业接触限值》中提出了 CO₂ 的安全浓度限值, 但该规范是针对长期接触下的, 并不适合作为应急的安全依据。

因此我国现行标准体系尚缺乏针对 CO₂ 管道泄放工况(如阀室放空、安全阀排气、管输设备或管道泄漏等)安全浓度的确定, 无法为 CO₂ 管道阀室合理间距和放空系统设计, 以及环境风险事故影响程度提供科学依据, 因此有必要探讨我国超临界 CO₂ 管道泄放安全指标。

1 实验研究及调研

1.1 动物实验研究

王国钦等调研了特定 CO₂ 浓度对动物的影响, 结果表明: 二氧化碳是微毒类物质, 在低浓度下(体积占 1%), 二氧化碳不会对动物造成不良影响, 二氧化碳只有在浓度较高时才有毒(见表 1)。

此外, 有文献^[6]研究通过数据爬取、数据筛选从中国知网、Elsevier、Springer 等数据库中获取 CO₂ 的生态系统物种毒性数据。结果显示, 对哺乳动物而言,

半数致死浓度(LC50)均为 10% 以上, 最低可观察效应浓度(LOEC)均为 7% 以上。

1.2 人体毒性实验与调查

Ebersole 研究了 23 名核潜艇艇员连续 42 天吸入含 1.5% 的空气, 出现某些生理适应性反应, 并有轻度应激性反应的明显证据, 然而, 基本生理功能未发生变化, 也未查出精神行为衰减。

玛宝华等对成都啤酒厂 52 名接触不同浓度(3.6%、0.7% 和 0.4%) CO₂ 的工人进行调研, 除发现 3.6%CO₂ 前酵车间工人心电图异常率达 23.07%, 明显高于对照组和其他试验组外, 主要症状及各检测观察指标均无异于对照组。

王允滋等对以 CO₂ 为原料生产小苏打车间进行调研, 发现长期接触平均浓度 0.46%, 短间接接触 3.35%, 工人基本生理功能未发生变化。

2 有毒有害气体的安全浓度指标

关于有毒有害气体的安全浓度相关指标, 目前国内外较为广泛使用的有: OEL、ATE、IDLH、AEGL、ERPG、TEEL、AETL 等。

OEL 是职业性有害因素的接触限制量值, 是劳动者在职业活动中长期反复接触某种或多种职业性有害因素, 绝大多数接触者不引起不良健康效应的容许接触的安全水平, 并不适用于泄放工况下的短期接触特点。

LC50 和 ATE 数据来自动物个体, 对人体的适用性科学依据不充分, 我国在 HJ/T 169 中采用大气终点浓度数据(ATE)作为评价依据, ATEs-1 对应 PAC-3, ATEs-2 对应 PAC-2。

IDLH 浓度是工作场所中判断选择防护用品的依

据,是职业暴露限制值,并不完全适用于有毒有害物质在短时间内大量泄漏产生的高浓度介质对周边环境敏感人群的影响程度的评价依据,但可作为参考值。

AEGL 与 ERPG 均有较充分的科学依据作支撑,但由于 ERPGs 的暴露时间段仅有 1h 的时间段,暴露情景较少,且不适用于敏感人群。

AETL 数据值是欧盟急性暴露项目 ACUTEX 制定一种方法,但 AETL 数据值没有公布数据,无法借鉴参考。

TEEL 值是美国能源部(DOE)依据专门的标准方法所确定的暂定应急暴露限值,该值仅限于在没有 AEGL 及 ERPG 数据时使用的暂定值,目前已被 PAC 值取代;PAC 值为基于暴露时间 1h 的 AEGL、ERPG 或 TEELs 值,取值范围较全面,可以将该值作为暂定应急暴露限值。

因此,对于泄放工况下 CO₂ 的安全浓度指标,建议优先考虑 PAC 的指标,其次是 IDLH 指标(见表 2)。

3 国外公司使用的 CO₂ 安全浓度指标

DNV 公司在其编制的《二氧化碳管道设计与操作》(DNVGL-RP-F104)中考虑了 CO₂ 的安全浓度指标,其采标为英国 HSE 部门的研究成果,但在实际工程使用中,DNV 将 4% 的 CO₂ 浓度作为立即危害生命和健康浓度(30min),用于风险评估;GASCO 公司也将 4% 的 CO₂ 浓度作为立即危害生命和健康浓度(30min),用于风险评估;TOTAL 公司也将 4% 的 CO₂ 浓度作为 SEI 值用于风险评估。SEI 值的含义在毒性分析上等同于 IDLH 值;壳牌公司(Shell)在加拿大 Quest CCUS 项目的管道环境风险评价时,对 CO₂ 的泄放安全浓度指标采用以下 4 个指标的数值:0.5%、3%、4%、10%。

总体而言,国外公司对于 CO₂ 安全浓度指标上并无统一的标准,但大多按照 4% 浓度作为安全浓度指标。

4 对 Denbury 管道断裂事故的扩散模拟验证

以上标准均基于动物实验研究和人体毒性调研,缺乏实际 CO₂ 管道泄放对人体影响的案例。2020 年 2 月 22 日,美国一条 24in 的 CO₂ 管道发生断裂事故,对据此管道约 1 英里外的 Satartia 村相关人群造成了伤害,此事故为实际 CO₂ 管道泄放对人体影响提供了案例研究。

根据该事故调查报告,调查人员在 Satartia 村检测到 CO₂ 浓度为 100~28000ppm,而根据 Phast 软件模

拟 28000ppm 浓度最远距离为 1.3km,100ppm 浓度最远距离为 5km,这两个浓度区间基本覆盖了萨塔蒂亚村落,与现场人员检测结果基本一致。根据调查报告,此次事故未造成人员伤亡,仅部分村民出现急性效应。

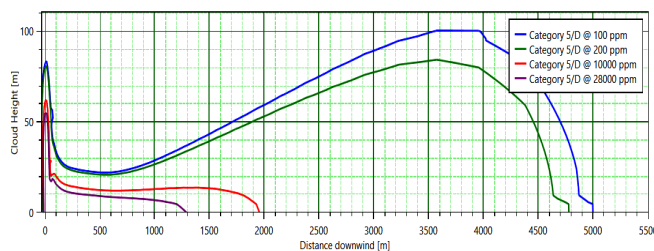


图 2 Denbury 管道扩散模拟结果

从事调查结果、相关事故报道以及模拟结果来看,3% CO₂ 浓度不会直接危及人体的生命和健康,只会造成轻度、短暂的健康影响。

5 我国 CO₂ 管道泄放安全浓度标准建议

总而言之,本文建议我国将 CO₂ 管道泄放后安全浓度标准定为“4% 的 CO₂ 浓度下,暴露时间不应超过 30min”,理由如下:

其一,CO₂ 对人体毒性危害是一个和浓度即暴露接触时间相关的概念,对于 CO₂ 管道泄放后安全浓度标准应该是一个短时接触的概念。

其二,职业接触限值(OEL)是一个长时接触下的限制值,不适用于此分析的情况,建议应优先采用 PAC 值,其次是 IDLH 值。

其三,动物实验、人体毒性调研表明,人体实验及调研表明长期或短期处于 3%CO₂ 浓度,人的基本生理功能未发生明显变化。对哺乳动物而言,最低可观察效应浓度(LOEC)均为 7% 以上,人体耐受度应该会高于 7%。

其四,指标得到了大多石油行业公司、国家级部门/机构的认可。而我国在《建设项目环境风险评价项目导则》(HJ/T 169)中采用大气终点浓度数据(ATE)作为评价依据,ATEs-1 对应 PAC-3,ATEs-2 对应 PAC-2。虽然 HJ/T 169 未将 CO₂ 作为危险物质录入,但参照其录入浓度原则,对应的最低浓度指标应为 PAC-2,即 40000ppm。

其五,鉴于我国人口密度较国外 CO₂ 管道发达地区普遍要大,安全浓度指标不宜小于国外的推荐或使用的安全浓度值,而 4% 的浓度是恰当的,能够满足工程建设和运行需要。

参考文献:

[1] 徐冬, 刘建国, 王立敏, 等. CCUS 中 CO₂ 运输环节的技术及经济性分析. 国际石油经济, 2021, 29(6): 8-16.

[2] 赵志强, 张贺, 焦畅, 等. 全球 CCUS 技术和应用现状分析 [J]. 现代化工, 2021, 41(4): 5-10.

[3] 陆诗建, 张娟娟, 杨菲, 王凤, 刘苗苗, 贡玉萍, 范振宁, 房芹芹, 李清方, 陈宏福. CO₂ 管道输送技术进展与未来发展浅析 [J]. 南京大学学报 (自然科学), 2022, 58

(6): 944-952.

[4] 张强, 杨玉锋, 张学鹏, 等. 超临界二氧化碳管道完整性管理技术发展现状与挑战 [J]. 油气储运, 2023, 42(02): 152-160.

[5] 黄辉, 周晶, 粟科华. CO₂ 输送管道工程设计标准的探讨 [J]. 天然气工业, 2014, 34(12): 131-134.

[6] 郭文瑾, 王维波, 张一梅, 等. CCUS 技术 CO₂ 泄漏模拟及生态风险评价 [J]. 环境科学与技术, 2022(005): 045.

表 1 二氧化碳动物实验研究情况

类别	出处	物种	CO ₂ 浓度 (%)	持续时间	效应终点或影响
一般毒性	华西医大	大鼠	51.89	—	半数致死
		小鼠	53.95	—	半数致死
	Schaefer 等	大鼠	30	10 ~ 60 min	肾上腺胆固醇含量降低、淋巴细胞数减少
		豚鼠			
	Small 等	狗	10~15	—	脑脊液中 CO ₂ 浓度和压力都增加
		—	15.2	60min	在 1h 内动物无明显中毒现象
	NIOSH	雄豚鼠	15	73	血浆钙升高和无机磷降低及尿磷含量增加
		恒河猴	3	93	未发现肾上腺损伤
其他影响	Haring 等	胎鼠	6	24h	24.3% 胎鼠出现心脏畸形
	Groto	孕兔	10~13	4~10h/d	67 只仔兔中 16 只颈、胸和腰椎发育不全
	华西医大	胎鼠	15.8	—	未见外观和内脏畸形

表 2 CO₂ 的安全浓度相关指标

指标		CO ₂ 浓度 (ppm)
OEL	PC-TWA	5000
	PC-STEL	10000
ATE		未录入
LC50		基于动物数据, 差异性大
IDLH (美国 NIOSH 机构)		40000
AEGL		未录入
ERPG		未录入
AETL		无
PAC	PAC-1	30000
	PAC-2	40000
	PAC-3	50000