

# 二氧化碳管输杂质指标控制

梁海宁（中国石化石油工程设计有限公司，山东 东营 257000）

**摘要：**本文通过分析二氧化碳管道输送过程中腐蚀、管道测量、最大含水量、管输计算模型等杂质关键问题，分析杂质对二氧化碳管输工艺及安全的影响，明确杂质控制指标，为实际工程提供依据和参考。

**关键词：**二氧化碳( $\text{CO}_2$ )；杂质；管道安全运行

中图分类号：TE832

文献标识码：A

文章编号：1674-5167(2025)012-0115-03

## Control of Impurity Indicators in Carbon Dioxide Pipeline Transportation

Liang Haining (Sinopec Petroleum Engineering Corporation Ltd., Dongying Shandong 257000, China)

**Abstract:** This paper analyzes the exposure limits of impurities during pipeline transportation and their impacts on transport capacity, corrosion, and other factors. By investigating the composition of impurities, the study establishes clear control criteria to provide a foundation and reference for practical engineering applications.

**Keywords:** Carbon dioxide; impurities; pipeline transportation safety

### 1 概况

二氧化碳管道输送过程中，如果管输介质中含有氮气、氧气等不凝气，同时有硫化氢等危害或有毒气体，也可能有水等对管道腐蚀等杂质。杂质对管道输送过程中密度、粘度、比热、临界压力和临界温度等二氧化碳物性参数会有一定的影响，此外，硫化氢等影响管道安全运行及对人员安全一定影响；水主要影响管道腐蚀，含量较多可能影响管材选型，同时影响管道使用寿命等。因此杂质对二氧化碳管道输送非常重要，需要明确杂质对管道输送的影响，明确杂质控制指标，保证二氧化碳管道安全运行。

### 2 二氧化碳管道关键问题

尽管当前全球已经有很多条  $\text{CO}_2$  管道投入使用，但对于  $\text{CO}_2$  管道长距离输送主要采用碳钢输送，在输送过程中通过控制杂质组分减少对管道本身及泄漏后可能产生的人员危害，目前总结了二氧化碳管道输送过程中由于杂质引起的相关问题。

#### 2.1 腐蚀

在二氧化碳长输管道项目中，往往通过选择合适的材料、控制管道内自由水的含量来避免二氧化碳管道腐蚀。目前， $\text{CO}_2$  管道在碳锰钢的使用及其他部位非金属材料的兼容性方面仍然存在一定的问题。

自由水存在时管道腐蚀率的预测：含水情况下针对高含  $\text{CO}_2$  天然气管道的腐蚀模型不适用于高纯度  $\text{CO}_2$  管道。在超出常规的操作压力变化下、特别是减压泄漏的条件下，尚不明确密封件和垫片是否能发挥正常作用。

#### 2.2 管道测量数据

目前  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{COS}$  和  $\text{Ar}$  等多成分混合物输送方面的实验数据。主要存在问题

如下：输送模型的建立以及管道控制、监测系统的建立离不开相关工况的实验数据，目前缺乏相应的实验数据。

含杂质  $\text{CO}_2$  造成的流体两相区域的不确定性增加了管道设计过程的难度，例如压缩设备的选取、最小压力的设定等。

#### 2.3 最大水含量

二氧化碳管道最大含水量与管道输送过程中的压力、温度及介质组分相关，目前已经针对纯二氧化碳那输送过程中最大含水量开展了一系列实验，单对于含杂质的二氧化碳管道研究较小，主要问题如下：

杂质对二氧化碳水溶性的影响尚不明确。

不同杂质之间存在耦合作用，如何综合考虑各种杂质对腐蚀的影响目前研究较少。

如何设定最大含水量才能避免管道内自由水的存在或二氧化碳水合物的生成。

#### 2.4 管输计算模型

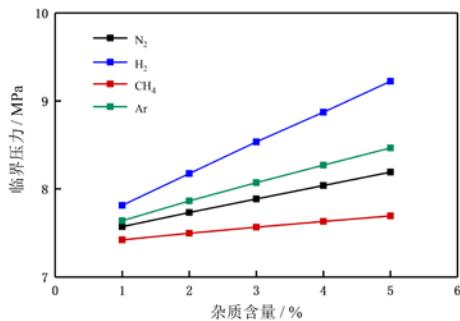
二氧化碳在管道中流动时，沿着流动方向压力逐渐下降、密度逐渐减小、流速逐渐增大，温度也随之变化，在瞬态工况下，这些变化更为复杂激烈。描述二氧化碳管流状态的参数包括温度、压力、密度和流量，由于管道直径在长距离内保持不变，且曲率半径远大于直径，流体参数在垂直于流线方向的变化相较于平行于流线方向的变化可以忽略不计，因此可以将流动简化为一维流动。

基于输气管道流动控制方程，结合二氧化碳的特殊物性以及含杂质二氧化碳的物性与相特性研究成果，构建适用于含杂质二氧化碳的管道水热力计算模型。该模型可用于求解管道中任意断面在任意时间点的流体流动参数。

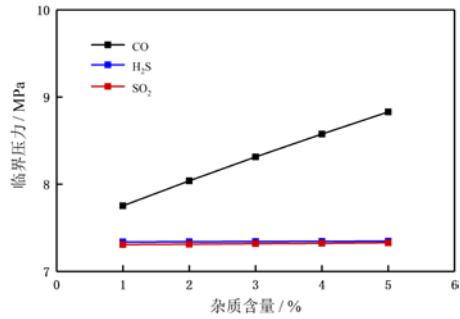
### 3 杂质对管输工艺及安全影响

从相态控制角度来看,  $\text{CO}_2$  混入杂质后, 主要表现为临界温度、临界压力、泡点压力、露点压力的偏移, 由于管道存在固定的工作压力范围, 若临界压力或泡点压力向高压方向偏移, 则管输压力更接近发生相变的压力, 导致管输相态控制的难度增加, 因此需重点考虑杂质对  $\text{CO}_2$  临界压力、泡点压力的影响。

不同杂质对  $\text{CO}_2$  临界压力的影响如图 1 所示, 看出混入非极性杂质后,  $\text{CO}_2$  临界压力逐渐升高, 其中非极性杂质对  $\text{CO}_2$  临界压力的影响:  $\text{H}_2 > \text{Ar} > \text{N}_2 > \text{CH}_4$ 。混入极性杂质后,  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_2$  对  $\text{CO}_2$  临界压力的影响不明显, 但  $\text{CO}_2$  使  $\text{CO}_2$  临界压力显著增大, 因此管输过程中需注意控制  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{CO}$  等杂质的含量。此外, 极性杂质对  $\text{CO}_2$  临界压力的影响并无明确规律, 从目前的认识来看, 或许将杂质划分为硫化物和非硫化物, 能够观察到更明显的规律, 从而为后续理论研究提供参考, 未来的研究中可以考虑从原子类型角度进行更深入的杂质类型划分。



(图 1 a) 非极性杂质对临界压力影响

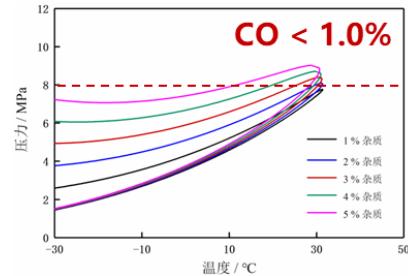


(图 1 b) 极性杂质对临界压力影响

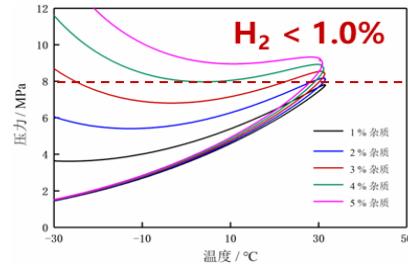
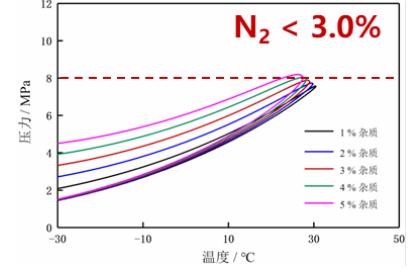
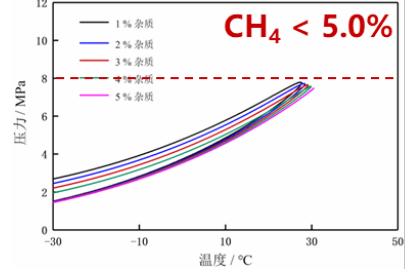
图 1 杂质对  $\text{CO}_2$  临界压力的影响

综合考虑杂质对  $\text{CO}_2$  临界压力、泡点压力的影响, 以  $\text{CO}_2$  混入杂质后临界压力不高于工作压力、泡点压力不高于临界压力为杂质含量控制基准, 采用多元线性回归模型拟合数据, 提取各影响因素权重, 从相态控制角度提出不同杂质含量控制指标, 如图 2 所示。单杂质条件下,  $\text{CO}$  摩尔分数不应大于 1%,  $\text{H}_2$  摩尔分数不应大于 1%,  $\text{N}_2$  摩尔分数不应大于 3%,  $\text{CH}_4$  摩尔分数不应大于 5%。对于多杂质情况, 可根据图 3 中的权重系数计算得出杂质含量控制的边界条件, 从而

为管输相态控制提供参考。需要注意的是, 此处更多的是提出了一种基于相态控制的杂质含量指标控制方法, 对于具体工程情况还需开展进一步分析。



(图 2 a) CO 不同含量对相态影响

(图 2 b)  $\text{H}_2$  不同含量对相态影响(图 2 c)  $\text{N}_2$  不同含量对相态影响(图 2 d)  $\text{CH}_4$  不同含量对相态影响图 2 管输  $\text{CO}_2$  单杂质含量控制指标

	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{N}_2$	$\text{Ar}$	$\text{CH}_4$
$\text{H}_2$	1	0.78	0.43	0.59	0.17
$\text{CO}$	1.28	1	0.56	0.75	0.22
$\text{N}_2$	2.33	1.79	1	1.33	0.38
$\text{Ar}$	1.69	1.33	0.72	1	0.29
$\text{CH}_4$	5.88	4.59	2.53	3.47	1

图 3 不同杂质影响因素权重

### 3.1 相特性影响

$N_2$  的加入导致  $CO_2$  的相包络区扩大, 表明  $N_2$  降低了  $CO_2$  的临界压力和临界温度, 使得  $CO_2$  更容易进入液相。同时泡点压力和露点压力有所增加;  $CO$  的加入导致  $CO_2$  的相包络区扩大, 表明  $CO$  对  $CO_2$  的相行为有显著影响, 降低了临界温度和临界压力, 且温度、压力范围跨度较大;  $H_2$  的加入显著降低了  $CO_2$  的临界温度和临界压力, 导致相包络区扩大, 特别是在低温下, 泡点压力和露点压力的差距增大;  $Ar$  的加入对  $CO_2$  的相包络区影响较小, 表明  $Ar$  对  $CO_2$  的相行为影响相对较小;  $CH_4$  的加入导致  $CO_2$  的相包络区扩大, 泡点压力、露点压力差距减小幅度不大。观察图 2-83 可以发现, 相包络区大小: 体系 3>体系 2>体系 1>体系 4>体系 5, 即单元杂质影响:  $H_2>CO>N_2>Ar>CH_4$ 。

### 3.2 杂质指标

非极性杂质如氮气 ( $N_2$ )、氢气 ( $H_2$ )、氩气 ( $Ar$ ) 和甲烷 ( $CH_4$ ) 对二氧化碳 ( $CO_2$ ) 的相特性和物性具有显著影响。这些影响主要体现在它们降低了  $CO_2$  的临界压力和临界温度, 导致相包络区扩大, 使得  $CO_2$  更容易转变为液态。具体来说, 这些非极性杂质的加入会改变  $CO_2$  的相行为, 尤其是在泡点和露点压力的变化上。例如, 分子量较小的氢气 ( $H_2$ ) 由于其高流动性和较小的分子间作用力, 对  $CO_2$  的相包络区和物性影响尤为显著。氢气的加入不仅降低了  $CO_2$  的临界温度和压力, 还显著扩大了相包络区, 使得  $CO_2$  在更宽的温度和压力范围内保持液态。此外, 氢气的加入还会减少  $CO_2$  的定压比热, 进一步影响其热力学性质。

相比之下, 分子量较大的非极性杂质如氩气 ( $Ar$ ) 对  $CO_2$  的影响相对较小。尽管氩气也会降低  $CO_2$  的临界温度和压力, 但由于其分子量较大, 与  $CO_2$  分子间的相互作用更强, 从而在一定程度上抵消了由于分子量差异带来的效应。这种分子量效应在粘度变化中尤为明显。分子量较小的杂质如氢气会导致  $CO_2$  的粘度在达到特定压力时出现更显著的变化, 而分子量较大的杂质如氩气则对粘度的影响相对较小。因此, 分子量的差异直接影响了杂质对  $CO_2$  相行为和热物理性质的影响程度。

此外, 极性杂质如一氧化碳 ( $CO$ ) 对  $CO_2$  的相特性和物性也有显著影响。尽管  $CO$  的分子量与某些非极性杂质相近, 但其极性特性改变了  $CO_2$  分子间的相互作用, 对  $CO_2$  的相包络区和物性, 尤其是定压比热的影响更为显著。通常,  $CO$  的加入会导致  $CO_2$  在较高压力下出现定压比热的峰值, 这与非极性杂质的影响有所不同。

总的来说, 非极性杂质和极性杂质对  $CO_2$  的相特性和物性的影响机制不同。非极性杂质主要通过降低临界温度和压力、扩大相包络区来影响  $CO_2$  的相行为, 而极性杂质则通过改变分子间相互作用来影响  $CO_2$  的热力学性质。分子量的大小在非极性杂质对  $CO_2$  的影响中起着关键作用, 分子量较小的杂质如氢气对  $CO_2$  的影响更为显著, 而分子量较大的杂质如氩气的影响相对较小。这些研究对于理解和优化  $CO_2$  在工业应用中的行为具有重要意义, 尤其是在碳捕集与封存 (CCS) 技术中的应用结合对杂质含量的影响, 基于以上内容, 建议二氧化碳输送管道应满足表 1 要求的杂质含量。

表 1 推荐  $CO_2$  管道中的组分要求

	组分	浓度限制	备注
满足终端 用户需求 (最低混相压力)	$CO_2$	$\geq 95\%$	满足 EOR 混 相要求
	$N_2$ 、 $CH_4$ 等不 凝气	$\leq 4\%$	
腐蚀控制 及安全性	$H_2$	$\leq 1\%$	水露点比最低 环境温度低 $5^{\circ}C$
	$CO$	$\leq 1\%$	
	$CH_4$	$\leq 1\%$	
	$H_2O$	$\leq 200 \text{ ppmw}$	

### 参考文献:

- [1] 刘梦诗. 胜利油田气态  $CO_2$  管道输送瞬变特性及安全分析 [D]. 中国石油大学(华东), 2014.
- [2] 张对红, 李玉星. 中国超临界  $CO_2$  管道输送技术进展及展望 [J]. 油气储运, 2024, 43(5):481-491.
- [3] 赵青, 李玉星. 杂质对管道输送  $CO_2$  相特性的影响规律 [J]. 油气储运, 2014, 33(7):7.
- [4] 陈兵, 康庆华, 肖红亮. 含杂质  $CO_2$  管道输送泄漏扩散的数值模拟 [J]. 安全与环境工程, 2019, 026(003):95-100.
- [5] 陈磊, 闫兴清, 等. 二氧化碳管道意外泄漏减压过程的断裂控制研究进展 [J]. 化工进展, 2022(003):041.
- [6] 肖裕秀. 二氧化碳联用石灰石接触池工艺改善水质化学稳定性研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- [7] 李玉星, 刘梦诗, 张建. 气体杂质对  $CO_2$  管道输送系统安全的影响 [J]. 天然气工业, 2014, 34(1):6.
- [8] 吴洪宇. 二氧化碳输送管道流动及放空过程计算研究 [D]. 中国石油大学(北京), 2023.
- [9] 赵青, 李玉星, 李顺丽. 超临界二氧化碳管道杂质对节流温降的影响 [J]. 石油学报, 2016, 37(1):6.
- [10] 李阳, 王锐, 赵清民, 等. 含油气盆地咸水层二氧化碳封存潜力评价方法 [J]. 石油勘探与开发, 2023.
- [11] 陈建文, 孙晶, 杨长清, 等. 东海陆架盆地新生界咸水层二氧化碳封存地质条件及封存前景 [J]. 海洋地质前沿, 2023, 39(10):14-21.