

CO₂ 超临界态输送技术研究^{*}喻西崇¹ 李志军¹ 潘鑫鑫² 李玉星² 郑晓鹏¹ 王珏¹

1. 中海石油研究中心 2. 中国石油大学(华东)

喻西崇等. CO₂ 超临界态输送技术研究. 天然气工业, 2009, 29(12): 83-86.

摘 要 为了提高 CO₂ 管道输送效率, 一般采用超临界密相输送。为此, 利用组分热力学模型以及水力学模型, 分别对 CO₂ 液化管道输送、超临界输送和密相输送进行分析研究, 对不同相态条件下的管道输送规律进行了模拟计算, 得到了压力、温度等在输送过程的变化规律, 并就压降—长度关系、压降—二氧化碳摩尔流量关系和压降—内径关系对 3 种输送方式进行了对比, 得到如下结论: 在相同的情况下, 超临界输送时的压降比液化输送和密相输送的压降值要大, 而液化输送的压降比密相输送大; 超临界输送和密相输送的压力都很高, 输送过程中基本不会发生气化, 而液化输送随着输送过程中压力的降低、温度的升高, CO₂ 很容易气化; 不同的输送方式无论从经济性还是能耗上都有很大的差别, 输送状态的选择要根据整个系统的具体情况进行综合分析和评价。

关键词 CO₂ 液化管道输送 超临界输送 密相输送 热力学模型 水力学模型

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2009.12.026

用 CO₂ 提高油气采收率的方法在美国、加拿大、土耳其、特立尼达和多巴哥等广泛使用。74 个现行工程项目中, 有 70 个是美国的, 1998 年时这些工程项目每天能生产 19.6×10^4 桶原油。为了给这些工程提供足够的 CO₂, 美国已经建立了长距离的 CO₂ 输送管道。目前, 全世界有 2 400 km 的 CO₂ 输送管道在运行中(表 1)^[1-2], 其中大部分都是美国的。

许多管道从 1980 年至今一直在使用中, CO₂ 在

其中以超临界状态或密相流状态被输送^[3]。不同的输送方式在经济性和能耗方面有很大的差别, 输送状态的选择要根据具体情况进行综合分析和评价。

水力热力计算中, 由于 CO₂ 相态的特殊性, 需要采取严格的热力学模型和水力计算模型^[4-5]。下面的分析计算中, 热力学模型选择组分模型, 状态方程选择 PR 方程, 水力计算的模型很多, 将对不同模型的计算结果进行评价。

表 1 现有长距离 CO₂ 输送管道统计表

管道	管道地点	运行者	CO ₂ 输量 (10 ⁶ t/a)	长度 (km)	完成 时间	CO ₂ 来源
Cortez	美国	Kinder Morgan	19.3	808	1984	McElmo Dome
Sheep Mountain	美国	BP 美国石油公司	9.5	660	/	Sheep Mountain
Bravo	美国	BP 美国石油公司	7.3	350	1984	Bravo Dome
Canyon Reef Carriers	美国	Kinder Morgan	5.2	225	1972	气化厂
Val Verde	美国	Petrosource	2.5	130	1998	Val Verde 气体厂
Bati Raman	土耳其	土耳其石油公司	1.1	90	1983	Dodan 油田
Weyburn	美国和加拿大	美国北达科他州气化公司	5	328	2000	气化厂
总计			49.9	2 581		

* 本文受到国家重点基础研究发展计划(973 计划)“天然气水合物开采中的多相流动机理和相关基础理论研究”(编号: 2009CB219507)项目的资助。

作者简介 喻西崇, 1973 年生, 高级工程师, 博士; 主要从事深水流动安全保障、天然气水合物开采和储运以及 CO₂ 储存、运输等方面的研发工作。地址: (100027) 北京市东城区东直门外中海油大厦 1502 室。电话: (010) 84522640。E-mail: yuxch@cnoc.com.cn

1 CO₂ 物性

1.1 密度

纯 CO₂ 的密度随压力温度而变化。在相同温度下,随着压力的增加,CO₂ 的密度也不断的增大;在相同的压力下,密度随着温度的增加而不断降低;CO₂ 的密度在低温条件下为 1 200 kg/m³ 左右,高于水的密度;压力高于 30 MPa 时,CO₂ 的密度随着温度变化近似为直线。

CO₂ 的密度和相态特性随着压力和温度的小幅变化而有很大的改变,在接近临界点(7.385 MPa, 31 °C)的区间内,CO₂ 的密度随着压力或温度的很小变化而发生非常快的变化。如在 8.963 MPa 的压力下,当温度从 47 °C 变化到 37 °C 时,CO₂ 密度有了明显的变化。可见,CO₂ 的流动特性很难预测,其管道输送的水力计算非常重要。

1.2 黏度

计算得到了在压力为 1 MPa、3 MPa、5 MPa、7 MPa 下,不同温度条件下 CO₂ 的黏度变化(图 1)。

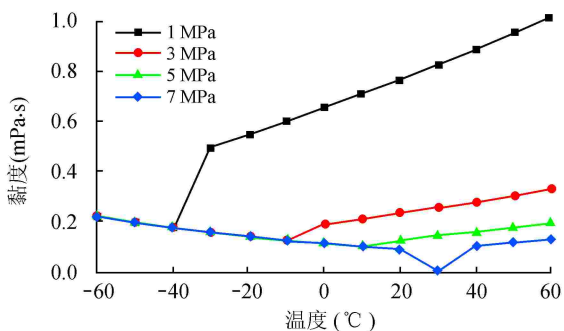


图 1 黏度变化曲线图

由计算结果看出:

1) 在相同的压力下,CO₂ 的黏度初始随着温度的升高而降低,进而出现大的突变(因随着温度的升高出现相态的变化),随着温度升高,CO₂ 的黏度逐渐增大。

2) 在温度很低、CO₂ 处于液态时,其黏度值随温度的变化幅度较小。

3) 在相同的温度下,随着压力的升高,CO₂ 的黏度减小。

4) CO₂ 的黏度随压力温度的变化受相态的影响很大,因此在 CO₂ 的管道输送时需要控制其相态的改变。

1.3 超临界状态下 CO₂ 的定压热容

研究不同温度所对应体系定压热容的等压线发

现每条等压线都有一个极大峰,低压线比高压线峰值大;且随着压力的增大,等压线的波峰逐渐向温度升高方向移动。研究不同压力所对应体系定压热容的等温线发现,不同压力所对应体系定压热容的等温线与等压线有类似的特征。在临界点附近,压力的微小变化都可使 CO₂ 体系的定压热容发生剧烈改变,即在超临界点附近,定压热容值改变量很大,并且在超临界点上(304.2 K, 7 285 kPa)定压热容值最大。

2 CO₂ 超临界态输送管道计算与分析

管道输送过程中,大的压降意味着高运行成本以及需要在较短的距离设置中间加压站。对于初始态为超临界的 CO₂ 输送,由于沿管道的压降以及与环境的换热造成温度升高,CO₂ 将进入两相区或者气态区,通常要求流体在管道中保持单相流动(不论气体还是液体),使流体密度不至于变化太大^[6]。

管道输送过程中压力能的消耗主要包括两部分:一是用于克服地形高差所需的位能,对某一管道,它是不随输量变化的固定值;二是克服流体沿管路流动过程中的摩擦及撞击产生的能量损失,通常称为摩阻损失,这部分能量损失是随流速及流体物理性质的差异而变化的^[7]。

下面通过模拟液化输送管道在超临界态的水力热力计算,得到的管长、管内 CO₂ 的摩尔流量、管道内径以及管线倾角等对输送过程中相态及压降的影响规律。

2.1 超临界态的计算分析

从 CO₂ 相图中得知当 CO₂ 的压力大于临界点压力(7.38 MPa),温度高于临界点温度(31.4 °C)时,CO₂ 处于超临界状态,CO₂ 在 15 MPa、40 °C 时的密度为 746.06 kg/m³,黏度为 0.050 751 mPa·s。

计算条件为:①管长为 20 km,管道内径为 299.9 mm,管道倾角为 0°,管壁绝对粗糙度 0.045 7 mm;②裸管换热系数为 3.8 W/(m²·°C)[等于 13.77 kJ/(h·m²·°C)],环境温度为 30 °C;③CO₂ 温度为 40 °C,压力为 15 000 kPa,摩尔流量为 1 250 mol/h;④CO₂ 含甲烷 1%(体积分数,下同)、氮气 1%。

计算结果如图 2、3 所示。从图中可以看出,CO₂ 中含有甲烷和氮气时都会使在相同的管道长度条件下的压降变小,并且甲烷和氮气含量相同时,氮气的影响比甲烷的影响要大,即在相同的管道长度下含 1% 氮气时的压降值比含 1% 甲烷时的压降值大。

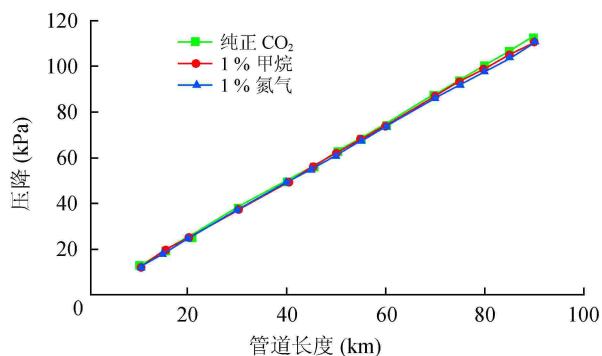


图 2 压降—管道长度关系影响的比较图

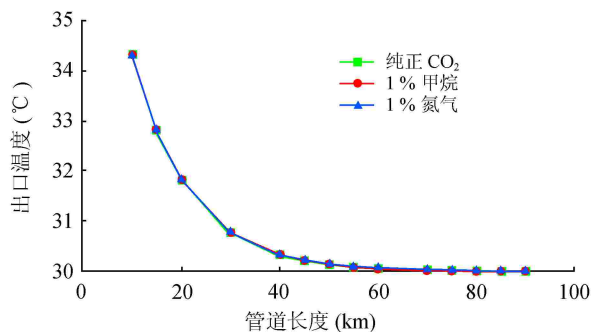


图 3 出口温度—管道长度关系影响的比较图

CO₂ 中含有相同量的甲烷和氮气时,含氮气时的黏度比含甲烷时的要小,因此在超临界输送中含氮气输送时的压降比含有相同量甲烷输送时的要低。

从图中可以看出 CO₂ 中含 1% 的甲烷和 1% 的氮气对压降的影响并不大,只使得相同管道长度对应的压降略有减小,这一点与液化输送时不同,液化输送时甲烷和氮气的存在使相同长度下的压降比纯 CO₂ 输送时变大,而超临界输送时含杂质输送比纯 CO₂ 输送压降值要小。甲烷和氮气对出口温度的影响很小,几乎没有影响。

2.2 CO₂ 密相管道输送计算与分析

从 CO₂ 相图中得知,当 CO₂ 的压力高于临界点压力(7.38 MPa),温度低于临界点温度(31.4 ℃)时,CO₂ 处于密相液体状态,CO₂ 密相管道输送入口处的参数为 15 MPa、0 ℃,CO₂ 在 15 MPa、0 ℃时的密度为 1 019.9 kg/m³,黏度为 0.113 79 mPa·s。

计算结果如图 4、5 所示。图 4 为含甲烷时的压降曲线,图 5 为含氮气时的压降曲线。

从计算结果看出,CO₂ 密相管道输送中,甲烷和氮气含量不同时对压降—管道长度关系影响很小。

2.3 各种管道输送方式比较

分别对 CO₂ 液化输送、超临界输送和密相输送进行了计算分析,并对这 3 种输送方式进行比较。

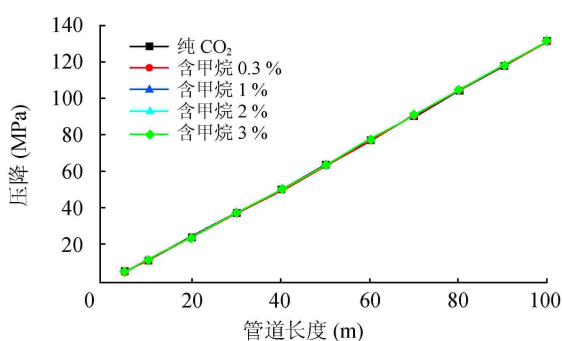


图 4 甲烷含量不同对密相输送影响的比较图

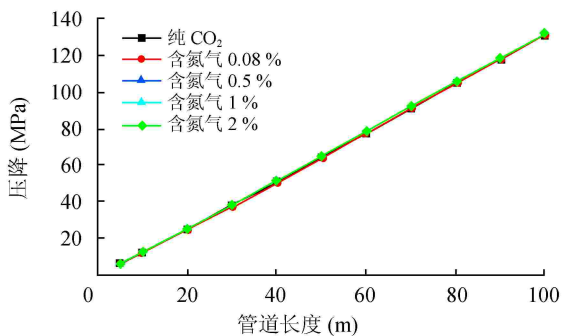


图 5 氮气含量不同对密相输送影响的比较图

2.3.1 压降—管道长度关系比较

保持管径、流量不变,逐渐改变管道长度得到压降、出口温度与管道长度之间的关系图。图 6 是液化输送、超临界输送以及密相输送 3 种输送方式压降—管道长度关系的比较。3 种输送方式下压降与管道长度之间都是直线关系,而液化输送时当管道长度增加到某一值时管内 CO₂ 会发生气化,液化输送中发生气化后压降与管道长度不再是直线关系。在其他条件相同的情况下,管道长度小,液化输送发生气化之前,3 种输送方式的压降相差不大;当管道长度增大,液化输送发生气化后,超临界输送和密相输送的压降值比液化输送要小,且管道长度越长压降相差越大。液化输送发生气化后,在相同的管道长

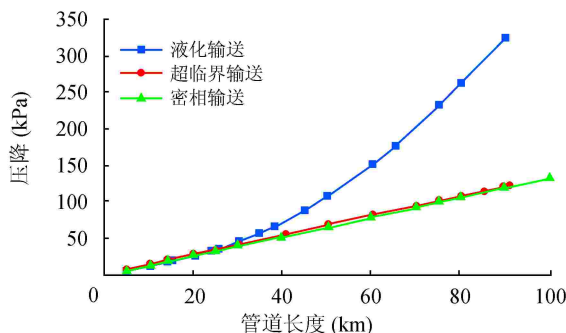


图 6 3 种输送方式压降—管道长度关系比较图

度下,超临界输送与密相输送的压降基本一样,相差不大,密相输送时压降比超临界输送时的压降稍低。

2.3.2 压降—CO₂ 摩尔流量关系比较

图7是液化输送、超临界输送以及密相输送的压降—摩尔流量关系比较图。由图中可以看出,液化输送中当管内流动的CO₂摩尔流量小时,管道内会发生气化,液化输送发生气化时的压降比相同流量下超临界输送和密相输送的压降大,摩尔流量越小,超临界输送和密相输送的压降比液化输送的压降小的越多;而当摩尔流量增大时,液化输送中不再发生气化,此时液化输送的压降与密相输送的压降相差不大,而与超临界输送相比,相同流量下超临界输送时的压降要大,并且摩尔流量越大,液化输送和密相输送的压降比超临界输送的压降小越多。

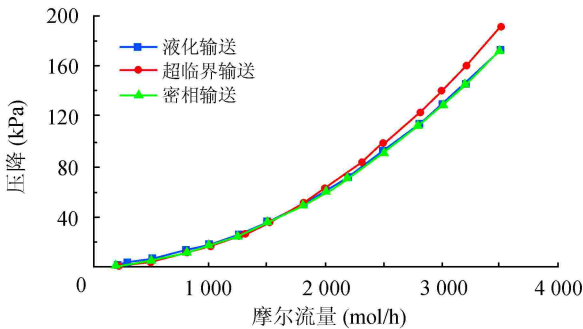


图7 3种输送方式压降—摩尔流量关系比较图

2.3.3 压降—内径关系比较

从图8可以看出内径的变化对3种输送方式的影响差别不大。内径很大时,3种输送方式的压降基本一样,内径很大,管道内流动的CO₂的流速很小,因此内径大时的压降值很小,接近于零;内径小时,3种输送方式相比较,在相同的条件下超临界输送的压降比液化输送和密相输送的压降都大,液化输送与密相输送的压降相差不大,但液化输送压降比密相输送时要大。

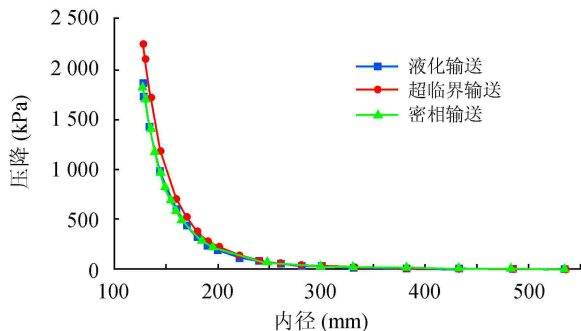


图8 3种输送方式压降—内径关系比较图

从以上分析可以得到如下结论:

1)液化输送、超临界输送以及密相输送3种输送方式相比,总的来说在相同的情况下超临界输送时的压降比液化输送和密相输送的压降值要大,而液化输送的压降比密相输送的压降大。

2)超临界输送和密相输送的压力都很高,达15 MPa,在几十甚至几百公里管道长度情况下的压降只有零点几或一点几兆帕,从图8上看出密相输送和超临界输送的压力很难降低到一般液体区或气体区,基本不会发生气化。而液化输送起始压力为6 MPa,起始温度为-20℃,随着输送过程中压力的降低和温度的升高,CO₂很容易由一般液体区进入气态区而发生气化。

3 结论

1)液化输送、超临界输送以及密相输送3种输送方式相比,在相同情况下超临界输送时的压降值比前者 and 后者要大,而液化输送的压降比密相输送的压降大,这与相关文献介绍的结果相吻合。

2)超临界输送和密相输送的压力都很高,输送过程中基本不会发生气化。而液化输送随着输送过程中压力的降低和温度的升高,CO₂很容易由一般液体区进入气态区而发生气化。

3)不同的输送方式无论从经济性还是能耗方面都有着很大的差别,输送状态的选择要根据整个系统的具体情况进行综合分析和评价。

参 考 文 献

- [1] 邓道明,宫敬,张效研,等.富气的密相输送工艺技术[J].天然气工业,2004,24(10):44-47.
- [2] 邓道明,宫敬,于达.富气处理和输送工艺技术[J].中国海上油气,2004,16(5):345-349.
- [3] 赵芸,袁宗明,王波,等.富气输送技术[J].油气储运,2005,24(7):1-3.
- [4] 王增香.天然气液化工艺技术研究及利用[J].石油与天然气化工,2004,33(2):91-92.
- [5] 黄莉,袁宗明,商永兵.天然气液化工艺的选择[J].新疆石油天然气,2006,2(2):23-24.
- [6] KYLE C, MENGA, ROBERT H, et al. Opportunities for low-cost CO₂ storage demonstration projects in China [J]. Energy Policy, 2007, 35(6): 2368-2378.
- [7] FREEMAN DJ, FINDLAY DA, BAMBOAT M, et al. Costs and performance of CO₂ and energy transmission [C]// Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Reduction Technologies. London: Elsevier Science, 2003.

(收稿日期 2009-03-05 编辑 何明)