

引文:李萌, 聂超飞, 欧阳欣, 等. 超临界 CO₂ 管道输送理论与仿真研究进展[J]. 油气储运, 2025, 44(5): 495-507.

LI Meng, NIE Chaofei, OUYANG Xin, et al. Research progress on theory and simulation of supercritical CO₂ pipeline transportation[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2025, 44(5): 495-507.

超临界 CO₂ 管道输送理论与仿真研究进展

李萌¹ 聂超飞² 欧阳欣² 范振宁¹ 梁海宁¹ 刘建武³ 徐志刚¹ 张艳¹

1. 中石化石油工程设计有限公司·中国石化碳捕集、利用与封存(CCUS)重点实验室; 2. 国家管网集团科学技术研究总院分公司;
3. 中石化石油工程建设有限公司

摘要:【目的】随着碳捕集、利用与封存(CCUS)技术不断发展,超临界 CO₂ 管输技术研究势在必行,完善超临界 CO₂ 管道输送基础理论体系是保障管道安全、高效运行的前提。【方法】讨论了含杂质 CO₂ 物性的特殊性及其对管道输送特性的影响,总结梳理了超临界 CO₂ 管道水热力计算采用的主要方法及存在的问题,阐述了超临界 CO₂ 管道减压及泄漏扩散试验与理论研究进展,并展望了超临界 CO₂ 管输理论与仿真研究发展趋势,以期能够提升中国 CO₂ 管输工艺设计及工程应用水平、促进 CCUS 技术大规模发展。【结果】工业捕集的 CO₂ 含有多种杂质,使 CO₂ 物性发生偏移、气液两相区范围扩大,进而增大管输相态控制难度,超临界 CO₂ 管道仿真研究应重点考虑杂质的影响;常规油气管道仿真技术在模型选择与求解方法方面都做了近似处理,难以保证超临界 CO₂ 管道的预测精度,应结合实际工程数据对相关模型与算法加以改进;目前研究虽已对超临界 CO₂ 管道泄漏减压过程取得初步认识,但相关机理研究仍不足,模拟方法亦有待完善,未来需统一试验条件,深化理论研究,构建更精确的物理与数学模型。【结论】超临界 CO₂ 管输技术具有良好的应用效果与广阔的市场前景,深入开展相关理论与仿真研究,对突破 CO₂ 管输技术瓶颈、推动 CCUS 产业链发展具有重要意义。(图 4,表 2,参 62)

关键词: CO₂ 管输; 温室效应; CCUS 技术; 理论计算; 仿真模拟

中图分类号: TE832

文献标识码: A

文章编号: 1000-8241(2025)05-0495-13

DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2025.05.002

Research progress on theory and simulation of supercritical CO₂ pipeline transportation

LI Meng¹, NIE Chaofei², OUYANG Xin², FAN Zhenning¹, LIANG Haining¹, LIU Jianwu³, XU Zhigang¹,
ZHANG Yan¹

1. Sinopec Petroleum Engineering Corporation//Sinopec Key Laboratory for Carbon Capture, Utilization and Storage;
2. PipeChina Institute of Science and Technology; 3. Sinopec Petroleum Engineering & Construction Corporation

Abstract: [Objective] With the ongoing development of carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technology, researching supercritical CO₂ pipeline transportation technology has become essential. Enhancing the fundamental theoretical system for supercritical CO₂ pipeline transportation is crucial for ensuring the safe and efficient operation of these pipelines. [Methods] This paper primarily discusses the unique physical properties of impurity-containing CO₂ and their impact on pipeline transportation characteristics. It summarizes the major methods employed in hydrothermal calculations for supercritical CO₂ pipelines, as well as the existing challenges in this area. The paper further elaborates on the advancements in experimental and theoretical research regarding pressure reduction, leakage, and diffusion in supercritical CO₂ pipelines. Additionally, it presents future perspectives on the development trends of theoretical and simulation research in the field of supercritical CO₂ pipeline transportation. The study aims to enhance the process design and engineering application of CO₂ pipeline transportation in China, ultimately facilitating the large-scale development of CCUS technology. [Results] CO₂ captured in industrial processes contains various impurities, which lead to deviations in its physical properties and broaden the ranges of gas-liquid two-phase regions. These changes complicate phase control during pipeline transportation. Consequently, the influence of impurities must be emphasized in the simulation studies of supercritical CO₂ pipelines. Conventional simulation techniques for oil and gas pipelines often

involve approximate treatments in model selection and solving methods, making it challenging to ensure prediction accuracy for supercritical CO₂ pipelines. Therefore, these models and algorithms need to be modified to incorporate actual engineering data. Although a preliminary understanding of the depressurization process during supercritical CO₂ pipeline leakage has been established through existing studies, research on relevant mechanisms remains insufficient, and simulation methods require further improvement. It is recommended to standardize experimental conditions, deepen theoretical research, and develop more accurate physical and mathematical models in future studies. **[Conclusion]** Given the positive application outcomes and broad market prospects of supercritical CO₂ pipeline transportation technology, in-depth theoretical and simulation research is of great significance for overcoming relevant bottlenecks and advancing the development of the CCUS industry chain. (4 Figures, 2 Tables, 62 References)

Key words: CO₂ pipeline transportation, greenhouse effect, CCUS technology, theoretical calculation, simulation

近年来随着以 CO₂ 为主的温室气体大量排放,全球变暖问题日益严重,减少 CO₂ 排放量、延缓气候变化成为当今热点问题^[1-3]。中国明确提出“力争 2030 年前实现碳达峰,2060 年前实现碳中和”的宏伟目标,碳捕集、利用与封存(Carbon Capture, Utilization and Storage, CCUS)技术是当前能源结构下应对气候变化的重要途径^[4]。

将 CO₂ 安全高效地从捕集地输送至封存地是 CCUS 流程中的重要环节,CO₂ 的输送方式可分为罐车输送、船舶输送以及管道输送。目前,中国 CCUS 主要采用罐车输送,运输成本约 1.10 元/(t·km)^[5];若采用管道输送,运输成本可降至 0.6~0.8 元/(t·km)^[6],从而大幅改善 CCUS 技术的整体经济性。国外早在 20 世纪已开始 CO₂ 长输管道建设,目前累积建造长度已超过 8 000 km,其中近 80% 的管道采用超临界输送技术,以期提高 CO₂ 输送效率、降低管道沿程能量损耗^[7-8]。中国 CO₂ 管输技术起步较晚,目前仍处于技术研发与项目示范阶段,当前主要面临以下难点问题:

①工业捕集的 CO₂ 含有多种杂质,使 CO₂ 物性与相特性发生改变,对含杂质 CO₂ 的物性变化规律认识不清。②超临界 CO₂ 兼具液体的高密度与气体的低黏度性质,传统油气管道水热力模型不完全适用于超临界 CO₂,缺乏可靠的管道工况分析手段。③CO₂ 节流效应明显,若发生管道泄漏会产生较大温降,同时伴随 CO₂ 的相变,减压波传播规律复杂,管道安全控制难度大。

通过文献调研、学术交流,结合技术实践经验,从 CO₂ 物性与相特性、管输特性、泄漏减压特性等方面梳理国内外超临界 CO₂ 管道输送理论与仿真研究进展,分析不同管道工艺仿真软件对超临界 CO₂ 的适用性,并对未来研究的重点方向进行了展望,为推动

超临界 CO₂ 管输理论深入研究和工程应用实质性进展提供参考。

1 含杂质 CO₂ 物性与相特性

在常温常压下,纯 CO₂ 为无色、无味、密度大于空气的气体,临界温度为 31.06 °C,临界压力为 7.38 MPa,三相点温度为-56.56 °C、压力为 0.52 MPa。随着温度与压力变化,CO₂ 能够以气相、液相、固相、密相、超临界态等形式存在。当温度、压力均高于临界值时,CO₂ 进入超临界态;当温度、压力处于三相点时,CO₂ 进入气-液-固三相平衡状态(图 1)。

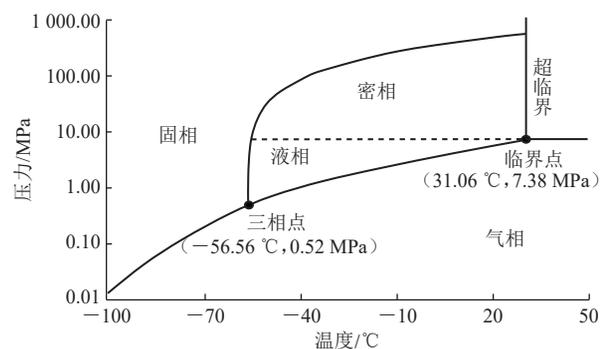


图 1 纯 CO₂ 相图

Fig. 1 Phase diagram of pure CO₂

管输 CO₂ 的来源可分为 4 种^[9]:①化石燃料燃烧排放气体;②工业制造过程产生气体;③含 CO₂ 天然气田开发;④CO₂ 气田开发。受工艺技术水平与成本因素影响,管输 CO₂ 通常含有一定量的杂质。

1.1 实验测试

管输 CO₂ 常见的杂质包括 N₂、H₂、CO、CH₄、C₂H₆、O₂、H₂S、SO₂、H₂O 等^[10-11],分子间相互作用使 CO₂ 的物性与相特性发生改变,主要表现为泡点线上移、气-液两相区范围扩大,同时密度、黏度、比热容等参数

的突变位置发生偏移。Yang 等^[12]测试了含 CO₂ 储层流体在近临界区的物性, 并对比了采用 SRK-P 方程与常规二次混合方法计算得到的理论值, 发现混合流体在近临界区的测试结果与理论计算结果相差较大。Gil 等^[13]测量了 CO₂-C₂H₆ 二元体系在不同温度、压力、摩尔分数下的密度与压缩因子, 结果显示随压力升高, 混合气体密度增大并存在突变, 且 CO₂ 摩尔分数越大, 混合气体密度发生突变所需压力越高, 变化幅度也更大。骆伟^[9]配制了不同摩尔分数 CO₂ 的天然气样品, 并利用地层流体分析仪测量管输温压条件下的天然气物性参数, 指出温度压力不变时, 随着 CO₂ 摩尔分数增加, 天然气相对体积、密度、黏度呈增大趋势, 压缩因子、体积系数呈降低趋势。Hou 等^[14]对含 CO₂ 近临界凝析气样品进行了两相闪蒸测试、恒组成膨胀测试以及等容衰竭测试, 结合气-液相平衡热力学理论分析了凝析油注 CO₂ 再蒸发机理。Sebastian 等^[15]通过实验研究分析了富 CO₂ 注入气中杂质对最小混相压力(Minimum Miscibility Pressure, MMP)的影响, 确定了气体摩尔平均拟临界温度与最小混相压力之间的相关性。

研究者已通过实验研究广泛分析了杂质对 CO₂ 物性与相特性的影响, 但目前实验数据相对较少, 且研究所得杂质对于 CO₂ 物性与相特性影响的结论仍停留在定性认识层面。为了更深入地理解杂质对 CO₂ 物性与相特性的影响, 未来需进一步通过标准化、规范化实验设计, 提高实验数据的可比性, 从而更准确地揭示杂质对 CO₂ 物性与相特性的作用机制, 为 CO₂ 管输技术的工业应用提供可靠的理论基础。

1.2 状态方程

工程上常采用状态方程描述混合气体温度、压力、比体积之间的关系, 进而计算得到混合气体的物性及热力学参数。目前已提出的真实气体状态方程超过上百种, 但对于适用于管输含杂质 CO₂ 的状态方程暂未达成共识, 由于立方型状态方程形式简单、易于计算, 因此已有研究主要采用立方型状态方程(SRK 方程、PR 方程)、BWRS 方程以及 GERG-2008 方程计算 CO₂ 混合物相关参数。挪威船级社颁布的 DNV-RP-J202-2010《CO₂ 管道设计及操作规程建议》中, 推荐将 PR 方程用于 CO₂ 管道设计。

立方型状态方程展开后为含有体积的 3 次多项式, 其形式可表示为:

$$p = \frac{RT}{V-b_0} - \frac{a_0}{V^2+mb_0V+nb_0^2} \quad (1)$$

式中: p 为压力, Pa; R 为气体摩尔常数, J/(mol·K); T 为温度, K; V 为摩尔体积, m³/mol; a_0 、 b_0 、 m 、 n 均为状态方程相关参数, 其具体取值可参考文献 [16–19]。

BWRS 方程是典型的多参数状态方程, 该方程在计算天然气热物性参数方面具有较高的精度, 在输气管道仿真中应用较为广泛, 可用于计算含杂质 CO₂ 的热物性参数^[20], 其表达式为:

$$p = \rho_m RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho_m^2 + \left(bRT - a - \frac{d}{T} \right) \rho_m^3 + \alpha_0 \left(a + \frac{d}{T} \right) \rho_m^6 + \frac{c\rho_m^3}{T^2} (1 + \gamma\rho_m^2) \exp(-\gamma\rho_m^2) \quad (2)$$

式中: ρ_m 为气体摩尔密度, kmol/m³; A_0 、 B_0 、 C_0 、 D_0 、 E_0 、 a 、 b 、 c 、 d 、 α_0 、 γ 为 BWRS 方程的 11 个参数, 其具体确定方法可参考文献 [21]。

GERG-2008 方程是 ISO 20765-2-2015《天然气热力学性质计算》推荐使用的计算天然气热物性参数的状态方程, 具有较为准确的 CO₂ 混合物物性计算能力, 该方程以亥姆霍兹自由能为基础, 基本形式为:

$$G(\delta, \tau_0, x_0) = G_0(\rho_m, T, x_0) + G_r(\delta, \tau_0, x_0) \quad (3)$$

式中: G 为真实气体无因次亥姆霍兹自由能; δ 为混合物的无因次密度; τ_0 为混合物的无因次温度的倒数; x_0 为混合物的摩尔组成; G_0 为理想气体无因次亥姆霍兹自由能; G_r 为理想气体与真实气体无因次亥姆霍兹自由能的残差。

其中:

$$\delta = \frac{\rho_m}{\rho_r(x_0)} \quad (4)$$

$$\tau_0 = \frac{T_r(x_0)}{T} \quad (5)$$

式中: ρ_r 为气体对比密度, kmol/m³; T_r 为对比温度, K。

国内外学者利用状态方程开展了大量含杂质 CO₂ 物性与相特性研究。Seevam 等^[22]采用 PR 方程计算分析了燃烧前捕集、燃烧后捕集、富氧燃烧捕集 CO₂ 的相平衡规律, 结果表明, 不同捕集方式获得的含杂质 CO₂ 临界压力均高于纯 CO₂, 临界温度均低于纯 CO₂, 需要结合实际情况对超临界 CO₂ 管道运行操作范围进行调整。赵青等^[10]利用 PR 方程开展含杂质 CO₂ 相平衡及物性参数研究, 认为非极性与弱极性杂质主要影响 CO₂ 的泡点线, 极性杂质主要影响 CO₂ 的

露点线,在高温高压下采用超临界态输送更有利于保持管道平稳运行。Ahmad等^[23]分析了不同状态方程对含杂质CO₂的适用性,发现当杂质含量较低时,SRK方程与GERG-2008方程具有较高的计算精度,理论值与实验值的偏差主要出现在临界点附近。Demetriades等^[24]提出用于推导含杂质CO₂状态方程的通用框架,在此基础上将纯CO₂状态方程扩展至CO₂与N₂、O₂、H₂的二元混合物,该方程在一些特定条件下的计算精度高于GERG方程。Gernert等^[25]对GERG-2008方程加以改进,提出针对CCS过程的EOS-CG模型,该模型在预测富CO₂流体热力学性质时具有更高的精度。陈兵等^[26]利用PR方程分析了CO₂中杂质含量对输送工艺和输送能力的影响,并基于此提出CCUS气源质量指标。吕家兴等^[27]基于PR方程深入计算了不同杂质含量的CO₂物性参数,

并分析了杂质对管道温降与压降的影响。王全德^[28]对比不同状态方程的特点,并基于PR方程进一步分析了杂质对CO₂物性和相特性的影响,得出含杂质CO₂流体性质的一般规律。

总结归纳得到常用状态方程对管输含杂质CO₂的适用性(表1)。状态方程的计算精度与气体组成、温度以及压力范围密切相关,还会随着不同状态方程适用条件的差异有所变动,特别是在实际管输过程中,由于CO₂中的杂质类型、含量以及温压条件的变化,选择合适的状态方程尤为重要。目前,对于含杂质CO₂暂未形成统一的状态方程选择标准,需要结合大量的试验验证、理论分析以及工程实践逐步建立起一套科学、可靠的方法,同时,还需深入探索新的适用于管输含杂质CO₂的状态方程,在保证预测精度的基础上进一步考虑计算的简便性,以便更好地在工程实践中应用。

表1 常用状态方程对管输含杂质CO₂的适用性对比表
Table 1 Comparison of applicability of common equations of state to impurity-containing CO₂ pipeline transportation

状态方程类型	典型状态方程	特点	对含杂质CO ₂ 的适用性
立方型方程	范德华方程	首个立方型状态方程,精度相对较低,但推理方法具有启发意义	误差较大
	RK方程	精度高于范德华方程,是后期立方型状态方程的先驱	纯CO ₂ 计算精度较高
	SRK方程	气相密度与气液平衡计算精度较高,多应用于化学工程领域	气相计算精度较高
	PR方程	精度高于SRK方程,是目前工程上应用较为广泛的立方型状态方程	CO ₂ /CH ₄ 、CO ₂ /H ₂ S体系计算精度较高
级数型方程	BWRS方程	计算天然气热物性参数精度较高,在输气管道仿真中应用较为广泛	临界点附近误差较大
亥姆霍兹自由能型方程	Span Wagner方程	参数较多,求解复杂,适用于纯CO ₂ 的物性计算	适用于纯CO ₂
	GERG-2008方程	以亥姆霍兹自由能为基础,参数较多,适用范围广,精度较高	液相计算精度较高,相平衡计算误差较大

1.3 分子模拟

随着计算机科学不断发展,分子模拟技术已广泛应用于石油化工、医学、生物学、材料学等领域,但针对CCUS过程中CO₂及其混合物的研究相对较少。相比实验测试与理论计算方法,分子模拟方法具有干扰因素少、可信度高、可从分子层面解释物质微观行为等优点,其在探索杂质对CO₂物性与相特性的影响机制方面具有较大优势。

分子模拟方法主要包括分子动力学模拟(Molecular Dynamics, MD)与蒙特卡洛模拟(Monte Carlo, MC)。分子动力学模拟以粒子为研究对象,从经典物理统计力学出发,模拟粒子的运动规律,分析整个体系的动力学演化过程,可反映物质的宏观现象与微观机制。

蒙特卡洛模拟是以概率统计与随机过程为基础,可求解带有随机性质的问题或模拟目前难以实现的实验条件,其中吉布斯系综蒙特卡洛法(Gibbs Ensemble Monte Carlo, GEMC)常被用于预测流体相平衡规律。采用吉布斯系综蒙特卡洛方法模拟含杂质CO₂相平衡特性过程时(图2),首先分别建立代表气相与液相的模拟盒子,确定分子势能模型及相关模拟参数,然后设定气液两相随机平动、转动、体积波动以及分子交换概率,使气液两相达到平衡状态,最后抽取样本并进行统计,确定体系的宏观热力学性质^[29]。

高飞等^[30]采用分子动力学模拟方法分析CO₂与不同气体杂质的微观相互作用,发现C₂H₄、C₂H₆、C₃H₈与CO₂组成的混合气体静电势能占据主导作用,其相

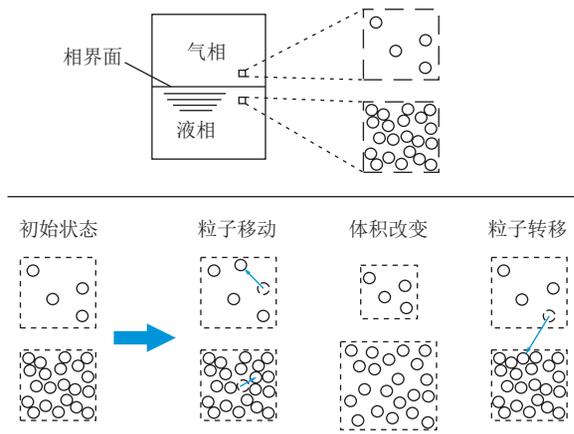


图2 吉布斯系综蒙特卡洛方法模拟含杂质 CO₂ 相平衡特性示意图

Fig. 2 Schematic diagram of phase equilibrium characteristics of impurity-containing CO₂ simulation using Gibbs Ensemble Monte Carlo method

比 CH₄、H₂、CO 等杂质与 CO₂ 组成的混合气体, 宏观物性更为稳定。Lachet 等^[31]采用蒙特卡洛分子模拟方法分析了 CO₂-N₂O 与 CO₂-NO 混合物的热力学特性, 并根据模拟结果推算基于 PR 方程与 SRK 方程的二元交互作用系数, 一定程度上补充了 CO₂-NO_x 体系缺失的实验数据。Xu 等^[32]在 CO₂ 混合物气液相平衡研究中, 采用蒙特卡洛模拟方法获取尚未通过实验测得的数据。Vorholz 等^[33]分别采用等温等体积、等温等压吉布斯系综蒙特卡洛法探究了 H₂O、CO₂ 以及 H₂O-CO₂ 二元混合物的气液平衡关系。杨文超^[34]针对烟气主要组分, 通过吉布斯系综蒙特卡洛法分析低温下 CO₂-N₂ 与 CO₂-N₂-O₂ 混合物的相平衡规律, 并通过对比试验数据验证了所选力场模型的可靠性。

目前, 含杂质 CO₂ 的物性与相特性研究在实验数据获取方面存在诸多挑战, 如实验条件限制、成本高昂以及某些极端条件下实验难以进行等, 而分子模拟方法作为一种强大的工具, 能够在不同温度、压力及杂质含量条件下, 预测 CO₂ 的物性变化, 并深入研究杂质与 CO₂ 分子间的相互作用机制, 填补实验数据空白。随着计算机技术发展和势能模型的不断完善, 分子模拟方法在预测含杂质 CO₂ 物性与相特性方面的潜力将得到进一步释放。

2 CO₂ 管道输送仿真模型

CO₂ 在水平管道内流动时, 各参数变化规律与输气管道相似, 均表现为管道沿程压力下降, 流体密度减小, 流速随之增加, 同时伴随温度变化^[35]。CO₂ 管道

仿真模型也与输气管道仿真模型相似, 不同之处在于: ①CO₂ 管道输送压力较高, 不可将管道中的 CO₂ 视为理想气体。②超临界状态下 CO₂ 密度较大, 模拟过程中高程的影响不可忽略。③CO₂ 物性在临界点附近剧烈变化, 其换热特性受多种因素影响, 模型求解时不宜采用忽略能量方程的近似处理方式。

超临界 CO₂ 管道在正常工作状态下, 管道沿程温度与压力保持稳定, 可通过稳态模拟得到对应的温度、压力、流量等参数。当输量变化、停输、启动、泄放等情况发生时, 管道沿程温度、压力会在短时间内发生剧烈变化, 然后逐渐恢复并进入新的稳定状态, 对于此类不稳定流动过程, 需要在稳态模拟的基础上开展瞬态模拟, 确定管道运行参数的动态变化规律。

2.1 稳态模拟

管道在输送过程中, 垂直于流线方向的流体参数变化可忽略不计, 因此可将管内流动视为一维流动。稳态输送条件下, 管道内的 CO₂ 始终保持在超临界状态, 无需考虑 CO₂ 相变问题, 且管输参数不随时间发生变化, 管流基本方程包括连续性方程、运动方程及能量方程:

$$w \frac{d\rho}{dx} + \rho \frac{dw}{dx} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{dp}{dx} + \rho w \frac{dw}{dx} + \rho g \frac{ds}{dx} + \rho \frac{\lambda w^2}{2D} = 0 \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \frac{dT}{dx} + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \frac{dp}{dx} + w \frac{dw}{dx} + g \frac{ds}{dx} + \frac{dQ}{dx} = 0 \quad (8)$$

式中: w 为流体流速, m/s; ρ 为含杂质 CO₂ 的密度, kg/m³; x 为管道轴向长度, m; g 为重力加速度, m/s²; s 为管道高程, m; λ 为水力摩擦系数; D 为管道内径, m; H 为含杂质 CO₂ 的比焓, J/kg; Q 为单位质量流体的换热量, J/kg。

上述公式可整理为常微分方程组, 并通过数值解法获得近似解。四阶龙格-库塔法作为精度较高的单步算法, 其计算过程相对简单, 且能够得到精度较高的近似解, 在天然气管道稳态模拟中较为常用^[21], 该方法同样可用于超临界 CO₂ 管道稳态模型的求解, 但需注意 CO₂ 物性变化导致的收敛性与闭合性问题。刘敏等^[35]将超临界 CO₂ 管输过程简化为等温流动, 同时忽略水利摩擦系数与高程变化的影响, 推导出超临界 CO₂ 管输稳态水力模型, 并与 PipePhase 软件模拟结果进行对比, 模型误差在±10%以内。López-Benito 等^[36]

在天然气管道稳态模拟研究中,考虑等温、非等温两种情况,分别推导出气体温度、压力以及流速的空间导数显式表达式,将计算结果与现场实测数据进行对比验证了模型的可靠性。Marfartia等^[37]建立了更完整的天然气管道稳态模型,并指出能更真实反映管道运行情况的模型需要考虑温度变化并准确计算气体临界性质。当前超临界CO₂管道稳态模拟技术已经取得显著进步,精度能够满足多数工程应用需求,但稳态模拟的精度会直接影响后续瞬态模拟的闭合性与准确性,因此未来研究应更关注提升含杂质CO₂物性参数的计算准确性,并利用更多试验数据与现场运行数据对模型改进和优化,从而保证后续模拟结果的可靠性。

2.2 瞬态模拟

在停输、启动、输量变化等瞬态工况下,存在CO₂相变风险。通过瞬态模拟预测不同工况下管道内的温度、压力变化规律,结合CO₂多元体系相平衡计算推断出管内流体状态,采取控制气源杂质含量、调整管输工艺参数、监测管道运行状态、确定温压安全边界、合理设置增压站等措施,能够避免CO₂发生剧烈相变,保障管道安全、平稳运行。

相比稳态模拟,瞬态模拟需考虑管道运行参数随时间的变化,管流基本方程与求解方法都更加复杂。对于CO₂未发生相变的瞬态工况,连续性方程、运动方程以及能量方程可表示为:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho w) = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(\rho w) + \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho w^2) + \rho g \frac{ds}{dx} + \rho \frac{\lambda w^2}{2D} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left[\rho \left(H - \frac{p}{r} + \frac{w^2}{2} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho w \left(H + \frac{w^2}{2} + gs \right) \right] + \rho w \frac{\partial Q}{\partial x} = 0 \quad (11)$$

式中: τ 为时间, s。

对于非稳态管道流动,目前多采用数值法求解,其中隐式差分法与特征线法较为常用。沈孝风^[38]考虑天然气在管网系统中的不稳定流动特性,建立输气管网瞬态仿真模型,采用隐式差分法对模型求解,并以川气东送管道工程为例开展工艺系统优化。骆伟^[9]考虑压缩机、泵、阀门等元件,分别建立气相与液相CO₂管道输送模型,并通过特征线法得到偏微分方程的数值解。Helgaker等^[39]针对天然气管输模型入口边界条件不连续导致数值解出现非物理震荡的情况,提出拆

分水力与热力模型再分别求解的方法,并利用高压天然气管道运行数据验证了该方法的可靠性。滕霖等^[40]采用PR方程计算流体物性,推导出CO₂管道放空过程瞬态数学模型,分析不同输送压力与泄放速率对CO₂管输特性的影响。李欣泽等^[41-42]基于PR方程推导出超临界CO₂管道水热力计算模型,以新疆油田超临界CO₂管道示范工程为例,以避免流体发生相变为目标,提出不同条件下管道安全停输建议。上述模型适用于描述CO₂在管道中的单相瞬态流动,在实际管输过程中,温度与压力波动均可能导致CO₂从超临界/密相/液相转化为气相,对于CO₂发生相变的情况,需采用多相流模型描述不同相间物质与能量的交换。

多相流研究常用的理论模型包括均相流模型、双流体模型、漂移通量模型等。均相流模型假设气相与液相流速相等,且气液相之间达到平衡状态,该模型描述泡状流与雾状流时具有较高的准确性,但描述其他流型时误差较大。双流体模型将气相与液相假设为两种分离的流体,分别建立控制方程,并通过交换系数描述两相之间的耦合作用,模型更符合实际情况,但控制方程数量的增加使模型求解过程更加复杂,相应的数值方法仍有待完善。漂移通量模型是在双流体模型的基础上,重点考虑不同相间的相对运动,通过定义相间滑移关系降低控制方程的复杂性,适用于描述弹状流,在求解稳定性与适用范围方面更具优势。考虑CO₂相变的瞬态流动,需根据实际情况选择适用的理论模型。

2.3 管道输送仿真软件对比

目前尚无针对CO₂管道开发的商业仿真软件,但与其与油气管道在仿真模型方面有相似之处,因此常用的油气管道仿真软件可为CO₂管道设计管理提供参考。

Pipeline Studio是一款单相流瞬态模拟软件,其中TLNET模块用于液体管道仿真,TGNET模块用于输气管道仿真,该软件能够对管道运行工况进行稳态与瞬态分析,且模拟精度较高,广泛应用于油气长输管道设计与运行管理。SPS作为一款油气长输管道瞬态模拟软件,也包含气态、液态两个模块,可分别用于模拟输气管道与液体管道,SPS与Pipeline Studio具有相似的准确度,但SPS计算速度更高,功能也更丰富。SPS软件操作难度较大,建模与查看模拟结果都需要编写代码,更适合用于模拟多种逻辑控制的复杂

管网。上述两款软件均可模拟单相流体在管道中的流动, 但无法描述流体在管内的相变, 若 CO₂ 在管道中以单相流状态存在, Pipeline Studio 与 SPS 都是有效的选择, 但需考虑内置状态方程对 CO₂ 的适用性。

PipePhase 是应用于油气管网系统的稳态模拟软件, 适用于水平、垂直或倾斜管内的单相流、多相流计算, 软件内置 32 种常用工业标准压降模型, 同时可考虑流体物性、气体节流降温等影响因素。由于选用不同压降模型得到的模拟结果差异较大, 采用 PipePhase 进行 CO₂ 管输模拟时, 需要结合试验与现场数据对模拟结果进行核实。PipeSim 是斯伦贝谢公司开发的针对油藏、井筒及地面管网设施的多相流稳态计算软件, 模拟范围贯穿油气田开发全生命周期, 该软件集成了行业内标准的多相流模型, 可较为准确地计算管道沿程流体流态、持液率、压力损失等。上述两款软件侧重于稳态流动保障, 可用于优化稳态工况下的 CO₂ 管道运行参数。

OLGA 是开发最早、应用最广的多相流瞬态模拟软件, 该软件以扩展的双流体模型为基础, 包含 5 个质量守恒方程、3 个动量守恒方程以及 1 个能量守恒方程, 其模拟结果具有较高精度。近年来, 研究人员尝试采用 OLGA 模拟超临界 CO₂ 管道的稳态与瞬态过程, 发现在某些工况下 OLGA 软件的压力预测结果较为准确, 但温度预测偏差较大。LedaFlow 是一款在物理意义上优于 OLGA 的新一代多相流瞬态模拟软件, 该软件包含 9 个独立的质量守恒方程、3 个连续相的动量守恒方程、3 个连续相的能量守恒方程以及 1 个体积守恒方程, 从框架结构来看 LedaFlow 对于 CO₂ 管道具有更强的适用性。对比上述商业软件对 CO₂ 管道的适用性可见(表 2), 虽然多相流模拟技术已较为成熟, 但目前尚无对所有流体有效的通用闭合建模方法, 油-气-水多相混输模型对 CO₂ 管道的有效性仍有待验证, 这是 CO₂ 管输模拟的主要难点之一^[43]。

表 2 可用于 CO₂ 管输模拟的商业软件对比表
Table 2 Comparison of commercial software for CO₂ pipeline transportation simulation

软件名称	多相流模拟	瞬态求解	对 CO ₂ 管道的适用性
Pipeline Studio、SPS	不支持	支持	适用于 CO ₂ 在管道中以单相流状态存在
PipePhase、PipeSim	支持	不支持	适用于稳态工况下的 CO ₂ 管道运行参数优化
OLGA	支持	支持	适用于涉及多相流动的 CO ₂ 管道, 温度计算较为保守
LedaFlow	支持	支持	适用于涉及多相流动的 CO ₂ 管道, 新版本相变建模稳定性得到提升

中国管道仿真研究起步较晚, 整体上与国外仍存在一定差距, 近年来已成功开发了 PES、WEGPOPT、GASFLOW、EGPNS 等油气管道仿真软件, 并得到初步应用。随着 CCUS 进程的不断加速, 2023 年 7 月, 中国首个百万吨级 CCUS 示范项目, 齐鲁石化—胜利油田 CO₂ 输送管道正式投运, 管道全长 109 km, 埋深 2 m, 设计压力达 12 MPa, 采用“高压+常温+密相”的设计思路, 管道沿线有 2 座站场、5 个阀室, 最大输量达 170×10^4 t/a, 大幅降低了 CO₂ 输送成本。作为项目承建单位, 中国石化自主研发了针对 CO₂ 管道的工艺仿真软件, 软件对含杂质 CO₂ 物性进行了修正, 并优化了求解方法, 稳态工况模拟结果与示范管道实测运行数据对比, 温度误差在 $\pm 10\%$ 以内, 压力误差在 $\pm 5\%$ 以内, 瞬态模型已完成调试, 相比国外多相流瞬态模拟软件, 模型针对 CO₂ 管道的求解更加稳定, 数值突变情况明显减少。结合数字孪生技术, 该软件能够预

判首末站操作对管道全线的影响, 大幅提升了管道智能运维能力, 降低了非计划停输频次与维修费用, 为管道安全运行提供了有效的技术支持。该软件目前为齐鲁石化—胜利油田 CO₂ 管道提供运行管理方案, 部分通用功能处于开发验证阶段, 尚未实现商业化应用。

3 CO₂ 管道泄漏减压特性

3.1 CO₂ 管道减压特性

超临界 CO₂ 管道破裂或穿孔时, 易导致管道发生韧性断裂扩展, 造成严重后果, 但如果减压波速高于裂纹扩展速度, 裂纹尖端应力将迅速减小, 裂纹扩展速度逐渐降低, 从而实现管道止裂^[44]。因此, 准确预测减压波速与裂纹扩展速度是超临界 CO₂ 管道断裂控制的关键。

英国 COOLTRANS 研究项目采用内径为 24.3 mm、长度为 3 m、厚度为 4.55 mm 的垂直管开展密相 CO₂ 泄放试验,精确测量了 CO₂ 的泄放特性与泄放速度^[45]。CO₂ PIPETRANS 联合工业项目采用内径为 50 mm、长度为 200 m、厚度为 19 mm 的水平管道开展密相 CO₂ 泄放试验,旨在收集关于减压波方面的数据^[46]。在由欧盟第七框架资助的 CO₂ PipeHaz 与 CO₂ quest 合作项目中,大连理工大学喻建良团队基于内径为 243 mm、长度为 258 m、厚度为 20 mm 的工业规模 CO₂ 管道泄放试验装置,针对泄放过程中管内的瞬态压力与温度开展了大规模试验研究^[47]。COSHER 联合工业项目采用内径 193.7 mm、直管段长 94 m、厚 12.7 mm 的环形管道,测试了流体的温度、压力、壁温以及分散气云内的 CO₂ 浓度轮廓及温度^[48]。此外,Han 等^[49-51]开展小规模试验,为 CO₂ 管道泄放特性研究提供了数据支撑。

减压波理论预测常采用等熵模型或非等熵模型,其中非等熵模型是在等熵模型的基础上考虑了摩擦与传热的影响,由于超临界输送条件下流体流速较大而摩擦阻力较小,因此可将整个泄放过程近似为等熵过程。在等熵条件下,声速计算表达式为:

$$u = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s^{1/2} \quad (12)$$

$$u_0 = - \int_{p_i}^{p_0} \frac{u}{\rho} dp \quad (13)$$

$$W = u - u_0 \quad (14)$$

式中: u 为等熵条件下 CO₂ 声速, m/s; u_0 为等熵条件下 CO₂ 流速, m/s; p_0 为 CO₂ 初始压力, Pa; p_i 为第 i 次迭代后 CO₂ 压力, Pa; W 为 CO₂ 减压波速, m/s。

在典型超临界 CO₂ 减压波特性曲线中(图 3), A 点对应管道开裂时 CO₂ 的温度与压力,此时减压波曲线为一条平滑的曲线, B 点对应 CO₂ 从超临界态进入气液两相区的温度与压力,此时减压波曲线出现压力平台,该平台对应的压力值越低,越有利于抑制管道裂纹扩展。采用不同状态方程计算得出的含杂质 CO₂ 等熵线不同,得到的减压波速预测值也存在一定差异,因此在实践过程中需结合试验认识选择合适的状态方程,已有研究多采用 PR 方程与 GERG-2008 方程预测 CO₂ 管道减压波速^[51-55]。Elshahomi 等^[52]利用 Fluent 软件建立了 CO₂ 管道全口径减压过程模拟模型,该模型基于等熵过程与均相流假设,并引入 GERG-2008 方程计算 CO₂ 的热力学性质,能够较准确地预测 CO₂ 混

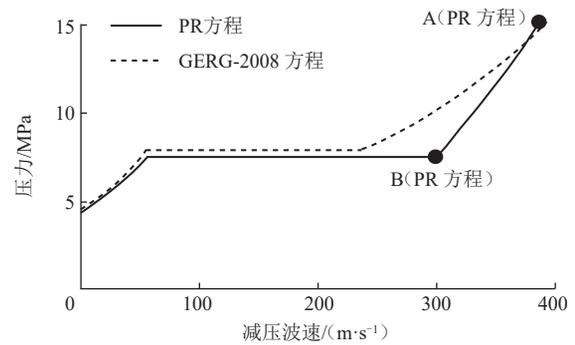


图 3 超临界 CO₂ 减压波特性曲线
Fig. 3 Characteristic curve of decompression wave of supercritical CO₂

合物在不同初始状态下的减压波速。李玉星等^[53]利用弛豫模型描述气液两相区的流体声速,结合 GERG-2008 方程建立了超临界 CO₂ 管道减压波预测模型,分析了单杂质与二元混合杂质对 CO₂ 管道减压特性的影响。Mahgereteh 等^[54]以改进的 PR 方程计算流体相平衡数据,应用瞬态多相湍流模型分析管壁传热与摩擦对纯 CO₂ 及其混合物减压波速的影响。

目前已开展的 CO₂ 管道裂纹扩展实验较少,主要聚焦于上述几个大型 CO₂ 管道研究项目,通过实验研究已证实杂质对 CO₂ 管道裂纹扩展规律的影响不可忽略,且传统基于夏比冲击韧性的巴特尔双曲线模型(Battelle Two Curve Method, BTCM)并不适用于 CO₂ 管道的止裂判定,需进一步开展研究^[55-56]。Hu 等^[56]对 BTCM 模型进行修正,在一定程度上解决了输送介质为 CO₂ 时产生的偏差,提升了裂纹扩展规律预测精度。Aursand 等^[44]采用有限元软件模拟 CO₂ 管道裂纹扩展过程,为管道止裂研究提供新的参考。

综上所述,实验研究已初步明确了 CO₂ 泄漏后管内压力的变化规律,但不同实验条件差异较大,不便于直接对比,且已有实验研究主要集中于管内 CO₂ 静止状态下的泄漏工况,而实际工况下 CO₂ 通常处于流动状态,可能引起更复杂的现象,如泄漏口附近流速变化、压力波动等,此外,当前的实验研究更侧重于对 CO₂ 泄放特性的描述,对于机理的研究较少。未来的研究应更加注重实验条件的一致性,同时加强对流动状态下 CO₂ 泄放特性的研究,并从机理研究方面进行深入分析。在数值模拟方面,目前 CO₂ 减压过程模拟主要面临模型简化假设的局限性、试验验证不足以及临界点附近预测精度不高等问题,需要结合试验与实际工况数据进一步完善相关模型。关于 CO₂ 管道裂纹扩展研究目前尚未得出全面且明确的结论,未来可着

重探讨杂质类型、杂质含量以及流体相变等因素对裂纹扩展规律的影响, 并探索更适用于 CO₂ 的管道裂纹扩展建模方法。

3.2 CO₂ 管道泄漏扩散特性

CO₂ 管道泄漏扩散过程涉及射流膨胀与闪蒸、空气挟带-湍流自由射流、干冰颗粒沉降与升华、气团扩散等阶段(图 4)。Woolley 等^[57]通过试验测量了 CO₂ 管道意外破裂后高压气体释放的近场结构, 随后采用雷诺平均纳维-斯托克斯(Reynolds-Averaged Navier-Stokes, RANS)模型对试验现象进行模拟, 并分析了模拟结果与试验数据之间产生偏差的原因。Liu 等^[58]采用 CFD 方法模拟 CO₂ 从高压管道释放并在大气中扩散的过程, 指出采用 PR 状态方程模拟结果的准确性优于理想气体状态方程, 且剪切应力传输(Share Stress Transport, SST) $k-\omega$ 模型在描述具体流动结构与预测整体速度场方面表现出色, 优于修正的 $k-\varepsilon$ 模型。Guo 等^[59]以 CO₂ quest 项目的大型管道为基础, 测量了 CO₂ 突然释放时孔板附近的压力以及下游扩散区内 CO₂ 的温度与浓度, 对比了不同孔径下近场欠膨胀射流结构, 并分析了可见云的形成以及远场温度、浓度分布。Teng 等^[60]搭建了一套小型 CO₂ 环道试验装置, 利用高速摄像机记录了超临界 CO₂ 的欠膨胀射流结构, 并监测射流速度、射流温度、CO₂ 浓度、压力、质量流量等参数, 揭示了超临界 CO₂ 从不同尺寸与形状的孔板中释放时的近场结构与流动换热特性。

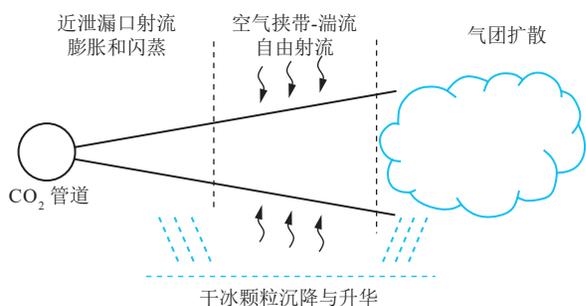


图 4 CO₂ 管道泄漏扩散示意图

Fig. 4 Schematic diagram of diffusion during CO₂ pipeline leakage

针对埋地管道泄漏场景, Ahmad 等^[48]介绍了 COSHER 工业联合项目中的一项大型埋地 CO₂ 管道全孔破裂试验, 管道破裂后首先产生明显的垂直羽流, 随后羽流开始横向扩散, 在约 20 s 后达到最大可见高度, 约 60 m; 之后羽流开始下落, 形成低空的气体层并向四周扩散, 此次破裂在地面观察到宽约 5 m、深约

1.25 m 的明显坑洞。刘正刚^[61]通过气相与液相埋地 CO₂ 管道泄漏扩散试验发现, 与直接在大气中泄漏扩散相比, 埋地工况下 CO₂ 在近源区浓度更高, 泄放区温度更低, 同时在泄放口近场还观察到低温形成的冻土球。郭焕焕^[62]利用计算流体动力学方法模拟埋地超临界/密相 CO₂ 管道小孔泄漏过程, 分析土壤孔隙率、泄漏孔径、管道输送压力等因素对管道泄漏扩散特征的影响, 并基于模拟结果计算出危险浓度边界范围。

目前 CO₂ 管道泄漏扩散试验主要为中小规模, 与实际工况存在差异, 还需在工业规模管道的基础上开展更为深入的研究。在数值模拟方面, 已有研究多基于均相流假设, 对近场区域干冰形成及运移过程的描述仍不足, 影响了远场气体扩散规律预测的可靠性。此外, 埋地管道泄漏扩散机制受周围土壤特性影响, 其扩散过程相较于地面管道更为复杂, 需进一步开展关于埋地 CO₂ 管道泄漏扩散的研究。

4 结论及展望

随着碳减排工作不断推进, 未来将建设大量 CO₂ 输送管道, 开展相关理论分析与仿真研究有助于理解与掌握 CO₂ 在管道内的运移规律, 为突破中国超临界 CO₂ 管输技术瓶颈提供参考。通过对超临界 CO₂ 管道理论与仿真研究进展进行综述, 得出以下结论:

1) 目前对于单杂质与二元杂质 CO₂ 的物性与相特性已取得初步认识, 多杂质对 CO₂ 物性与相特性的协同作用仍有待研究, 现有含杂质 CO₂ 实验数据较少, 不足以完整地验证各类状态方程的适用性, 尤其在临界点附近, 已有状态方程计算结果与实验数据存在较大偏差, 需开展更深入的理论与实验研究, 明确杂质对 CO₂ 物性、相特性的影响机制, 形成针对含杂质 CO₂ 的快速且有效的物性与相特性计算方法。

2) 超临界 CO₂ 管道仿真模型与油气管道仿真模型具有相似之处, 但需考虑 CO₂ 物性的特殊性, 瞬态工况模拟还需考虑 CO₂ 相态变化, 且临界点附近的计算精度仍有待提高, 目前油气管网仿真技术已基本成熟, 但对 CO₂ 管道的通用性不足, 要实现 CO₂ 管道的大规模商业化应用, 需以机理模型为核心, 向更通用、更高效、更全面的方向发展, 并加速 CO₂ 管道仿真软件国产化进程。

3) 现有研究对含杂质 CO₂ 管道泄漏减压特性以

及裂纹扩展规律的认识尚不够深入,需要进一步开展相关实验,统一实验标准,以期为机理研究提供更全面的数据支撑。此外,开展工业规模试验能够真实反映管道运行过程中的复杂工况,使研究结果更具实际应用价值。基于此建立耦合多种复杂机制的理论预测模型,更好地为 CO₂ 管道安全运行提供理论支持。

参考文献:

- [1] 张贤,杨晓亮,鲁玺,陈健,程军,刁玉杰,等. 中国二氧化碳捕集利用与封存(CCUS)年度报告(2023)[R]. 北京: 中国 21 世纪议程管理中心, 2023: 5-9.
- ZHANG X, YANG X L, LU X, CHEN J, CHENG J, DIAO Y J, et al. China status of CO₂ capture, utilization and storage (CCUS) (2023)[R]. Beijing: The Administrative Center for China's Agenda 21, 2023: 5-9.
- [2] 邹才能,吴松涛,杨智,潘松圻,王国锋,姜晓华,等. 碳中和战略背景下建设碳工业体系的进展、挑战及意义[J]. 石油勘探与开发, 2023, 50(1): 190-205. DOI: 10.11698/PED.20220603.
- ZOU C N, WU S T, YANG Z, PAN S Q, WANG G F, JIANG X H, et al. Progress, challenge and significance of building a carbon industry system in the context of carbon neutrality strategy[J]. Petroleum Exploration and Development, 2023, 50(1): 190-205.
- [3] 胡其会,李玉星,张建,俞欣然,王辉,王武昌,等. “双碳”战略下中国 CCUS 技术现状及发展建议[J]. 油气储运, 2022, 41(4): 361-371. DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2022.04.001.
- HU Q H, LI Y X, ZHANG J, YU X R, WANG H, WANG W C, et al. Current status and development suggestions of CCUS technology in China under the “Double Carbon” strategy[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2022, 41(4): 361-371.
- [4] 张贤,李阳,马乔,刘玲娜. 我国碳捕集利用与封存技术发展研究[J]. 中国工程科学, 2021, 23(6): 70-80. DOI: 10.15302/J-SSCAE-2021.06.004.
- ZHANG X, LI Y, MA Q, LIU L N. Development of carbon capture, utilization and storage technology in China[J]. Strategic Study of CAE, 2021, 23(6): 70-80.
- [5] 科学技术部社会发展科技司, 中国 21 世纪议程管理中心. 中国碳捕集利用与封存技术发展路线图(2019)[M]. 北京: 科学出版社, 2019: 11-13.
- Department of Science and Technology for Social Development of Ministry of Science and Technology, the Administrative Center for China's Agenda 21. Roadmap for carbon capture, utilization and storage technology development in China (2019)[M]. Beijing: Science Press, 2019: 11-13.
- [6] 陆诗建,张娟娟,杨菲,王凤,刘苗苗,贡玉萍,等. 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. DOI: 10.13232/j.cnki.jnju.2022.06.002.
- LU S J, ZHANG J J, YANG F, WANG F, LIU M M, GONG Y P, et al. Progress and future development trend of CO₂ pipeline transportation technology[J]. Journal of Nanjing University (Natural Science), 2022, 58(6): 944-952.
- [7] LU H F, MA X, HUANG K, FU L D, AZIMI M. Carbon dioxide transport via pipelines: a systematic review[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 266: 121994. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121994.
- [8] PELETIRI S P, RAHMANIAN N, MUJTABA I M. CO₂ pipeline design: a review[J]. Energies, 2018, 11(9): 2184. DOI: 10.3390/en11092184.
- [9] 骆伟. 高含 CO₂ 天然气管道输送技术研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2014.
- LUO W. Research on the natural gas with high content of CO₂ pipeline transportation technology[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2014.
- [10] 赵青,李玉星. 杂质对管道输送 CO₂ 相特性的影响规律[J]. 油气储运, 2014, 33(7): 734-739, 743. DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2014.07.010.
- ZHAO Q, LI Y X. Impact of impurities on the phase behavior of CO₂ in pipeline transportation[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2014, 33(7): 734-739, 743.
- [11] PORTER R T J, FAIRWEATHER M, POURKASHANIAN M, WOOLLEY R M. The range and level of impurities in CO₂ streams from different carbon capture sources[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 36: 161-174. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.02.016.
- [12] YANG T, CHEN W D, GUO T M. Phase behavior of a near-critical reservoir fluid mixture[J]. Fluid Phase Equilibria, 1997, 128(1/2): 183-197. DOI: 10.1016/S0378-3812(96)03163-9.
- [13] GIL L, MARTÍNEZ-LÓPEZ J F, ARTAL M, BLANCO S T, MUÑOZ EMBID J, FERNÁNDEZ J, et al. Volumetric behavior of the {CO₂ (1) + C₂H₆ (2)} system in the subcritical (T = 293.15 K), critical, and supercritical (T = 308.15 K) regions[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114(16): 5447-5469. DOI: 10.1021/jp100184r.

- [14] HOU D L, XIAO Y, PAN Y, SUN L, LI K. Experiment and simulation study on the special phase behavior of Huachang near-critical condensate gas reservoir fluid[J]. *Journal of Chemistry*, 2016, 2016: 2742696. DOI: [10.1155/2016/2742696](https://doi.org/10.1155/2016/2742696).
- [15] SEBASTIAN H M, WENGER R S, RENNER T A. Correlation of minimum miscibility pressure for impure CO₂ streams[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1985, 37(11): 2076–2082. DOI: [10.2118/12648-PA](https://doi.org/10.2118/12648-PA).
- [16] VAN DER WAALS J. On the continuity of the gaseous and liquid states[D]. Leiden: Leiden University, 1873.
- [17] REDLICH O, KWONG J N S. On the thermodynamics of solutions; an equation of state; fugacities of gaseous solutions[J]. *Chemical Reviews*, 1949, 44(1): 233–244. DOI: [10.1021/cr60137a013](https://doi.org/10.1021/cr60137a013).
- [18] SOAVE G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state[J]. *Chemical Engineering Science*, 1972, 27(6): 1197–1203. DOI: [10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4).
- [19] PENG D Y, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976, 15(1): 59–64. DOI: [10.1021/i160057a011](https://doi.org/10.1021/i160057a011).
- [20] MCCOLLOUGH D E, STILES R L. Operation of the central basin CO₂ pipeline system[C]. Ventura: SPE California Regional Meeting, 1987: SPE-16329-MS.
- [21] 李玉星, 姚光镇. 输气管道设计与与管理[M]. 第2版. 东营: 中国石油大学出版社, 2009: 153–158.
- LI Y X, YAO G Z. The design and management of gas transmission pipeline[M]. 2nd ed. Dongying: China University of Petroleum Press, 2009: 153–158.
- [22] SEEVAM P N, RACE J M, DOWNIE M J, HOPKINS P. Transporting the next generation of CO₂ for carbon, capture and storage: the impact of impurities on supercritical CO₂ pipelines[C]. Calgary: 2008 7th International Pipeline Conference, 2008: 39–51.
- [23] AHMAD M, GERNERT J, WILBERS E. Effect of impurities in captured CO₂ on liquid-vapor equilibrium[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 363: 149–155. DOI: [10.1016/j.fluid.2013.11.009](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.11.009).
- [24] DEMETRIADES T A, GRAHAM R S. A new equation of state for CCS pipeline transport: calibration of mixing rules for binary mixtures of CO₂ with N₂, O₂ and H₂[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2016, 93: 294–304. DOI: [10.1016/j.jct.2015.07.045](https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.07.045).
- [25] GERNERT J, SPAN R. EOS-CG: a helmholtz energy mixture model for humid gases and CCS mixtures[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2016, 93: 274–293. DOI: [10.1016/j.jct.2015.05.015](https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.05.015).
- [26] 陈兵, 肖红亮, 曹双歌. 适合陕北 CCUS 的含杂质的 CO₂ 气源品质指标研究[J]. *低碳化学与化工*, 2017, 42(3): 63–66. DOI: [10.3969/j.issn.1001-9219.2017.03.017](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-9219.2017.03.017).
- CHEN B, XIAO H L, CAO S G. Study on the quality of CO₂ containing impurities in northern Shaanxi CCUS[J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2017, 42(3): 63–66.
- [27] 吕家兴, 侯磊, 吴守志, 雷婷. 含气体杂质超临界 CO₂ 管道输送特性研究[J]. *低碳化学与化工*, 2020, 45(5): 77–82. DOI: [10.3969/j.issn.1001-9219.2020.05.015](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-9219.2020.05.015).
- LYU J X, HOU L, WU S Z, LEI T. Research on impact of gas impurities on pipeline transportation characteristics of supercritical CO₂[J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2020, 45(5): 77–82.
- [28] 王全德. 长距离超临界 CO₂ 管道输送仿真应用研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2020.
- WANG Q D. Research on simulation application of long distance supercritical CO₂: pipeline transportation[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2020.
- [29] 王秀丽. Gibbs 系综 Monte Carlo 方法研究流体相平衡[D]. 天津: 天津大学, 2003.
- WANG X L. Phase equilibria of fluids by Gibbs ensemble Monte Carlo method[D]. Tianjin: Tianjin University, 2003.
- [30] 高飞, 辛建旭, 郭志强, 李欣欣, 孙广宇. 含杂质 CO₂ 物性变化规律及其机理研究[J]. *石油化工高等学校学报*, 2022, 35(4): 18–25. DOI: [10.3969/j.issn.1006-396X.2022.04.003](https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-396X.2022.04.003).
- GAO F, XIN J X, GUO Z Q, LI X X, SUN G Y. Study on physical property changes and their mechanism of carbon dioxide containing impurities[J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2022, 35(4): 18–25.
- [31] LACHET V, CRETON B, DE BRUIN T, BOURASSEAU E, DESBIENS N, WILHELMSEN Ø, et al. Equilibrium and transport properties of CO₂ + N₂O and CO₂ + NO mixtures: molecular simulation and equation of state modelling study[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, 322/323: 66–78. DOI: [10.1016/j.fluid.2012.03.011](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.03.011).
- [32] XU X C, PRIVAT R, JAUBERT J N, LACHET V, CRETON B. Phase equilibrium of CCS mixtures: equation of state modeling and Monte Carlo simulation[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2017, 119: 169–202. DOI: [10.1016/j.supflu.2016.09.013](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.09.013).
- [33] VORHOLZ J, HARISMIADIS V I, RUMPF B, PANAGIOTOPOULOS

- A Z, MAURER G. Vapor+liquid equilibrium of water, carbon dioxide, and the binary system, water+carbon dioxide, from molecular simulation[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, 170(2): 203–234. DOI: [10.1016/S0378-3812\(00\)00315-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00315-0).
- [34] 杨文超. 低温下含 CO₂ 的二元及多元混合物相平衡特性研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
- YANG W C. Phase equilibrium property research of binary and multicomponent mixture containing CO₂ at low temperature[D]. Nanjing: Southeast University, 2016.
- [35] 刘敏, 滕霖, 李玉星, 李顺利, 李万莉, 张大同. 适用于超临界 CO₂ 管道输送的水力模型及特性研究[J]. *油气田地面工程*, 2016, 35(6): 14–17. DOI: [10.3969/j.issn.1006-6896.2016.6.005](https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-6896.2016.6.005).
- LIU M, TENG L, LI Y X, LI S L, LI W L, ZHANG D T. Study on hydraulic model and characteristics for supercritical CO₂ pipelines[J]. *Oil-Gas Field Surface Engineering*, 2016, 35(6): 14–17.
- [36] LÓPEZ-BENITO A, ELORZA TENREIRO F J, GUTIÉRREZ-PÉREZ L C. Steady-state non-isothermal flow model for natural gas transmission in pipes[J]. *Applied Mathematical Modelling*, 2016, 40(23/24): 10020–10037. DOI: [10.1016/j.apm.2016.06.057](https://doi.org/10.1016/j.apm.2016.06.057).
- [37] MARFATIA Z, LI X. On steady state modelling for optimization of natural gas pipeline networks[J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 255: 117636. DOI: [10.1016/j.ces.2022.117636](https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117636).
- [38] 沈孝风. 输气干线管网瞬态模拟仿真与优化技术研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2010.
- SHEN X F. Studies on transient simulation and optimization technology for trunk gas network[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2010.
- [39] HELGAKER J F, MÜLLER B, YTREHUS T. Transient flow in natural gas pipelines using implicit finite difference schemes[J]. *Journal of Offshore Mechanics and Arctic Engineering*, 2014, 136(3): 031701. DOI: [10.1115/1.4026848](https://doi.org/10.1115/1.4026848).
- [40] 滕霖, 李玉星, 刘敏, 李顺利, 张大同, 李万莉. CO₂ 管道泄压过程流动特性及参数影响[J]. *油气储运*, 2016, 35(11): 1179–1186. DOI: [10.6047/j.issn.1000-8241.2016.11.008](https://doi.org/10.6047/j.issn.1000-8241.2016.11.008).
- TENG L, LI Y X, LIU M, LI S L, ZHANG D T, LI W L. Flow characteristics during CO₂ pipeline venting and its influential parameters[J]. *Oil & Gas Storage and Transportation*, 2016, 35(11): 1179–1186.
- [41] 李欣泽, 孙晨, 刘晓飞, 邹炜杰, 姜星宇, 郭良辉, 等. 超临界 CO₂ 管道停输过程温压及相态变化规律预测[J]. *低碳化学与化工*, 2025, 50(1): 143–152. DOI: [10.12434/j.issn.2097-2547.20240157](https://doi.org/10.12434/j.issn.2097-2547.20240157).
- LI X Z, SUN C, LIU X F, ZOU W J, JIANG X Y, GUO L H, et al. Prediction of change laws of temperature, pressure and phase state in supercritical CO₂ pipeline shutdown process[J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2025, 50 (1):143–152.
- [42] 李欣泽, 孙佳奇, 袁亮, 张超, 王梓丞, 孙晨, 等. 超临界 CO₂ 管道安全停输再启动过程和安全停输时间影响因素[J]. *大庆石油地质与开发*, 2024, 43(6): 136–147. DOI: [10.19597/j.issn.1000-3754.202309002](https://doi.org/10.19597/j.issn.1000-3754.202309002).
- LI X Z, SUN J Q, YUAN L, ZHANG C, WANG Z C, SUN C, et al. Restart process after safe shutdown and influencing factors of safe shutdown time of supercritical CO₂ pipeline[J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 2024, 43(6): 136–147.
- [43] AURSAND P, HAMMER M, MUNKEJORD S T, WILHELMSEN Ø. Pipeline transport of CO₂ mixtures: models for transient simulation[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 15: 174–185. DOI: [10.1016/j.ijggc.2013.02.012](https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.02.012).
- [44] AURSAND E, DUMOULIN S, HAMMER M, LANGE H I, MORIN A, MUNKEJORD S T, et al. Fracture propagation control in CO₂ pipelines: validation of a coupled fluid-structure model[J]. *Engineering Structures*, 2016, 123: 192–212. DOI: [10.1016/j.engstruct.2016.05.012](https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2016.05.012).
- [45] COOPER R. National grid's COOLTRANS research programme[J]. *Journal of Pipeline Engineering*, 2012, 11: 155–172.
- [46] BROWN J, HOLT H, HELLE K. Large scale CO₂ releases for dispersion model and safety study validation[J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 2542–2546. DOI: [10.1016/j.egypro.2014.11.276](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.276).
- [47] WITLOX H. Review of discharge data for CO₂ pipe depressurisation experiments: 994C0002[R]. London: DNV GL Software, 2014: 1–5.
- [48] AHMAD M, LOWESMITH B, DE KOEIJER G, NILSEN S, TONDA H, SPINELLI C, et al. COSHER joint industry project: Large scale pipeline rupture tests to study CO₂ release and dispersion[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 37: 340–353. DOI: [10.1016/j.ijggc.2015.04.001](https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.04.001).
- [49] HAN S H, KIM J, CHANG D. An experimental investigation of liquid CO₂ release through a capillary tube[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 4724–4730. DOI: [10.1016/j.egypro.2013.06.381](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.381).
- [50] HUH C, CHO M I, HONG S, KANG S G. Effect of impurities on

- depressurization of CO₂ pipeline transport[J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 2583–2588. DOI: [10.1016/j.egypro.2014.11.280](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.280).
- [51] GU S W, LI Y X, TENG L, HU Q H, ZHANG D T, YE X, et al. A new model for predicting the decompression behavior of CO₂ mixtures in various phases[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 120: 237–247. DOI: [10.1016/j.psep.2018.08.034](https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.08.034).
- [52] ELSHAHOMI A, LU C, MICHAL G, LIU X, GODBOLE A, VENTON P. Decompression wave speed in CO₂ mixtures: CFD modelling with the GERG-2008 equation of state[J]. *Applied Energy*, 2015, 140: 20–32. DOI: [10.1016/j.apenergy.2014.11.054](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.11.054).
- [53] 李玉星, 王财林, 胡其会, 龚霖昱. 含杂质超临界 CO₂ 管道减压波波速的预测模型[J]. *油气储运*, 2021, 40(9): 1027–1032. DOI: [10.6047/j.issn.1000-8241.2021.09.008](https://doi.org/10.6047/j.issn.1000-8241.2021.09.008).
- LI Y X, WANG C L, HU Q H, GONG J Y. Prediction model of decompression wave velocity in supercritical CO₂ pipelines containing impurities[J]. *Oil & Gas Storage and Transportation*, 2021, 40(9): 1027–1032.
- [54] MAHGEREFTEH H, BROWN S, MARTYNOV S. A study of the effects of friction, heat transfer, and stream impurities on the decompression behavior in CO₂ pipelines[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2012, 2(5): 369–379. DOI: [10.1002/ghg.1302](https://doi.org/10.1002/ghg.1302).
- [55] BARNETT J, COOPER R. An operator's perspective on fracture control in dense phase CO₂ pipelines[C]. Calgary: 2016 11th International Pipeline Conference, 2016: V003T05A013.
- [56] HU Q H, ZHANG N, LI Y X, WANG W C, ZHU J L, GONG J Y. A new model for calculation of arrest toughness in the fracture process of the supercritical CO₂ pipeline[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(26): 16804–16815. DOI: [10.1021/acsomega.1c01360](https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01360).
- [57] WOOLLEY R M, FAIRWEATHER M, WAREING C J, FALLE S A E G, PROUST C, HEBRARD J, et al. Experimental measurement and Reynolds-averaged Navier–Stokes modelling of the near-field structure of multi-phase CO₂ jet releases[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 18: 139–149. DOI: [10.1016/j.ijggc.2013.06.014](https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.06.014).
- [58] LIU X, GODBOLE A, LU C, MICHAL G, VENTON P. Source strength and dispersion of CO₂ releases from high-pressure pipelines: CFD model using real gas equation of state[J]. *Applied Energy*, 2014, 126: 56–68. DOI: [10.1016/j.apenergy.2014.03.073](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.03.073).
- [59] GUO X L, YAN X Q, YU J L, ZHANG Y C, CHEN S Y, MAHGEREFTEH H, et al. Under-expanded jets and dispersion in supercritical CO₂ releases from a large-scale pipeline[J]. *Applied Energy*, 2016, 183: 1279–1291. DOI: [10.1016/j.apenergy.2016.09.088](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.088).
- [60] TENG L, LI Y X, HU Q H, ZHANG D T, YE X, GU S W, et al. Experimental study of near-field structure and thermo-hydraulics of supercritical CO₂ releases[J]. *Energy*, 2018, 157: 806–814. DOI: [10.1016/j.energy.2018.04.195](https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.04.195).
- [61] 刘正刚. 小规模 CO₂ 埋地管道介质泄漏扩散特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- LIU Z G. Leakage and dispersion characteristics of small scale CO₂ buried pipeline[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015.
- [62] 郭焕焕. 埋地 CO₂ 管道输送泄漏扩散数值模拟[D]. 西安: 西安石油大学, 2020.
- GUO H H. Numerical simulation of leakage and diffusion in buried CO₂ pipeline[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2020.

(编辑: 刘朝阳)

基金项目:国家重点研发计划“区域二氧化碳捕集与封存关键技术研发与示范”, SQ2022YFE020862; 中石化十条龙项目“大规模二氧化碳管输关键技术开发与应用”, 323009。

作者简介:李萌, 女, 1991 年生, 工程师, 2022 年博士毕业于中国石油大学(华东)油气田开发工程专业, 现主要从事 CO₂ 管输特性模拟、非常规油气运移规律模拟方向的研究工作。地址: 山东省东营市东营区济南路 49 号, 257026。电话: 18945977776。Email: mengli_upc@163.com

• Received: 2024-07-26

• Revised: 2024-08-29

• Online: 2024-11-13

