

二氧化碳低温储运技术与安全

向海云

中国石油工程建设有限公司西南分公司 四川 成都 643000

摘要: 研究表明,全球气候变化暖与人类活动中的CO₂和温室气体污染有直接关系。主要研究内容包括了CO₂的储存运输,利用CO₂的理化特点,探究了其在合理气候环境下的安全储存,根据近几年来我国在CO₂应用领域开展的研究,阐述了CO₂的低温液化流程以及低温充装、储运工艺流程,剖析了各种储存方法的优点,并根据作者几年来在CO₂低温储运方面所作的科研探索积累的实际操作经验,给出了CO₂低温储存安全方面的一些优秀经验。

关键词: CO₂; 运输; 储存; 安全

引言

CO₂排量的增加,将对世界大气产生很大危害,将引起世界变暖,海平面提高,因此人们要做好对CO₂的回收储存利用,CO₂的合理转换应用就显得更加关键。CO₂主要作为一个行业产品应用于化学加工、焊接以及锻造和保鲜等行业中,但随着全球各国规模的扩大,该产品应用也日益明显。由于CO₂的储运,大多是液相状态的,本篇将重点研究CO₂在低温下的物流储运,因为相对于常温压力容器的装运,低温物流的储运利用率比较高,而且操作更为简单,对环境污染比较小。

1 CO₂ 低温储存

CO₂,是一种在常温下无色无味或无臭味的气体。化学式为CO₂,式量为四十四点零一,碳氧化物之一,故俗称碳酸气,也称碳酸酐或碳酐。在常温下是一种无色无味的气体,密度比空气略大,难溶于水(1体积H₂O可溶解一体积CO₂),能产生大量碳酸物质。在较低浓度时,对呼吸中枢起兴奋作用,在较高浓度难降解的有机污染物时发生抑制或麻痹现象。在致死原因中,还兼有对缺氧环境的危害。急性中毒:如处于极高浓度不易溶解的化学物质或超临界CO₂环境中时,在几秒钟内迅速昏迷倒地,反射消失、瞳孔放大或退缩、大小便失禁、腹泻等,更严重者出现呼吸停止和死亡,直至致死^[1]。固态(干冰)和液态CO₂在常压下迅速汽化,可形成-80~-43℃高温,引起皮肤和眼睛剧烈的冻害。慢性损害:经常接触到较高浓度有机污染物的超临界CO₂者,可有眩晕、头痛、失眠、易兴奋、无力,甚至神经功能紊乱等。

1.1 CO₂的临界性质

CO₂气体主要包括纯CO₂和含有杂质的CO₂,两种状态下的CO₂的临界温度和临界压力均有所不同,本篇文章重点讨论的就是纯CO₂的低温储运。关于CO₂的运输,人们首先需要CO₂的物质形态特点加以探讨,其沸点临界

为负31.16度,临界压力为7.16兆帕,而通过研究CO₂的沸点临界,人们就能够看到,不管使用了多高的压强,都不能完全将CO₂液化,所以,若想要进行CO₂的运输,就要采取以低压液化CO₂的方法^[2]。

1.2 CO₂的储存

当CO₂气体施加在临界压力上面后,再冷却至沸腾临界下面,则CO₂气体即开始液化,而这种液化流程实际上是对CO₂气体在进一步施压的同时,再加以冷却处理,使之尽快液化。其实质是针对超临界CO₂在各种高温下饱和蒸汽压力不同的特点,通过利用高温和压强这二种状态的其中一种函数来强化另一种参数,从而完成了液化反应,利用高温强化压力,就是高压液化,而利用压强一般,加强高温,就是低压液化反应,这样就产生了目前主要在工业产品中应用的低温液化和高压液化二个液化过程。

对于低温液化的CO₂,需要使用球罐进行储存,对于球罐的选择,应采用中低温的储存容器,而容器的材质也必须采用中低温材料,以达到将CO₂低温液化的理想状态。而罐体在设计时,为确保安全,要严格按照CO₂的压强值而设定,因此,体积值越大,在发生事故后的危险性也就越大,因此CO₂容器最大压强的设计为2.5兆帕。球罐的设计要有至少二个的全启式安全阀,以避免因为超临界CO₂容器容积急剧扩大造成管路损坏。为避免压力容器泄露,球罐中要有球罐密封取样设备^[3]。为了避免在贮运过程由于受外界高温的影响,受太阳高温的直射,容器的出入口管道应选用防腐材料对其进行隔热处理,避免由于温度上升使球罐中碳相图上升,形成安全隐患。如遇超临界转速CO₂泄露时,应当及时撤离泄漏污秽地区人员至上风处,并进行隔离,严密控制出入。建议应急处理人员佩带自给正压式呼吸器,穿一般作业服,并尽可能切断泄漏源。

CO₂的酸腐蚀性需要定期对容器进行检测,保证安全运输。除了以上提到的方面,也要注意球罐温度、压力、以及防雷防静电接地的设计,CO₂气体的储存非常重要,一旦事故发生,会造成巨大的损失,要严格按照CO₂气体性质,设计符合标准的球罐容器。

2 CO₂低温储运技术分析

2.1 CO₂地下存储技术

目前比较有前途的是孔隙岩层中的地底储藏,地下存储技术的基本思路是:将从集中CO₂废气来源(发电厂,钢铁厂等)获得的尾气加以净化处置后获得的纯CO₂经由管路运输至隔离区域,改变气压再注入地底深处,CO₂地质储藏分为三个阶段。

a)在CO₂排放源利用一定技术分离出纯净的CO₂气的注入

b)将分离的CO₂输送到使用或储存CO₂的地质储存场所:

c)把输送的CO₂贮存在地质储集层/构造或海洋中若需要储库中的空气后,再从井内采取CO₂气体,与天然气(不同,在地下储存CO₂时,CO₂可能发生相态变化,用压缩机压缩之后,CO₂处于超临界压力和温度条件下,而在以后沿矿场管线和井筒的流动中,由于与周围介质的热交换可能会发生局部或整个冷凝于地下储库里^[4]。当地层气温超过沸点临界,CO₂会重新变成气态,如果系统中的气压不小于蒸气压力,当采出CO₂时,它就可以在矿场管道中发生凝结。所以,在地下储存CO₂的工程设计中需要充分考虑到这些现象。

近年来,为了满足储存不同产品的需求,地下盐层储库也得到了很大的发展,根据储库储存气体的采出特点,可将地下储库分为盐水驱采气和"干"驱动(压力驱动)采气两种形式。

气体的注入与采出:盐水的注入与采出干式法是将气体投入含有盐水的地下贮层,以注入气来驱替冲蚀后仍留在贮层内的盐水然后卸去用于冲蚀的悬挂管柱而使套管变成生产管柱,用压缩机把气体注入储库,而气体的采出则靠储库的内部气压,干式储存时,储库能被抽空达到正常压力,但在整个采取和注入系统中,储库中的压力值变动幅度均较大,这就势必会引起周围矿体中压力的再分布,从而削弱了体系的安全性。所以,在这些贮存情况下,对贮库的工作室必须有比较严格的规定,带盐水的贮存法就没有这些缺陷,因此在这种贮存条件下,贮库可以在常压下工作。这时,在整个工作期限内,注采井都保持双筒结构,悬吊管与套管中间的环形空隙是用于注水和采出气体的。盐水顺着中心(悬挂)井内输

送到储库中,购气时通过盐水把储存气从储库中驱出,在经过中间井内注气速度时,盐水又被挤出来,使用这种方法的缺点是必须储备大量的盐水,而且气体中含水,因此必须有辅助的干燥装置^[1]。

2.2 CO₂储罐存储技术

对天然CO₂气料或通过集中废气源分离得到的废气进行处置后,按照具体情况,可以利用管道或通过汽车槽车直接运送到现场,针对后者,在汽车槽车开至接卸站后,分别连接储罐和槽车运输的气相和液相管道,利用槽车运送的接卸液泵,将CO₂卸至储罐在CO₂罐车向用户储罐充装过程中,利用金属软管连接好输液管和平衡管,同时开启循环泵以提高必要的运输高度。

CO₂低温罐(槽)是CO₂储存及汽化装置项目中的主要设备,储罐(槽)内CO₂在-23~-30℃液态的温度下,由制冷器维持,低温液体CO₂罐结构采用由内外容器构成的双层容器,内真空粉末按绝热形式可分为立式和卧式二种,有效体积范围为5~50m³不等,最大内压强为二点二MPa,内器材质选十六MnDR,而外器皿材质则可按照使用季节的不同而选用Q235-B或十六MnR,在内外器皿夹层填充绝热材料珠光细砂并抽最大真空度的储罐内器上均安装有温度计,差压式液位计和自动控制的对照表,可及时了解内容器贮存量和气压情况,方便于充装前和排液后的正常运行,罐底部还安装有专用储罐的真空度测量,真空系统规划管和最大真空度阀可定期或随时用真空计来检查层的嵌入真空度,以保证储罐的安全工作。

2.3 CO₂固态存储技术

固态CO₂通称"干冰"。通过将CO₂进行强制冷却之后放入手动脱模内稍稍加热再进行手动脱模反应,就可以获得晶体干冰。但是目前由于固体CO₂的生产工艺比较复杂,而且由于低温度(-78℃以下)的制冷以及其后固态CO₂的液化和液态CO₂的汽化的能耗都比较高,无法大规模生产,所以采用固态储存并不常用^[2]。

3 CO₂的充装与运输

3.1 CO₂的输送装车

随着科技发展的提高,CO₂的应用也越来越广阔,数量也不断地增加。CO₂的运输方式和储存技术已经变得越来越重要,为满足当前社会的需求,车辆的CO₂运输方式也需要改进,目前,低温液体运输车主要是采用移动储罐运输,而移动储罐又分为通过道路槽车运送和水路的槽船二种^[3]。

屏蔽泵是有屏蔽电机与泵组合的密封整体,适合运输CO₂这种气体,接通电源之后,液体在离心力作用下,

内部产生压力差,从而使CO₂液体被吸入。

3.2 低温液体运输车运输

低温CO₂运输车辆,其容器选用的材质必须要能够满足CO₂的温度要求,车辆要使用轻量化设计,最好采用真空多层绝热,保证保温效果的同时,也降低了重量,但是对材料的要求比较严格。轻量化车体还需要改变液体的排放方式,优化整体结构、应用有限的元技术等方式,以满足CO₂的运输。

随着科学技术发展的提高,CO₂的使用领域也愈来愈广泛,数量也不断地提高。CO₂的运送方法和贮存技术已显得日益关键,为了适应当前社会的需要,原有的CO₂运送方法也必须改良,目前,低温液体运输车大多是通过移动储槽运输,而移动储槽又包括通过路面槽车运输和水路的槽船二种^[3]。

目前使用的贮槽多为卧式或圆柱形双层容器、由管仪控制器和装卸系统等结构。以下论文将对目前使用储槽的构成系统展开深入分析。

3.2.1 储槽内外的容器都通过最大真空度粉末绝热保温,储槽内容器主要采用16MnDR钢材制成,并采用绝气支座材料在运送车的外部加以支承,同时为了避免由于与汽车碰撞,而使车中的气体产生冲击,从而引起运输故障,所以在容器中安装抗波板。

3.2.2 管仪系统:链接内部与外部系统,从内容器引出,终端是管仪系统,固定在储槽别的后部。

3.2.3 装载体系:用屏蔽输送泵、进出阀、管道和鹤位的装车系统装车,以实现槽车、槽轮的装载。

4 具体储运注意事项

储存于阴凉、通风良好的库房。远离火种、热源。库温不宜超过三十℃。应与易(可)燃物分开存放,切忌混储。储区应装有气体泄露的紧急处理设备。以避免物品过量贮存和存放期限过长。应采用先进后出技术,以确保较好的储存纪录。

5 CO₂ 液体充装过程的安全管控

5.1 操作人员必须要有足够的综合素质,经过专业的培训,面对作业时,要避免超压作业,要熟悉装卸搬运的各项工作流程,熟练掌握符合安全的各种操作规定,以及对各种危险情况要有所认识,要有排除故障的技术^[4]。工作人员要依法获得上岗证,特别注意充装现场的安全,熟

悉CO₂的性质。

5.2 操作人员在操作时,除了要根据规定的安全流程进行操作,必须佩戴必要的防冻手套以及各种安全设备,以保障自身的安全。

5.3 CO₂气体会导致人体窒息,所以在进行作业的过程,要注重通风性,避免由于气体泄漏,导致操作人员窒息,操作人员有必要时,能佩戴氧气设备进行作业,将事故发生几率降低。

5.4 在气体排放充装的时候,要注意防止过猛操作损坏阀门,应该缓慢操作,避免损坏阀门芯片,导致气体泄露,出现安全隐患。

5.5 操作人员在整个作业的过程中,必须提高警惕性,切勿离开现场;

5.6 液体中CO₂气化后为高温气体,经装卸、释放CO₂后,压强控制在一点三兆帕到2.2兆帕左右的程度。

5.7 严格检查作业完成之后,容器的情况,储存槽体内部是否出现大面积的“出汗”,要是有的,工作人员必须及时对故障原因查明,进行解决。运输过程,必须要注意气相平衡,顾名思义,就是储存相同介质相同罐型的几个球罐储存器中,通过气相的连通,来保住压力平衡的一种手段,一般压力罐都会有气相连通线^[5]。

结语

综上所述,随着工艺水平的提示,CO₂的运输方式不仅是有低温运输,还有常温高压压力容器等运输方式,不过无论是哪种运输方式,都对安全性要求较为严格,操作人员要认真对待工作流程,对与安全隐患,要尽快解决,避免故障扩大,造成更大的经济财产以及人身损失。

参考文献

- [1]刘南.浅谈CO₂的腐蚀与控制[J].城市建设理论研究,2018(09)
- [2]王涛等.CO₂捕集与储存[J].世界石油工业,2019(06)
- [3]黄黎明等.CO₂的回收利用与捕集储存[J].石油与天然气化工,2019(03)
- [4]许志刚,陈代钊,曾荣树.CO₂的地质埋存与资源化利用进展.地球科学进展,2018,22(7):698-707.
- [5]谭羽非,曹琳,林涛.CO₂作天然气地下储气库垫层气的可行性分析[J].油气储运,2018,25(3):12--14.