

超临界二氧化碳工质品质规范研究及展望

姜超¹, 董鹤鸣², 谢敏³, 白文刚⁴, 苏宏亮⁵, 王硕⁵,
王婷⁵, 杜谦¹, 高建民¹

(1. 哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 哈尔滨工业大学化工与化学学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;

3. 哈电发电设备国家工程研究中心有限公司, 黑龙江 哈尔滨 150000;

4. 西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710054;

5. 哈尔滨锅炉厂有限责任公司, 黑龙江 哈尔滨 150046)

[摘要] 超临界二氧化碳(S-CO₂)循环发电技术是最具应用前景的先进动力循环之一,是助力我国实现“碳达峰、碳中和”目标、构建清洁低碳、高效灵活的能源体系的重要攻关技术。工质品质是贯穿发电机组设计分析、运行调整等环节的关键问题,深刻影响发电机组的运行安全与经济效益。由于S-CO₂循环发电技术采取了全新工质,工质品质规范亟需重新建立。本文分析了S-CO₂工质品质规范化所需考虑的问题,包括杂质种类、对工质物性、循环效率、材料性能及安全性的影响等,总结了可供参考的工业规范及研究成果。结果表明:杂质种类应结合CO₂的不同来源确定;工业上相关领域具有较充分的成熟经验可供参考;现有研究成果尚不足以成为工质品质规范化的依据,主要问题包括涉及的杂质种类有限、多数研究涉及的工作条件较局限(温度、压力、金属选材等)、混合杂质的研究较少、部分杂质缺乏含量的针对性研究、部分杂质的影响仍存在争议等。针对以上问题,对后续工作提出了建议,以期为S-CO₂工质品质规范化提供参考,促进S-CO₂循环发电技术的规范健康发展。

[关键词] 超临界二氧化碳; 工质品质; 规范化; 杂质; 循环效率; 材料性能; 安全性

[中图分类号] TK121 **[文献标识码]** A **[DOI编号]** 10.19666/j.rlfid.202109160

[引用本文格式] 姜超, 董鹤鸣, 谢敏, 等. 超临界二氧化碳工质品质规范研究及展望[J]. 热力发电, 2022, 51(1): 21-32. JIANG Chao, DONG Heming, XIE Min, et al. Research and prospect of quality standardization of supercritical carbon dioxide working medium[J]. Thermal Power Generation, 2022, 51(1): 21-32.

Research and prospect of quality standardization of supercritical carbon dioxide working medium

JIANG Chao¹, DONG Heming², XIE Min³, BAI Wengang⁴, SU Hongliang⁵, WANG Shuo⁵,
WANG Ting⁵, DU Qian¹, GAO Jianmin¹

(1. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

3. Hadian Power Generation Equipment National Engineering Research Center Co., Ltd., Harbin 150000, China;

4. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China; 5. Harbin Boiler Co., Ltd., Harbin 150046, China)

Abstract: Supercritical carbon dioxide (S-CO₂) cycle power generation technology is one of the most promising advanced power cycles, which is also the important technology to help China achieve the goal of “carbon emission peak and neutrality” and build a clean, low-carbon, efficient and flexible energy system. The quality of working medium is the key problem that runs through the design, analysis and operation adjustment of the generator set, which deeply affects the operation safety and economic benefit. As S-CO₂ cycle power generation technology adopts a new working medium, the working medium quality specification needs to be re-established. This paper analyzes the problems needed to be considered in the quality standardization of S-CO₂ working medium, including

收稿日期: 2021-09-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFF0218103)

Supported by: National Key Research and Development Program (2020YFF0218103)

第一作者简介: 姜超(1999), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为超临界二氧化碳工质品质等技术, 20s102099@stu.hit.edu.cn.

通信作者简介: 董鹤鸣(1990), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为碳黑、超临界二氧化碳、先进碳材料等技术, dheming@sina.com.

the types of impurities, the influence on physical properties of working medium, cycling efficiency, material properties and safety, and summarizes the industrial specifications and research results for reference. The conclusions are as follows. The type of impurities should be determined by different sources of CO₂. There are sufficient mature experiences in related industrial fields for reference. Existing research results would not be enough to become the basis of the working medium quality standardization, main problems including limited categories of impurities, limited working conditions in most of research (temperature, pressure, metal materials, etc.), lack of mixed impurities research and part of the impurity content of the targeted research, part of the influence of impurities is still controversial. In view of the above problems, suggestions are put forward for the follow-up work, to provide reference for the quality standardization of S-CO₂ working medium and promote the standardized and healthy development of S-CO₂ cycle power generation technology.

Key words: supercritical carbon dioxide; working medium quality; standardization; impurity; cycle efficiency; material property; security

超临界二氧化碳(S-CO₂)发电机组采用超临界状态下的CO₂作为循环工质,相较于水蒸气朗肯循环,工质特性发生巨大变化^[1]。主要具备以下优势:1)循环效率高,一般认为在透平机械入口温度高于550℃时S-CO₂循环具有更高效率^[2];2)结构紧凑,设备尺寸小,具有高灵活性,适用于分布式系统,可满足发电系统深度调峰需求;3)热源适用性广,包括核能、太阳能、化学能、余热等;4)节能,系统无需水处理;5)S-CO₂与金属材料反应速率相对较低,降低了对设备材料要求。因此,S-CO₂循环发电技术成为近年来的研究热点^[3]。

国内外不同机构针对S-CO₂循环发电技术开展了不同方面的研究,已取得的代表性成果包括:2012年美国Sandia国家实验室建成世界首个S-CO₂布雷顿循环发电试验平台,输出功率达20kW^[4]。2019年美国通用电气和西南研究院联合设计制造的10MW级S-CO₂透平成功通过测试,可在700℃下运行,热效率接近50%^[5]。中科院工程热物理研究所建成MW级S-CO₂压缩机实验平台^[6]、全温全压S-CO₂换热器综合试验平台^[7],支持进行百kW至MW级的高精度连续测试。华北电力大学建成的大型S-CO₂传热性能试验平台,运行参数可达26MPa、500℃^[8]。西安热工研究院有限公司建成我国唯一5MW级S-CO₂循环发电实验系统,已于2021年试运行,处于国际领先水平^[9]。

工质品质问题是S-CO₂发电机组运行过程中必须考虑的因素,会在循环效率、材料性能、安全性等方面产生深刻影响。如果品质无法得到保证,则可能对发电机组造成严重损伤。为保证发电机组健康运行并实现预期效益,必须建立严格的工质品质规范。一般来说,S-CO₂循环分为闭式和半闭式2种:其中闭式循环使用纯CO₂作为工质;半闭式循环工质除了CO₂外,还包括较大比例的水蒸气、烟气中

的杂质等。相较而言,闭式循环对于工质中的杂质更为敏感。因此,本文主要针对闭式S-CO₂循环发电系统,分析了S-CO₂工质品质规范化需要考虑的问题,介绍了CO₂中的杂质种类及对物性的影响,从运行侧和产品侧整理了工业上有关CO₂中杂质的相关规范,总结了杂质对发电机组循环效率、材料性能、安全性等方面影响的相关研究成果,以期S-CO₂发电机组工质品质规范化提供参考,促进S-CO₂循环发电技术的规范健康发展。

1 CO₂中杂质种类

CO₂来源广泛。受原料种类、制备方式、净化工艺等因素的影响,不同来源CO₂中的杂质种类和含量具有较大差别。标准ISO/TR 27921—2020指出:即使对于单个碳捕集技术,杂质浓度变化也可达2~3个数量级^[10]。因此在制定S-CO₂工质品质规范时,需要考虑工质来源问题,确定杂质种类。

工业用CO₂的来源主要包括天然气田和工业副产气回收。其中副产气可来自钢铁、水泥生产、发酵、石灰石煅烧、电厂烟气、制氢和其他工业过程,回收方式包括物理吸收吸附、化学试剂吸收、膜分离、低温蒸馏、冷凝等。不同来源和处理方式的CO₂气流涉及不同种类杂质,具体见表1^[11]。

由表1可以看出,不同来源CO₂所包含的杂质种类具有较大差异,但存在部分共性杂质,如H₂S、CO、SO₂、NO_x以及未在表中出现的水、O₂、N₂等。这些共性杂质存在于多数情况下,是需要重点考虑的对象。此外需要考虑某些来源CO₂中的特定杂质,如天然气田中富含的重烃,烟气中的硫氧化物、氮氧化物,颗粒物,吸附用的化学试剂及反应产物等。

2 杂质对S-CO₂物性影响

S-CO₂是指温度压力皆在临界参数以上的CO₂。

临界参数一般以 Duschek 等人^[12]测量的(30.978 5±0.015) °C、(7.377 3±0.003)MPa 为准^[13-14]。达到超临界状态后, CO₂ 物性发生较大改变, 具有密度大、黏度小、压缩性好等特点, 作为工质具备传热效率高、做功能力强、流动性好等优势。

当 CO₂ 中存在杂质时, 物性参数会发生变化, 进而对循环效率、材料性能等产生影响。REFPROP 是美国国家标准技术研究所 (NIST) 基于数据库建立的物

性查询与计算软件, 用于 CO₂ 的物性参数计算受到多数学者的认可^[15]。有学者指出浓度极低的杂质对物性影响可以忽略不计^[16], 故本文以 8 MPa 压力条件下摩尔分数为 1% 的部分杂质为例, 利用 REFPROP v9.1 探究了 CO₂ 的密度、定压比热容、导热系数、动力黏度等物性随温度的变化趋势, 结果如图 1 所示。此外, Peletiri 等人^[16]按照每种杂质引起 S-CO₂ 性质发生改变的百分比由小到大将部分杂质进行排序, 见表 2。

表 1 不同来源 CO₂ 可能存在的杂质种类^[9]
Tab.1 Possible types of impurities in CO₂ from different sources^[9]

杂质	燃烧	井/地热	发酵	氢或氨	磷矿	煤气化	环氧乙烷	酸中和
H ₂ S	√	√	√	√	√	√	√	√
CO	√	√	√	√	√	√	√	√
SO ₂	√	√	√	√	√	√		√
NO _x	√		√	√		√	√	√
醛类	√	√	√	√		√	√	
胺类	√				√			
苯	√	√	√	√		√	√	√
COS		√	√	√	√	√		√
挥发性碳氢化合物	√	√	√	√		√	√	
酮	√	√	√	√		√	√	
硫醇	√	√	√	√	√	√	√	
环脂肪烃	√	√		√		√	√	
二甲硫醚		√	√		√	√		√
甲醇	√	√	√	√		√	√	
乙醇	√	√	√	√		√	√	
二甲苯		√	√	√		√	√	
醚		√	√	√		√	√	
乙酸乙酯		√	√			√	√	
乙基苯		√		√		√	√	
卤烃	√					√	√	
氰化氢	√					√		
汞	√					√		
甲苯		√	√	√		√	√	
氯乙烯	√					√	√	
环氧乙烷						√	√	
氨		√			√			√
磷化氢					√			

注: ①表中不包含空气、气体和水; ②表中的 CO₂ 来源是通用的, 在不同流程中杂质种类可能存在差异。

表 2 不同杂质对 S-CO₂ 物性影响分级^[16]
Tab.2 Effect of different impurities on S-CO₂ properties grading^[16]

性质	杂质排序 (从左到右负面影响的大小依次递增)
压力	H ₂ O, SO ₂ , NH ₃ , CO, H ₂ S, Ar, CH ₄ , O ₂ , H ₂ , N ₂
温度热损失	N ₂ , H ₂ , O ₂ , CH ₄ , Ar, CO, H ₂ S, SO ₂ , NH ₃ , H ₂ O
密度	H ₂ O, SO ₂ , H ₂ S, NH ₃ , CO, Ar, CH ₄ , O ₂ , H ₂ , N ₂
黏度	H ₂ O, N ₂ , Ar, H ₂ , CH ₄ , O ₂ , CO, NH ₃ , S O ₂ , H ₂ S
相位包络	H ₂ O, H ₂ S, CO, NH ₃ , SO ₂ , CH ₄ , Ar, O ₂ , N ₂ , H ₂
临界压力	H ₂ O, H ₂ S, CO, SO ₂ , NH ₃ , CH ₄ , Ar, H ₂ , O ₂ , N ₂
临界温度	H ₂ O, NH ₃ , SO ₂ , H ₂ S, CO, Ar, H ₂ , CH ₄ , O ₂ , N ₂

注: 部分杂质在开始时可能产生积极影响。

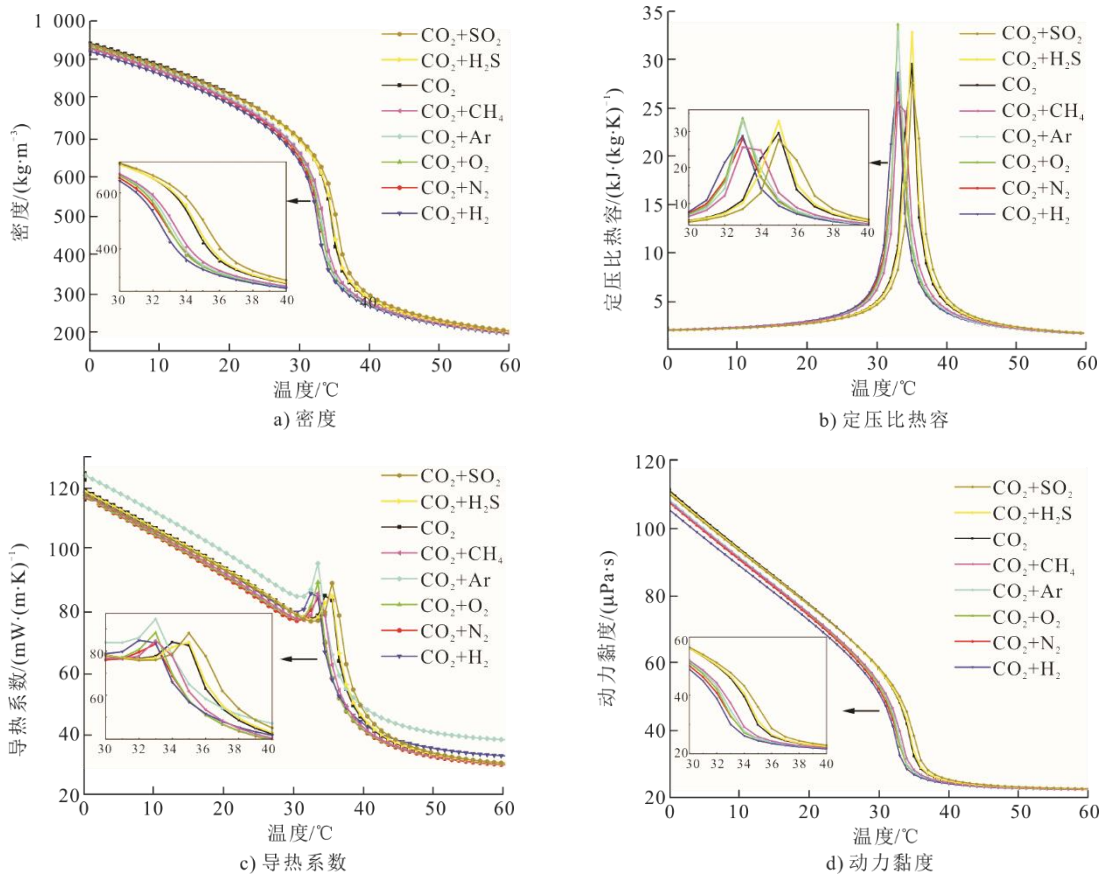


图1 8 MPa压力下, 添加摩尔分数为1%的杂质对CO₂物性参数影响
Fig.1 Effects of adding impurities with a mole fraction of 1% on CO₂ physical properties at 8 MPa

由图1可以看出:

1) 不同种类杂质对于 S-CO₂ 物性的影响具有较大差异。对于 S-CO₂ 的密度、定压比热容、导热系数、动力黏度等物性参数, SO₂、H₂S 一般起增大作用, 其中 H₂S 的影响程度很小; CH₄、Ar、O₂、N₂、H₂ 等不凝性气体一般起减小作用, 但 Ar 会增加 S-CO₂ 的导热系数(图 1c)。

2) 在达到 CO₂ 临界参数前后, 不同种类杂质对 CO₂ 物性参数的影响可能发生变化。对于 S-CO₂, 杂质对比定压热容和导热系数的影响规律如 1) 中所述; 但在 CO₂ 达到临界参数以前, 影响规律完全相反, SO₂、H₂S 起减小作用, CH₄、Ar、O₂、N₂、H₂ 等不凝性气体起增大作用, 其中 Ar 对导热系数的影响规律较为特殊(图 1b)和图 1c)。

3) 不同种类杂质对 CO₂ 的临界参数存在不同程度的影响。向一定压力的 CO₂ 中掺杂不同种类的杂质, 物性参数发生突变时对应的温度区间也发生了变化, 说明此时 CO₂ 的临界温度也发生了改变。其中 H₂S 的影响最小, SO₂ 一般会增大临界温度, 其余 CH₄ 等不凝性气体起减小作用。

3 CO₂ 中杂质规范研究进展

3.1 碳捕集、利用与封存过程中 CO₂ 杂质含量规范

S-CO₂ 循环发电技术正处于发展初期, 缺乏实际运行经验与实验数据, 尚未形成相关工质品质规范。碳捕集、利用与封存(carbon capture, utilization and storage, CCUS) 技术在近年来得到迅速发展, 由于涉及 CO₂ 压缩、超临界状态管道运输等过程, 且 S-CO₂ 循环发电技术作为 CCUS 的应用场景之一, 因此具有一定的参考价值。目前 CCUS 领域中 CO₂ 的杂质浓度规范已经建立许多, 被引用较多的规范来自欧盟 DYNAMIS 项目^[17-18]、美国国家能源技术实验室(NETL)^[19]、澳大利亚 The Carbon Net 项目^[20]、世界资源研究所(WRI)^[21]等。不同机构制定的杂质规范具体要求见表 3。

除了上述规范, 我国石化行业《二氧化碳输送管道工程设计标准》(SH/T 3202—2018)^[22]中也做了部分规定: H₂O 质量分数 ≤ 0.02%、H₂S 质量分数 ≤ 0.001%、总硫量(以硫计) ≤ 200 mg/m³。

可以看出, CCUS 等相关工业领域对于运行过

程中 CO₂ 的杂质进行了不同的规定, 其中多数规范均涉及 H₂O、H₂S、CO、CH₄ 等杂质, 部分标准涉

及 N₂、Ar、H₂、O₂ 等不可凝气体及 NO_x、SO_x、碳氢化合物等杂质, 其余杂质鲜有涉及。

表 3 不同机构针对 CCUS 运行过程中 CO₂ 制定的杂质规范
Tab.3 Impurity specification for CO₂ during CCUS operation by different institutions

项目	DYNAMIS ^①	NETL ^②			The Carbon Net		WRI ^③		
		碳钢管路运输	提高采油率	盐水层封存 ^③	Lower	Upper	I 型	II 型	III 型
CO ₂ 体积分数/%	95.5	95	95	95	93.5	100	95	95	96
H ₂ O 体积分数/ (×10 ⁻⁶)	500	500	500	500	100	100	9	10	20
H ₂ S 体积分数/ (×10 ⁻⁶)	200	100	100	100	100	100	15	20	10 000
CO 体积分数/ (×10 ⁻⁶)	2 000	35	35	35	900	5 000			1 000
CH ₄ 体积分数/%	2;4						总碳氢化合物 <5	总碳氢化合物 <5	0.7
N ₂ 体积分数/%		总不可凝 气体<4	总不可凝 气体<1	总不可凝 气体<4			4	4	300
Ar 体积分数/%		总不可凝 气体<4			总不可凝 气体<2	总不可凝 气体<5			
H ₂ 体积分数/%									
O ₂ 体积分数/ (×10 ⁻⁶)		10	10	10			10	10	50
NO _x 体积分数/ (×10 ⁻⁶)	100	100	100	100	250	2 500			
SO _x 体积分数/ (×10 ⁻⁶)	100	100	100	100	200	2 000	102	88	
NH ₃ 体积分数/ (×10 ⁻⁶)		50	50	50					
C ₂ H ₆ 体积分数/%		1	1	1		其他碳氢 化合物 共<0.5			23 000
C ₃₊ 体积分数/%		<1	<1	<1					
颗粒物体积 分数/(×10 ⁻⁶)		1	1	1					
乙二醇体积 分数/(×10 ⁻⁹)		46	46	46					
COS 体积分数/ (×10 ⁻⁶)		痕量	5	痕量	痕量				
HCN 体积分数/ (×10 ⁻⁶)		痕量	痕量	痕量	痕量				

注: ①DYNAMIS 标准针对 CH₄ 体积分数规定了 2 个数值, 2% 针对提高采油率, 4% 针对盐水层封存; ②NETL 给出的数值针对概念设计, 并不应用于实际项目; ③在 WRI 标准中, I 型管道为特定的碳捕集与封存项目而开发, II 型和 III 型管道是专门为输送 CO₂ 而建造的, 其中大多数 CO₂ 管道属于 II 型管道, III 型管道不太常见, 如含有相对较高 H₂S 浓度的 CO₂ 输送管道。针对 I 型和 II 型管道中 H₂O 规定的数值(9 和 10)单位为(×10⁻⁴/m³)。

3.2 电子工业 CO₂ 产品杂质含量规范

电子工业对于 CO₂ 纯度具有非常高的要求, 因而制定了严格的杂质规范, 其中涉及的杂质种类及含量对于 S-CO₂ 工质规范化有一定的借鉴意义。本文整理了部分机构针对电子工业中使用的 CO₂ 产品制定的杂质规范, 包括《二氧化碳的商品规格》(CGA G-6.2—2011)^[11]、《瓶装电子级二氧化碳规范》(SEMI C3.57-0600)^[23]、《高纯二氧化碳》(GB/T 23938—2009)^[24]、《工业液体二氧化碳》(GB/T

6052—2011)^[25]、日本昭和电工株式会社标准、中国台湾三福标准等^[26], 详见表 4。

可以看出, 不同机构针对电子工业中的 CO₂ 产品做出了不同的杂质限制, 其中多数标准均涉及了 H₂O、H₂、O₂、N₂、CO、CH₄ 等杂质, 部分标准对硫含量做出了限制, 其他杂质鲜有涉及。另外, 我国国家标准《高纯二氧化碳》正在修订阶段, 拟将总硫含量限制为 0.1 cm³/m³^[27]。

表 4 不同机构针对电子工业 CO₂ 产品制定的杂质规范
Tab.4 Specification of impurities for CO₂ products in the electronics industry by different agencies

项目	CGA G-6.2—2011	SEMI C3.57-0600	GB/T 23938—2009			日本昭和电工株式会社标准	中国台湾三福标准
CO ₂ 体积分数/%	99 (最小)	99.999	99.99	99.995	99.999	99.999	99.999
H ₂ O 体积分数/(×10 ⁻⁶)	32	2	15	8	3	1	1
H ₂ 体积分数/(×10 ⁻⁶)			5	2	0.5	1	0.5
O ₂ 体积分数/(×10 ⁻⁶)	50	1	10	5	1	1	1
N ₂ 体积分数/(×10 ⁻⁶)		4	50	30	3	4	4
CO 体积分数/(×10 ⁻⁶)			5	2	0.5	1	0.2
总烃 (CH ₄) 体积分数/(×10 ⁻⁶)	50	0.5	5	3	2	0.5	0.5
非挥发残留物 质量分数/(×10 ⁻⁶)	10						
总硫体积分数/(×10 ⁻⁶)	0.5					0.03	0.03
乙醛体积分数/(×10 ⁻⁶)	0.5						

注：表中给出的 CGA 杂质规范针对一般商业用途。

4 杂质对 S-CO₂ 发电机组影响

4.1 杂质对循环效率影响

循环效率是保证 S-CO₂ 发电机组运行经济性的关键因素之一。受杂质影响，循环效率会随工质物性变化而发生较大变化，因此杂质是 S-CO₂ 工质品质规范化工作中的主要考虑因素之一。研究表明，杂质会对发电机组循环效率产生一定影响，且部分杂质含量可能存在某一临界值，在临界值以内时不会对循环效率产生影响。但现有研究工作较局限，多集中于部分气体杂质，其他种类杂质鲜有涉及。

S-CO₂ 发电机组一般采用布雷顿循环，典型循环过程如图 2 所示，包括绝热压缩（1—2）、预热（2—3）、定压加热（3—4）、膨胀做功（4—5）、预冷（5—6）、冷却（6—1）等过程。布雷顿循环具有压缩功小、回热量大、温差小等特点，因而具有更高的循环效率。其中压缩机进气条件是影响循环效率的重要因素^[28]。从图 2b) 可以看到，压缩机入口运行条件十分接近 CO₂ 的临界参数，这样可以利用 CO₂ 的高密度和较小的压缩因子，有效降低压缩功耗。然而当杂质存在的情况下，CO₂ 临界参数会发生一定变化，从而对压缩机进气条件产生影响。当 CO₂ 临界参数下降时，压缩机入口工作参数会远离临界参数，导致压缩功耗增加，循环效率降低。

麻省理工学院的学者^[25]探究了氦气和空气杂质对 S-CO₂ 再压缩循环效率的影响。结果显示：氦气的摩尔分数在 0.002 以前对循环效率没有影响，之后会降低循环效率，且随着氦气摩尔分数增大，循环效率下降越明显，在摩尔分数达到 0.005 左右即可使循环效率降低约 1%。空气的摩尔分数在 0.0035 以前对循环效率没有影响，此后会使循环效率下降，但影响相对较小；当空气摩尔分数达到 0.01

时，循环效率降低 1.05%。然而工业 CO₂ 产品中空气的摩尔分数一般为 0.001 及以下，因此空气对循环效率的影响甚微。Erika 等人^[17]在捕集到的 CO₂ 中加入一定体积分数的不凝性气体，通过计算压缩气体从 1.45 MPa 至 15 MPa 所需的压缩功，探究了不可凝气体杂质对压缩功耗的影响。结果显示，所有不可凝气体杂质均会增加压缩功耗，且增加量与不可凝气体杂质浓度呈线性关系，其中 H₂ 的作用最强，对于体积分数 1% 的 O₂、N₂、H₂ 等杂质，压缩功耗分别增加了 2.5%、3.5% 和 4.5%。

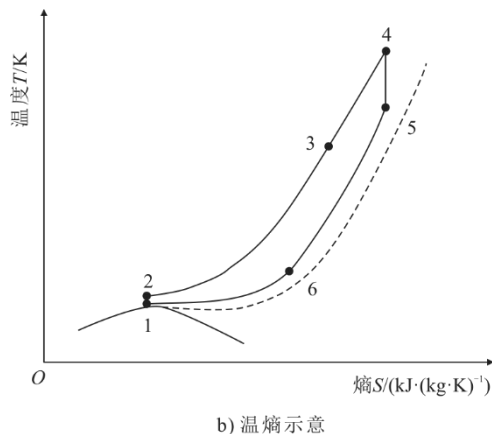
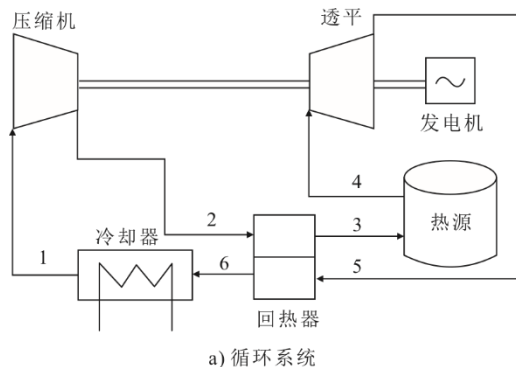


图 2 带回热的典型布雷顿循环系统及其温熵示意
Fig.2 Schematic diagram of the typical Brayton cycle system with regenerative cycle and its temperature-entropy diagram

4.2 杂质对材料性能影响

材料性能是影响发电机组安全运行和部件使用寿命的关键因素。相比于超临界水, S-CO₂ 环境下金属材料的腐蚀机理由氧化机理变为氧化与碳化相耦合^[29], 因此材料选型方案需要重新构建。目前候选的金属材料主要有铁素体-马氏体耐热钢、奥氏体耐热钢、镍基合金等^[30-31]。部分学者进行了对比研究^[32-39], 结果表明镍基合金的抗腐蚀性能最优, 而奥氏体耐热钢最具应用前景, 因此建议制定 S-CO₂ 杂质标准时应以奥氏体耐热钢为主。

杂质的存在会对 S-CO₂ 环境下金属材料的性能产生影响。Mahaffey 等人^[40]进行了 347 不锈钢、IN800H 和 AFA 合金在研究级 (99.999%) 和工业级 (99.95%) CO₂ 环境下的腐蚀实验, 发现 CO₂ 纯度对于金属材料腐蚀速率具有较大影响, 且对不同合金的影响规律具有较大差异, 同时腐蚀速率随温度升高而显著增加。Glezakou 等人^[41]发现杂质的存在除了会加速腐蚀外, 还可能降低金属材料开始腐蚀的温度。Pint 等人^[37]发现杂质可能对金属材料的延展性存在一定影响。

部分学者开展了 S-CO₂ 中杂质对金属材料性能的影响研究, 发现杂质会显著影响金属材料的腐蚀速率, 且随杂质种类和数量而发生变化。但现有研究较局限, 主要问题包括涉及的杂质种类不够全面、实验条件较局限 (温度、压力、材料选型等)、缺乏杂质含量的针对性研究等, 因而尚不足成为制定 S-CO₂ 工质品质规范的依据, 相关研究工作需要进一步开展。

4.2.1 水蒸气杂质

水蒸气杂质是 S-CO₂ 发电机组中最常见的杂质之一^[42], 多数学者的研究已经证实水蒸气会加剧金属材料的腐蚀, 且随其含量不同具有较大差异。Nesic 等人^[43]指出, 随着水蒸气含量发生变化, X65 管线钢的腐蚀速率可相差 50 倍。Hua 等人^[44]认为, 限制水分含量是降低腐蚀速率最有效的方式。Sass 等人^[45]认为, 水蒸气体积分数为 50 cm³/m³ 时的腐蚀速率是可以接受的。

目前有关高温高压 S-CO₂ 环境下水蒸气对金属材料性能影响的研究处于空白状态^[29]。多数研究集中于低温低压条件, 面向 CO₂ 管道运输。Zhang 等人^[46]在碳钢、铁素体、奥氏体等多种金属材料中均发现了水蒸气会加剧腐蚀。Thodla 等人^[47]探究了 S-CO₂ 掺杂 0~0.1% (质量分数) 的水蒸气杂质对碳

钢腐蚀的影响, 发现微量的水蒸气即可加剧碳钢的腐蚀, 且腐蚀速率随水蒸气质量分数增大而增大。Meier 等人^[48]认为水蒸气会加速氧化性气体在金属内部的扩散, 从而显著加剧铁素体-马氏体耐热钢在 S-CO₂ 中的腐蚀。

此外, 准确获取水在 S-CO₂ 中的溶解度具有重要意义。这一工作已在石油化工、管道运输等其他工业领域率先开展, 有较充分的研究成果可以参考, 如蒋春跃^[49]、Sabirzyanov^[50]、Dohrn^[51]、Sako^[52] 等人的实验数据和 Spycher^[53] 提出的计算模型等。

4.2.2 SO₂、H₂S、NO₂ 杂质

SO₂、H₂S、NO₂ 是 S-CO₂ 发电机组中的常见杂质。多个研究表明, 以上杂质均会不同程度加速金属材料腐蚀速率, 但实验条件较局限, 一般为 35~80 °C、8~12 MPa 下的碳钢材料, 距离 S-CO₂ 发电机组运行条件较远。

SO₂ 具有强腐蚀性, 一般会增加金属材料的腐蚀速率, 但增长速率随浓度增加而降低。Hua 等人^[54]添加了 100 μmol/mol 的 SO₂, 发现 X65 和 13Cr 合金的腐蚀速率均会明显增加。Sun 等人^[55]探究了体积分数为 0.02%~0.10% 的 SO₂ 对 X70 钢的影响, 发现其腐蚀速率与 SO₂ 体积分数呈线性增长。Choi 等人^[56]添加了体积分数 1% 的 SO₂ 杂质, 发现碳钢的腐蚀速率从 0.38 mm/a 急剧增加到 5.60 mm/a, 明显超出了可接受的范围。Xiang 等人^[57]探究了摩尔分数为 0.2%~2.0% 的 SO₂ 对 X70 钢的影响, 发现 X70 钢的腐蚀速率随 SO₂ 摩尔分数增大而增大, 但增长速率逐渐减缓, 而铁的腐蚀速率随 SO₂ 摩尔分数增加先急剧增加, 在 0.7% 时达到峰值, 而后缓慢下降 (图 3)。

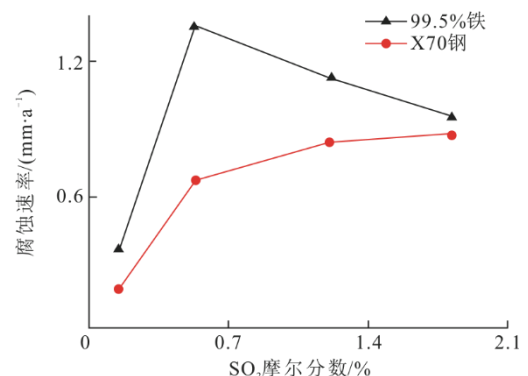


图 3 不同 SO₂ 摩尔分数对 X70 钢和铁的腐蚀速率影响^[57]
Fig.3 Effect of SO₂ mole fraction on corrosion rate of X70 steel and iron^[57]

H₂S 会影响水在金属表面的吸附, 从而加速金属材料的一般和局部腐蚀。Wei 等人^[58]添加了

50 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的 H_2S 杂质, 导致 X65 碳钢的一般腐蚀速率从 0.17 mm/a 增加到 0.24 mm/a, 局部腐蚀速率从 0.29 增加到 0.48 mm/a。Choi 等人^[59]添加 200 cm^3/m^3 的 H_2S , 使 X65 腐蚀速率从不到 0.01 mm/a 增加到 0.41 mm/a。Sun 等人^[60]添加 1 000 cm^3/m^3 的 H_2S , 导致 X65 腐蚀速率从 0.015 mm/a 增加到 0.127 mm/a。

NO_2 是侵蚀性最强的气体杂质之一, 也会加剧金属材料的一般和局部腐蚀, 但相较其他杂质影响程度较低。Hua 等人^[61]分别添加 50、100 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的 NO_2 , 导致碳钢一般腐蚀速率从 0.10 mm/a 增加到 0.17、0.23 mm/a, 局部腐蚀速率均从 0.90 mm/a 增加到 2.50 mm/a。Sun 等人^[62]加入 1 000 cm^3/m^3 的 NO_2 , 导致 X65 的腐蚀速率增加到 0.45 mm/a。

4.2.3 氧气杂质

O_2 杂质对 S- CO_2 环境中的金属材料影响较为复杂, 随 O_2 含量不同而发生变化。现有研究表明, O_2 杂质一般会加快金属局部腐蚀速率, 但对一般腐蚀速率的影响仍存在争议。

部分学者针对低温低压条件下的碳钢展开研究。Choi 等人^[56]发现碳钢的腐蚀速率并不随 O_2 摩尔分数增加而增加, 而是在 4% 时达到最大。Hua 等人^[63]探究了体积分数在 0.1% 以内的 O_2 对 X65 碳钢和 5%Cr 合金钢的腐蚀速率影响, 发现一般腐蚀速率随 O_2 体积分数增加而下降, 但局部腐蚀速率却随之增大, 并且比前者高一个数量级以上。Sun 等人^[55]发现质量分数为 0.1% 和 1.0% 的 O_2 杂质对腐蚀速率的影响几乎无差别。

部分学者针对 S- CO_2 发电机组候选材料展开研究。Mahaffey 等人^[64]发现不同摩尔分数的 O_2 对镍基合金的腐蚀速率影响具有显著差异, 相较于 0.001% 的 O_2 , 0.010% 的 O_2 对于腐蚀速率的增加并不明显, 在一定条件下还可能减轻腐蚀(图 4); 他们在后续工作中通过将 CO 与 O_2 杂质对比, 进一步证实了 O_2 的防腐作用^[65]。Bouhieda 等人^[65]在铁素体-马氏体钢 VM12 表面上发现, 1 cm^3/m^3 的 O_2 会先于 CO_2 形成富铬氧化层从而防止进一步腐蚀, 当增加到 10 cm^3/m^3 时会导致铬和铁同时氧化, 促进双向氧化物快速增长。Meier 等人^[48]在 Ar-50% CO_2 中添加 1%~3% 体积分数的 O_2 后发现了类似现象, 认为 O_2 体积分数增加会减少碳化物的生成, 从而增强了铬向表面的扩散, 形成更具保护性的氧化物。

综合来看, O_2 杂质虽然可能加快金属腐蚀速

率, 但在某些情况下也可能减轻腐蚀, 因而具有防腐价值。此外, NETL 报告中指出, 加大对 O_2 含量的限制对于最终成本几乎没有影响^[19]。因此, 对于 O_2 杂质含量的限制, 需要进一步明确其对腐蚀速率的影响, 充分利用其防腐价值。

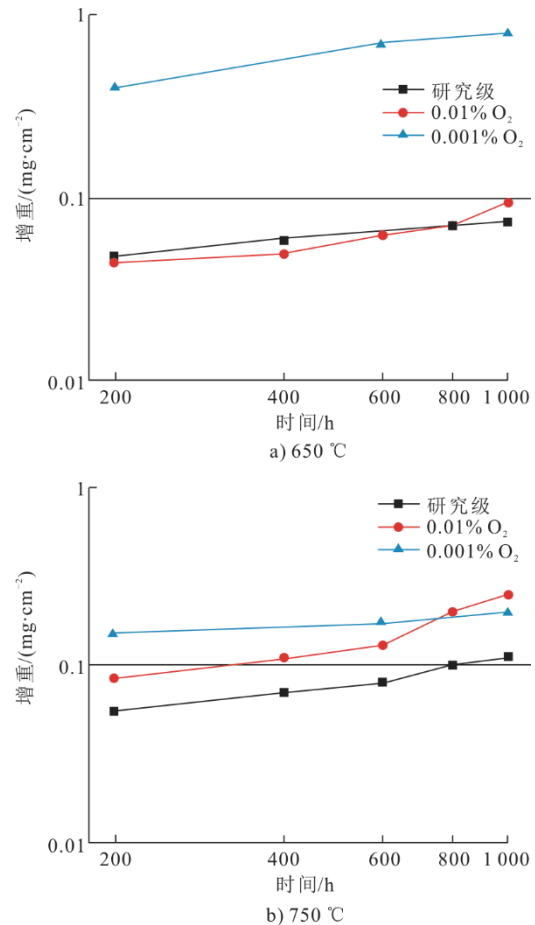


图 4 650 °C 和 750 °C 条件下不同摩尔分数 O_2 对 Haynes230 合金的腐蚀速率影响^[64]

Fig.4 Effects of O_2 mole fraction on corrosion rate of Haynes230 alloy at 650 °C and 750 °C^[64]

4.2.4 混合杂质

S- CO_2 工质中的杂质一般同时存在, 因此有必要了解混合杂质对金属材料性能的影响。现有研究多集中于 H_2O 、 O_2 、 SO_2 、 H_2S 、 NO_2 等杂质之间的混合, 实验条件一般为低温低压(50 °C、10 MPa 左右)。结果表明, 相比于单一杂质, 多种杂质共存时的腐蚀机理更加复杂, 杂质种类越多, 对金属腐蚀速率的增加越显著, 甚至引发灾难性的腐蚀。

H_2O 会为 SO_2 、 H_2S 、 NO_2 等多种杂质创造腐蚀环境, 是混合杂质中最重要的杂质之一。Choi 等人^[56]指出, 1 mg/L 的水蒸气即可促成 SO_2 的加速腐蚀作用。 SO_2 和 O_2 共存时会产生额外的阴极、氧化

反应,使腐蚀速率明显高于两者单独存在时,且通常比无杂质时的腐蚀速率高一个数量级以上,对局部腐蚀速率的影响更加明显^[54-55,60]。NO₂ 与 H₂S、SO₂、O₂ 等分别组合时的一般腐蚀速率较 NO₂ 单独存在时变化不大,但他们同时存在时会使一般腐蚀速率明显上升,达到原来的 2 倍以上,相较而言局部腐蚀速率的变化较小^[62]。H₂S 与 O₂、SO₂ 分别共存时均会生成 S、H₂O 等物质,从而加速腐蚀,但前者相对其他混合杂质程度较小^[60],而三者同时存在时会导致腐蚀速率达到最大,比无杂质存在时高 2 个数量级^[60]。Dugstad 等人^[67]按照表 2 中部分机构给出的建议进行实验,在 H₂O、O₂、SO₂、NO₂、H₂S 等杂质共存的条件下发现了单质硫、硫酸及硝酸,这些严重影响了碳管道的安全运行。

4.3 杂质对安全性影响

杂质的存在还可能在安全性方面产生影响,如在管道运行压力过高需要释放高压、工质取样分析、设备排空等可能泄漏工质的过程中,暴露于含杂质的 S-CO₂ 环境下会对人体健康产生一定影响。S-CO₂ 工质中可能含有的有毒杂质主要为 H₂S、CO、NO₂ 等,为对其含量做出限制,需要参考不同机构针对以上几种杂质制定的安全临界体积分数(表 5),保证工作人员暴露于含杂质的 S-CO₂ 环境中不会受到健康的威胁。从表 5 可以看出,不同机构针对 H₂S、CO、NO₂ 等有毒杂质安全临界体积分数的规定具有较大差异,但都按照 CO、H₂S、NO₂ 的顺序依次递减,对于 NO₂ 杂质往往做出最严格的限制。

表 5 不同机构规定的 H₂S、CO、NO₂ 等有毒杂质的安全临界体积分数

Tab.5 Safety critical volume fraction of H₂S, CO and NO₂ specified by different agencies

机构	有毒杂质		
	H ₂ S	CO	NO ₂
中国国家卫健委 ^[68]	7	18	4
美国国家职业安全卫生研究所 ^[69]	10	35	1
美国职业安全与健康管理局 ^[69]	20	50	5
美国政府工业卫生专家协会 ^[70]	5	25	0.2
德国科学基金会 ^[70]	5	30	0.5
日本职业健康协会 ^[71]	5	50	
澳大利亚 ^[72]	10		

注:①表中数据的单位均为体积分数($\times 10^{-6}$);②由于各机构使用单位不同,表中数据按以下比例换算:1 cm³/m³=1.4 mg/m³ (H₂S)、1 cm³/m³=1.15 mg/m³ (CO)、1 cm³/m³=1.88 mg/m³ (NO₂);③我国卫健委对 CO 体积分数的规定分为高原和非高原等情况,这里取平均值。

总体来看,我国卫健委规定的安全临界体积分数处于中间值。对处于发展初期的 S-CO₂ 循环发电

技术而言,建议优先参照我国的相关规定,尽量做出较严格的限制。

5 总结与展望

本文分析了 S-CO₂ 工质品质规范化所需考虑的问题并总结了相关研究成果,总结如下:

1) 不同来源 CO₂ 中的杂质种类具有较大差异,在制定规范时应考虑工质来源问题,对某些特有杂质进行规定。

2) 国内外尚没有形成 S-CO₂ 工质品质规范,其他工业领域有充足的成熟经验可以参考,如 CCUS 领域针对运行过程中 CO₂ 提出的品质要求、工业上提供的高纯度 CO₂ 对杂质的规定等。

3) 在工质品质规范化工作中,需考虑杂质对循环效率、材料性能及安全性的影响,现有研究成果尚不足以成为规范化的依据。其中循环效率方面的研究较少,仅涉及部分气体杂质,缺乏对其他杂质种类和含量的研究;材料性能方面的研究较充分,但多数研究的实验条件距离 S-CO₂ 发电机组较远,部分杂质对腐蚀速率的影响仍存在争议(如 O₂);不同国家针对有毒杂质规定的安全临界浓度值具有一定差异。

为了推进 S-CO₂ 工质品质规范化,建议后续工作从以下方面展开:

1) 杂质种类的确定是 S-CO₂ 工质品质规范的基础问题和首要工作,应结合我国工业 CO₂ 产品的不同生产工艺,进一步明确不同来源 CO₂ 中的对应杂质与含量。

2) 在工质规范化早期,相关研究工作应以 CCUS 领域、工业 CO₂ 产品中涉及的杂质种类为主。

3) 从 S-CO₂ 中杂质对循环效率及材料性能 2 方面的影响展开研究,找出循环效率及材料性能随杂质含量变化的拐点或临界点,作为品质规范化的依据。

4) 对于循环效率的研究,应以 H₂、O₂、N₂ 等不凝性气体杂质为主,但也要考虑其他可能对循环效率产生影响的杂质。

5) 对于材料性能的研究,应从作用机制出发,在现有研究的基础上扩大条件范围,包括杂质种类、含量、金属材料、温度、压力等条件,着重加强对 H₂O、O₂ 等杂质的研究。

6) 在杂质单独存在的研究基础上,应加强对杂质共存时的协同效应研究,这样才能更贴合发电机组运行时的工作条件。

7) 对于杂质安全性的研究, 主要是出于职业安全健康的考虑, 应以我国相关标准规定为主。

[参考文献]

- [1] 姜超, 董鹤鸣, 谢敏, 等. 超临界二氧化碳传热恶化现象研究进展[J]. 热力发电, 2021, 50(10): 1-13.
JIANG Chao, DONG Heming, XIE Min, et al. Research progress on heat transfer deterioration of supercritical carbon dioxide[J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(10): 1-13.
- [2] DOSTAL V, HEJZLAR P, DRISCOLL M. The supercritical carbon dioxide power cycle: comparison to other advanced power cycles[J]. Nuclear Technology, 2006, 154(3): 283-301.
- [3] 徐进良, 刘超, 孙恩慧, 等. 超临界二氧化碳动力循环研究进展及展望[J]. 热力发电, 2020, 49(10): 1-10.
XU Jinliang, LIU Chao, SUN Enhui, et al. Review and perspective of supercritical carbon dioxide power cycles[J]. Thermal Power Generation, 2020, 49(10): 1-10.
- [4] CONBOY T, WRIGHT S, PASCH J, et al. Performance characteristics of an operating supercritical CO₂ Brayton cycle[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines & Power, 2012, 134(11): 111703-1-111703-12.
- [5] MOORE J, CICH S, DAY-TOWLER M, et al. Development and testing of a 10 MWe supercritical CO₂ turbine in a 1 MWe flow loop[C]. ASME Turbo Expo 2020: Turbomachinery Technical Conference and Exposition. 2020: 1.
- [6] 中国科学院工程热物理研究所. 我国首座大型超临界二氧化碳压缩机实验平台建成投运[EB/OL]. (2018-09-29) [2021-06-09]. http://www.iet.cas.cn/xwdt/kydt/201809/t20180929_5110325.html.
Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences. China's first large-scale supercritical carbon dioxide compressor experimental platform was built and put into operation[EB/OL]. (2018-09-29) [2021-06-09]. http://www.iet.cas.cn/xwdt/kydt/201809/t20180929_5110325.html.
- [7] 中国科学院工程热物理研究所. 全温全压超临界二氧化碳换热器综合试验平台建设完成[EB/OL]. (2018-11-19) [2021-06-09]. http://www.iet.cas.cn/xwdt/kydt/201811/t20181119_5186305.html.
Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences. Construction of a comprehensive test platform for full-temperature and full-pressure supercritical carbon dioxide heat exchanger was completed[EB/OL]. (2018-11-19) [2021-06-09]. http://www.iet.cas.cn/xwdt/kydt/201811/t20181119_5186305.html.
- [8] ZHU B, XU J, WU X, et al. Supercritical "boiling" number, a new parameter to distinguish two regimes of carbon dioxide heat transfer in tubes[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2019, 136: 254-266.
- [9] LI H, ZHANG Y, YAO M, et al. Design assessment of a 5 MW fossil-fired supercritical CO₂ power cycle pilot loop[J]. Energy, 2019, 174: 792-804.
- [10] International Standard Organization. Carbon dioxide capture, transportation, and geological storage-cross cutting issues-CO₂ stream composition: ISO/TR 27921—2020[S]. Switzerland: Technical Committee ISO/TC 265, 2020: 1.
- [11] Compressed Gas Association. Commodity specification for carbon dioxide: CGA G-6.2—2011[S]. 14501 George Carter Way, Suite 103, Chantilly, VA 2015: Compressed Gas Association, Inc, 2011: 4.
- [12] DUSCHEK W, KLEINRAHM R, WAGNER W. Measurement and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of carbon dioxide II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and the vapour pressure along the entire coexistence curve[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1990, 22(9): 827-840.
- [13] SPAN R, WAGNER W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple - point temperature to 1 100 K at pressures up to 800 MPa[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1996, 25(6): 1509-1596.
- [14] YANG F, LIU Q, DUAN Y, et al. Crossover multiparameter equation of state: General procedure and demonstration with carbon dioxide[J]. Fluid Phase Equilibria, 2019, 494: 161-171.
- [15] VARZANDEH F, STENBY E H, YAN W. Comparison of GERG-2008 and simpler EoS models in calculation of phase equilibrium and physical properties of natural gas related systems[J]. Fluid Phase Equilibria, 2017, 434: 21-43.
- [16] PELETIRI S P, MUJTABA I M, RAHMANIAN N. Process simulation of impurity impacts on CO₂ fluids flowing in pipelines[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 240: 118145.
- [17] DE VISSER E, HENDRIKS C, BARRIO M, et al. Dynamic CO₂ quality recommendations[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2(4): 478-484.
- [18] Final Activity Report. Towards hydrogen and electricity production with carbon dioxide capture and storage[R]. DYNAMIS, Project No.019672, 2009: D1.1.A-D1.1.F.
- [19] Quality Guidelines for Energy System Studies, "CO₂ impurity design parameters": DOE/NETL-341/011212 [S]. Morgantown, Pittsburgh, Albany: National Energy Technology Laboratory, 2013: 13.
- [20] HARKIN T, FILBY I, SICK H, et al. Development of a CO₂ specification for a CCS hub network[J]. Energy Procedia, 2017, 114: 6708-6720.
- [21] FORBES S M, VERMA P, CURRY T E, et al. CCS guidelines, guidelines for carbon dioxide capture, transport, and storage[R]. Washington D C: World Resources Institute, 2008: 1.
- [22] 中华人民共和国工业和信息化部. 二氧化碳输送管道工程设计标准: SH/T 3202—2018[S]. 北京: 中国石化出版社, 2018: 2.
Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Carbon dioxide transmission pipeline engineering design standard: SH/T 3202 — 2018[S]. Beijing: China Petrochemical Press, 2018: 2.
- [23] Semiconductor Equipment and Materials International. Specification for carbon dioxide, CO₂, electronic grade in cylinders: SEMI C3.57-0600[S]. 805 East Middlefield Road, Mountain View, CA 94043: European Regional Standards Committee, 2000: 1.
- [24] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局中国国家标准化管理委员会. 高纯二氧化碳: GB/T 23938—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009: 1.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. High purity carbon dioxide: GB/T 23938—2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009: 1.

- [25] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局中国国家标准化管理委员会. 工业液体二氧化碳: GB/T 6052—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011: 1.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Industrial liquid carbon dioxide: GB/T 6052—2011[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011: 1.
- [26] 徐美楠, 张立群, 沈建冲. 超高纯(电子级)二氧化碳制备方法及技术展望核心技术[EB/OL]. (2019-12-19) [2021-06-09]. <http://www.kuaikai.com/hxjs/show/id/94.html>.
XU Meinan, ZHANG Liqun, SHEN Jianchong. Ultra high purity (electronic) carbon dioxide preparation methods and technology outlook on core technology [EB/OL]. (2019-12-19) [2021-06-09]. <http://www.kuaikai.com/hxjs/show/id/94.html>.
- [27] 中国石油和化学工业联合会. 高纯二氧化碳(工作组讨论稿)[EB/OL]. (2019-09-23) [2021-06-09]. <https://www.doc88.com/p-7894724511201.html?r=1>.
China Petroleum and Chemical Industry Federation. [EB/OL]. (2019-09-23) [2021-06-09]. <https://www.doc88.com/p-7894724511201.html?r=1>.
- [28] LUDINGTON A. Tools for supercritical carbon dioxide cycle analysis and the cycle's applicability to sodium fast reactors[D]. Boston: Department of Nuclear Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 2009: 1.
- [29] 梁志远, 桂雍, 赵钦新. 超临界二氧化碳动力系统耐热材料高温腐蚀研究进展[J]. 装备环境工程, 2020, 17(7): 88-93.
LIANG Zhiyuan, GUI Yong, ZHAO Qinxin. Research progress on high-temperature corrosion of heat-resistant materials in supercritical carbon dioxide power system[J]. Equipment Environmental Engineering, 2020, 17(7): 88-93.
- [30] 肖博, 朱忠亮, 李瑞涛, 等. 超临界二氧化碳工质发电系统候选材料高温腐蚀研究现状与进展[J]. 热力发电, 2020, 49(10): 30-37.
XIAO Bo, ZHU Zhongliang, LI Ruitao, et al. Research status of high temperature corrosion of candidate materials for power generation system using supercritical carbon dioxide as working fluid[J]. Thermal Power Generation, 2020, 49(10): 30-37.
- [31] 赵新宝, 鲁金涛, 袁勇, 等. 超临界二氧化碳布雷顿循环在发电机组中的应用和关键热端部件选材分析[J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(1): 154-162.
ZHAO Xinbao, LU Jintao, YUAN Yong, et al. Analysis of supercritical carbon dioxide Brayton cycle and candidate materials of key hot components for power plants[J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(1): 154-162.
- [32] ROUILLARD F, CHARTON F, MOINE G. Corrosion behavior of different metallic materials in supercritical carbon dioxide at 550 °C and 250 bars[J]. Corrosion, 2011, 67(9): 095001-095001-7.
- [33] TAN L, ANDERSON M, TAYLOR D, et al. Corrosion of austenitic and ferritic-martensitic steels exposed to supercritical carbon dioxide[J]. Corrosion Science, 2011, 53(10): 3273-3280.
- [34] CAO G, FIROUZDOR V, SRIDHARAN K, et al. Corrosion of austenitic alloys in high temperature supercritical carbon dioxide[J]. Corrosion Science, 2012, 60: 246-255.
- [35] ROUILLARD F, MOINE G, TABARANT M, et al. Corrosion of 9Cr Steel in CO₂ at intermediate temperature II: Mechanism of carburization[J]. Oxidation of Metals, 2012, 77(1/2): 57-70.
- [36] 梁志远, 桂雍, 赵钦新. 超临界二氧化碳条件下3种典型耐热钢腐蚀特性实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2019, 53(7): 23-29.
LIANG Zhiyuan, GUI Yong, ZHAO Qinxin. Experimental study on corrosion characteristics of three typical heat-resistant steels under supercritical carbon dioxide conditions[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2019, 53(7): 23-29.
- [37] PINT B A, LEHMUSTO J, LANCE M J, et al. Effect of pressure and impurities on oxidation in supercritical CO₂[J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(8): 1400-1409.
- [38] 桂雍, 梁志远, 郭亭山, 等. 超临界二氧化碳环境中耐热材料的腐蚀行为研究[J]. 动力工程学报, 2021, 41(7): 602-608.
GUI Yong, LIANG Zhiyuan, GUO Tingshan, et al. Study on corrosion behavior of heat resistant materials in supercritical carbon dioxide environment[J]. Journal of Power Engineering, 2021, 41(7): 602-608.
- [39] HOLCLMB G R, CARNEY C, DOĞAN Ö N. Oxidation of alloys for energy applications in supercritical CO₂ and H₂O[J]. Corrosion Science, 2016, 109: 22-35.
- [40] MAHAFFEY J, KALRA A, ANDERSON M, et al. Materials corrosion in high temperature supercritical carbon dioxide[C]. The 4th International Symposium-Supercritical CO₂ Power Cycles, Pittsburgh, Pennsylvania, 2014: 1.
- [41] GLEZAKOU V A, DANG L X, MCGRIL B P. Spontaneous activation of CO₂ and possible corrosion pathways on the low-index iron surface Fe(100)[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 113(9): 3691-3696.
- [42] SEIERSTEN M, KONGSHAUG K O. Materials selection for capture, compression, transport and injection of CO₂[J]. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations, 2005, 2: 937-953.
- [43] NESIC S, LEE K. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films-Part 3: film growth model[J]. Corrosion, 2003, 59(7): 616-628.
- [44] HUA Y, BARKER R, NEVILLE A. The influence of SO₂ on the tolerable water content to avoid pipeline corrosion during the transportation of supercritical CO₂[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 37: 412-423.
- [45] SASS B, MONZYK B, RICCI S, et al. Impact of SO_x and NO_x in flue gas on CO₂ separation, compression, and pipeline transmission[M]. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations - Results from the CO₂ Capture Project, 2005: 1.
- [46] ZHANG Y, GAO K, SCHMITT G. Water effect on steel under supercritical CO₂ condition[C]. NACE- International Corrosion Conference Series, Houston, Texas, 2011: 1.
- [47] THODLA R, FRANCOIS A, SRIDHAR N. Materials performance in supercritical CO₂ environments[C]. Corrosion, Atlanta, Georgia, 2009: 1.
- [48] MEIER G H, JUNG K, NAN M, et al. Effect of alloy composition and exposure conditions on the selective oxidation behavior of ferritic Fe-Cr and Fe-Cr-X alloys[J]. Oxidation of Metals, 2010, 74(5/6): 319-340.
- [49] 蒋春跃, 吴建峰, 孙志娟, 等. 水在超临界二氧化碳中的溶解度[J]. 化学工程, 2014, 42(7): 42-47.

- JIANG Chunyue, WU Jianfeng, SUN Zhijuan, et al. Solubility of water in supercritical carbon dioxide[J]. Chemical Engineering, 2014, 42(7): 42-47.
- [50] SABIRZYANOV A N, IL'IN A P, AKHUNOV A R, et al. Solubility of water in supercritical carbon dioxide[J]. High Temperature, 2002, 40(2): 203-206.
- [51] DOHRN R, BÜNZ A, DEVLIEGHIERE F, et al. Experimental measurements of phase equilibria for ternary and quaternary systems of glucose, water, CO and ethanol with a novel apparatus[J]. Fluid Phase Equilibria, 1993, 83: 149-158.
- [52] SAKO T, SUGETA T, NAKAZAWA N, et al. Phase equilibrium study of extraction and concentration of furfural produced in reactor using supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2006, 24(4): 449-455.
- [53] SPYCHER N, PRUESS K, ENNIS-KING J. CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100 °C and up to 600 bar[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(16): 3015-3031.
- [54] HUA Y, JONNALAGADDA R, ZHANG L, et al. Assessment of general and localized corrosion behavior of X65 and 13Cr steels in water-saturated supercritical CO₂ environments with SO₂/O₂[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 64: 126-136.
- [55] SUN J, SUN C, WANG Y. Effects of O₂ and SO₂ on water chemistry characteristics and corrosion behavior of X70 pipeline steel in supercritical CO₂ transport system[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(6): 2365-2375.
- [56] CHOI Y S, NESIC S, YOUNG D. Effect of impurities on the corrosion behavior of CO₂ transmission pipeline steel in supercritical CO₂-water environments[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(23): 9233-9238.
- [57] XIANG Y, WANG Z, XU C, et al. Impact of SO₂ concentration on the corrosion rate of X70 steel and iron in water-saturated supercritical CO₂ mixed with SO₂[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2011, 58(2): 286-294.
- [58] WEI L, PANG X, GAO K. Effect of small amount of H₂S on the corrosion behavior of carbon steel in the dynamic supercritical CO₂ environments[J]. Corrosion Science, 2016, 103: 132-144.
- [59] CHOI Y S, HASSANI S, VU N, et al. Effect of H₂S on the corrosion behavior of pipeline steels in supercritical and liquid CO₂ environments[J]. Corrosion, 2016, 72(8): 999-1009.
- [60] SUN C, SUN J, WANG Y, et al. Synergistic effect of O₂, H₂S and SO₂ impurities on the corrosion behavior of X65 steel in water-saturated supercritical CO₂ system[J]. Corrosion Science, 2016, 107: 193-203.
- [61] HUA Y, BARKER R, NEVILLE A. Corrosion behaviour of X65 steels in water-containing supercritical CO₂ environments with NO₂/O₂[C]. NACE Corrosion 2018 Conference and Expo, 2018: 1.
- [62] SUN C, SUN J, WANG Y, et al. Effect of impurity interaction on the corrosion film characteristics and corrosion morphology evolution of X65 steel in water-saturated supercritical CO₂ system[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 65: 117-127.
- [63] HUA Y, BARKER R, NEVILLE A. The effect of O₂ content on the corrosion behaviour of X65 and 5Cr in water-containing supercritical CO₂ environments[J]. Applied Surface Science, 2015, 356: 499-511.
- [64] MAHAFFEY J, ADAM D, BRITTAN A, et al. Corrosion of alloy haynes 230 in high temperature supercritical carbon dioxide with oxygen impurity additions[J]. Oxidation of Metals, 2016, 86(5/6): 567-580.
- [65] MAHAFFEY J, ANTHONY S, DAVID A, et al. Effects of CO and O₂ impurities on supercritical CO₂ corrosion of alloy 625[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2018, 49: 3703-3714.
- [66] BOUHIEDA S, ROUILLARD F, BARNIER V, et al. Selective oxidation of chromium by O₂ impurities in CO₂ during initial stages of oxidation[J]. Oxidation of Metals, 2013, 80(5/6): 493-503.
- [67] DUGSTAD A, HALSEID M, MORLAND B. Testing of CO₂ specifications with respect to corrosion and bulk phase reactions[J]. Energy Procedia, 2014, 63: 2547-2556.
- [68] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. 工作场所有害因素职业接触限值第 1 部分: 化学有害因素: GBZ 2.1—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019: 10-25. National Health Commission of the People's Republic of China. Hazardous factors in the workplace occupational exposure limits Part 1: Chemical hazardous factors: GBZ 2.1—2019[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019: 10-25.
- [69] National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH pocket guide to chemical hazards: No.2005-149[S]. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, 2007: 54-228.
- [70] American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Guide to occupational exposure values[M]. 3640 Park 42 Drive, Cincinnati, Ohio 45241, ACGIH, 2021: 37-157.
- [71] The Japan Society for Occupational Health. Recommendation of occupational exposure limits (2020–2021)[J]. Environmental and Occupational Health Practice, 2020, 3(1): 30.
- [72] Council of Standards Australia. Pipelines: gas and liquid petroleum part 1: design and construction[M]. GPO Box 476, Sydney, NSW 2001, Australia: SAI Global Limited, 2012: 315.

(责任编辑 刘永强)