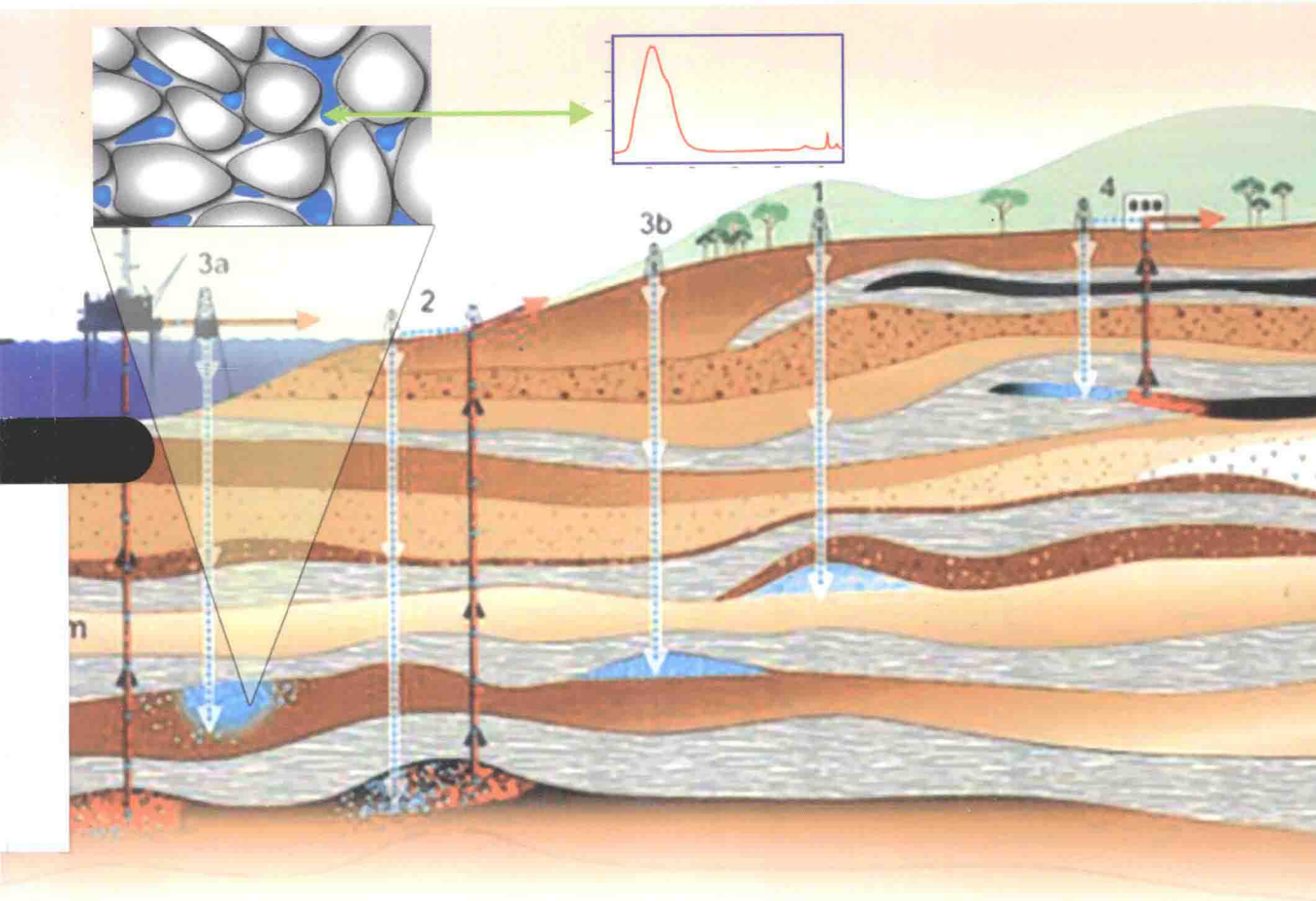


国家自然科学基金项目（41102154）资助

# 地质封存温压条件下 CO<sub>2</sub>溶解、扩散及水岩反应 实验研究

郭会荣 陈颖 赵锐锐 著

Experimental Simulation on the Dissolution, Diffusion, and Reaction of CO<sub>2</sub> Sequestered into Saline Aquifer



中国地质大学出版社  
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

国家自然科学基金项目(41102154)资助

# 地质封存温压条件下 CO<sub>2</sub> 溶解、 扩散及水岩反应实验研究

Experimental Simulation on the Dissolution, Diffusion, and  
Reaction of CO<sub>2</sub> Sequestered into Saline Aquifer

郭会荣 陈颖 赵锐锐 著



中国地质大学出版社

ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

## 内容简介

将 CO<sub>2</sub> 注入地下进行地质埋存被认为是现实条件下延缓其向大气排放而减缓温室效应的一个重要途径。CO<sub>2</sub> 地质埋存主要包括注入废弃的油气田和煤层、促进油气与煤层气的开采、注入海底及陆地深部咸水层进行储存等方式。把 CO<sub>2</sub> 注入海底及深部咸水层则能够获得较大的埋存容量,是今后处置 CO<sub>2</sub> 的最有潜力且比较安全的储存方式。

本书介绍了 CO<sub>2</sub> 地质封存的背景和概况,着重开展了地质封存温压条件下 CO<sub>2</sub> 在纯水及不同浓度盐水中的溶解、扩散及水岩反应的实验研究。用激光拉曼光谱原位观测技术,高压原位观测了不同条件下 CO<sub>2</sub> 的溶解扩散及水岩反应过程,获取了广阔温压条件下 CO<sub>2</sub> 在不同水溶液中的溶解度和扩散系数,总结了地质封存温压条件下 CO<sub>2</sub> 溶解、扩散及水岩反应规律。并基于实验数据建立了相比前人更为精准的模型来计算 CO<sub>2</sub> 溶解度和扩散系数。

本书通过大量第一手的实验观测,获取了地质封存温压条件下的 CO<sub>2</sub> 溶解度、扩散系数等重要的参数,为 CO<sub>2</sub> 地质存储量的评估及相关的数值模拟提供了参数。对 CO<sub>2</sub> 地质封存、促进油气开采等生产科研具有重要的参考价值。

本书可供水文地质、环境科学、石油勘探等领域的科技工作者使用,也可为拉曼仪器的使用者及研发者提供参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

地质封存温压条件下 CO<sub>2</sub> 溶解、扩散及水岩反应实验研究/郭会荣,陈颖,赵锐锐著.—武汉:中国地质大学出版社,2014.12  
ISBN 978-7-5625-3152-4

I. ①地…

II. ①郭…②陈…③赵…

III. ①二氧化碳-溶解-研究②二氧化碳-气体扩散-研究③二氧化碳-水岩作用-实验-研究

IV. ①X701.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 311199 号

地质封存温压条件下 CO <sub>2</sub> 溶解、扩散及水岩反应实验研究		郭会荣 陈颖 赵锐锐 著
责任编辑:舒立霞	选题策划:毕克成	责任校对:张咏梅
出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路 388 号)		邮政编码:430074
电 话:(027)67883511	传真:67883580	E-mail:cbb@cug.edu.cn
经 销:全国新华书店	http://www.cugp.cug.edu.cn	
开本:787 毫米×1 092 毫米 1/16	字数:208 千字	印张:8.125
版次:2014 年 12 月第 1 版	印次:2014 年 12 月第 1 次印刷	
印刷:武汉市籍缘印刷厂	印数:1—1 000 册	
ISBN 978-7-5625-3152-4		定价:58.00 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

# 前言

化石燃料燃烧产生的  $\text{CO}_2$  导致的温室效应已严重地威胁着人类赖以生存的地球环境,目前提出的 3 种主要处置  $\text{CO}_2$  的方式中, $\text{CO}_2$  地下埋存技术相对成熟,其中注入深部咸水层和海底沉积物中则能够获得最大的埋存容量,是今后处置  $\text{CO}_2$  的主要途径之一。我国是  $\text{CO}_2$  排放大国,注入  $\text{CO}_2$  促进油气开采已经取得进展,松辽盆地、渤海湾盆地、四川盆地等具有很大的  $\text{CO}_2$  埋存潜力,把  $\text{CO}_2$  注入咸水层是我们处置电厂  $\text{CO}_2$  的一个重要而有效的途径。前人在咸水含水层储存潜力评价、场地适宜性评价、数值模拟  $\text{CO}_2$  注入咸水层后的时空分布、室内实验模拟矿物溶解反应等方面开展了大量的研究工作。基础研究方面,需加强  $\text{CO}_2$  注入后溶解、流动、反应过程与传热过程、化学作用、机械作用等过程的耦合机制的综合分析,加强对地质封存温压条件下  $\text{CO}_2$  参与的一些重要过程和参数进行定量观测研究,从而更深入地理解  $\text{CO}_2$  注入地下咸水层后的流动反应过程,提高  $\text{CO}_2$  地质封存有关数值模拟计算分析和预测的精度,有效指导  $\text{CO}_2$  地下埋存相关工作。

本书是研究组近 5 年来  $\text{CO}_2$  地质封存研究的阶段成果,主要介绍了  $\text{CO}_2$  注入后在咸水中的溶解、扩散、反应等实验研究工作。用激光拉曼光谱原位定量观测技术,高压原位观测了不同条件下的  $\text{CO}_2$  溶解扩散及水岩反应过程,准确测定了广阔温压条件下  $\text{CO}_2$  在不同水溶液中的溶解度和扩散系数,总结了地质封存温压条件下  $\text{CO}_2$  溶解、扩散及水岩反应规律,为  $\text{CO}_2$  地质埋存过程模拟及储量评估提供准确参数和过程信息,为注入  $\text{CO}_2$  促进油气开采等生产提供一些参考信息。

把  $\text{CO}_2$  注入咸水层,是一个  $\text{CO}_2$  驱替孔隙中咸水的动态多相流动过程,沉积层介质的孔渗性、孔隙中流体的组成性质以及  $\text{CO}_2$  注入速率的不同,在毛细力、重力、黏滞力协同影响下会出现不同的多相流动体制和反应态势。有关  $\text{CO}_2$  在孔隙空间的多相流动反应过程,我们尚在努力探索和仔细研究之中,虽然取得了一些

初步的认识,限于各种原因,未能在本书中论述。

全书共分6章,前言及第二章由郭会荣执笔,第五章由郭会荣、白冰执笔,第六章由郭会荣、叶坤执笔,第一章由赵锐锐、郭会荣执笔,第三章由陈颖执笔,第四章由李兰兰、郭会荣执笔,全书由吕万军审阅后,由郭会荣统稿。

基础研究是一个需要长期坚持且艰苦的过程,实验研究更需细心严谨地投入大量的时间和精力。借此机会,谨向参与过本次研究的人员表示感谢。吕万军教授参与了拉曼标定和扩散系数测定等研究,胡庆成博士、耿澜涛博士参加了气体溶解度模型计算的研究,叶坤、卢波、蔺林林、黄忆琦、周倩等硕士生以及白冰、范翼帆、廖雨等本科生完成了大量的实验观测和数据分析工作。研究中还得到了美国地质调查局I-Ming Chou 和 Robert C Burruss 两位博士的指导和帮助,在此一并表示感谢。

限于笔者的研究水平和研究经历,书中难免存在不妥和错误之处,恳请读者批评指正。

郭会荣

hrguo@cug.edu.cn

2014年11月

# 目 录

第一章 CO <sub>2</sub> 地质封存基础理论 .....	(1)
第一节 CO <sub>2</sub> 地质封存的概念及意义 .....	(1)
一、海洋封存 .....	(1)
二、废弃的油气藏封存 .....	(2)
三、不可开采的煤层储存 .....	(3)
四、深部咸水层储存 .....	(3)
五、几种储存方式的比较 .....	(4)
第二节 CO <sub>2</sub> 的性质与地下封存机制 .....	(4)
一、CO <sub>2</sub> 的物理状态 .....	(4)
二、超临界 CO <sub>2</sub> 的性质 .....	(5)
三、CO <sub>2</sub> 的化学性质 .....	(7)
四、CO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O 互溶性质 .....	(8)
五、CO <sub>2</sub> 咸水层封存的捕获机制 .....	(9)
第三节 CO <sub>2</sub> 咸水层封存研究进展 .....	(12)
一、国外研究现状 .....	(12)
二、国内研究现状 .....	(14)
三、发展趋势及下一步研究重点 .....	(15)
参考文献 .....	(16)
第二章 CO <sub>2</sub> -水-岩相互作用高压原位观测系统 .....	(21)
第一节 高压原位观测系统的构成 .....	(21)
一、高压系统 .....	(21)

二、控温系统	(22)
三、共聚焦显微激光拉曼光谱仪	(22)
第二节 拉曼光谱原理与定量观测技术	(23)
一、激光拉曼光谱技术原理	(23)
二、拉曼光谱定量研究	(23)
第三节 高压拉曼原位定量观测技术的地质应用	(25)
一、高压原位定量分析地质流体的组成和性质	(25)
二、高压原位定量研究地质流体相关的相平衡	(26)
三、高压原位观测流体-矿物相互作用	(26)
四、高压原位观测迁移-反应动力学	(26)
参考文献	(26)
<b>第三章 广阔温压条件下 CO<sub>2</sub> 在水溶液中的溶解度</b>	<b>(28)</b>
第一节 CO <sub>2</sub> 溶解度研究现状	(28)
一、气体溶解度的实验测量方法	(28)
二、CO <sub>2</sub> 在水溶液中的溶解度实验数据	(29)
三、CO <sub>2</sub> 溶解度计算模型研究进展	(32)
第二节 实验方法	(34)
一、拉曼标定实验	(34)
二、溶解度测量	(36)
第三节 结果分析讨论	(37)
一、拉曼定量关系的建立	(37)
二、CO <sub>2</sub> 在水溶液中溶解度	(43)
三、实验数据与前人数据的比较	(44)
四、实验数据与前人模型的对比	(44)
第四节 实例应用——松辽盆地咸水层 CO <sub>2</sub> 埋存潜力评价	(54)
一、深部咸水层 CO <sub>2</sub> 埋存潜力评价方法	(54)
二、松辽盆地咸水层 CO <sub>2</sub> 埋存潜力评价	(54)

参考文献 .....	(56)
<b>第四章 广阔温压条件下 CO<sub>2</sub> 在水溶液中的扩散观测 .....</b>	<b>(59)</b>
<b>第一节 气体在水溶液中的扩散系数研究现状 .....</b>	<b>(59)</b>
一、扩散系数的实验测量方法 .....	(59)
二、扩散系数的实验数据现状 .....	(60)
三、扩散系数计算模型 .....	(61)
<b>第二节 扩散系数的拉曼谱学观测方法 .....</b>	<b>(64)</b>
一、实验仪器及步骤 .....	(64)
二、扩散系数的计算方法 .....	(66)
<b>第三节 广阔温压条件下 CO<sub>2</sub> 在纯水中的扩散 .....</b>	<b>(67)</b>
一、扩散中 CO <sub>2</sub> 浓度在时间与空间上的变化 .....	(67)
二、扩散系数的计算结果及分析 .....	(69)
三、扩散系数的影响因素分析 .....	(70)
<b>第四节 广阔温压条件下 CO<sub>2</sub> 在 NaCl 溶液中的扩散 .....</b>	<b>(74)</b>
一、扩散中 CO <sub>2</sub> 浓度在时间与空间上的变化 .....	(74)
二、扩散系数的结果分析及讨论 .....	(74)
三、扩散系数误差分析 .....	(77)
<b>第五节 CO<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> 混合气体在水溶液中的扩散 .....</b>	<b>(80)</b>
一、研究现状 .....	(80)
二、CO <sub>2</sub> 和 CH <sub>4</sub> 混合气体扩散实验及结果讨论 .....	(81)
<b>第六节 CO<sub>2</sub> 扩散系数的应用 .....</b>	<b>(89)</b>
一、CO <sub>2</sub> 在多孔介质中的有效扩散系数 .....	(89)
二、CO <sub>2</sub> 注入后通过盖层的扩散损失 .....	(90)
参考文献 .....	(93)
<b>第五章 高压水溶液中 CO<sub>2</sub> 的热扩散 .....</b>	<b>(97)</b>
<b>第一节 CO<sub>2</sub> 热扩散现象研究背景及意义 .....</b>	<b>(97)</b>
<b>第二节 热扩散系数 S<sub>T</sub> 的概念与观测原理 .....</b>	<b>(97)</b>



第三节	热扩散实验及计算方法	(99)
一、	前人实验方法	(99)
二、	水平毛细管热扩散观测装置和观测流程	(100)
三、	拉曼测定水的温度	(101)
四、	拉曼测定水中 CO <sub>2</sub> 浓度	(103)
第四节	高压水溶液中 CO <sub>2</sub> 的热扩散	(103)
一、	热扩散及温度梯度下稳态浓度	(103)
二、	热扩散系数及温度梯度下稳态机制	(104)
第五节	热扩散对盖层 CO <sub>2</sub> 扩散量的影响	(106)
	参考文献	(107)
第六章	CO <sub>2</sub> 与硅灰石反应实验研究	(109)
第一节	CO <sub>2</sub> 的矿物封存研究进展	(109)
第二节	拉曼原位观测 CO <sub>2</sub> 与硅灰石的反应	(112)
一、	硅灰石的基本性质	(112)
二、	硅灰石与 CO <sub>2</sub> 的反应机理	(113)
三、	实验方案	(114)
四、	拉曼鉴别硅灰石与碳酸盐	(114)
五、	拉曼监测溶液中 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 离子变化	(115)
六、	拉曼监测封闭体系中 CO <sub>2</sub> 压力	(117)
七、	拉曼原位监测硅灰石碳酸盐化反应过程	(117)
第三节	硅灰石封存 CO <sub>2</sub> 的实验认识	(119)
	参考文献	(121)

# 第一章 CO<sub>2</sub> 地质封存基础理论

## 第一节 CO<sub>2</sub> 地质封存的概念及意义

随着工业化进程和社会经济的发展,化石燃料燃烧所导致的空气污染和温室效应已严重威胁着人类赖以生存的地球环境。CO<sub>2</sub> 是主要的温室气体,占全部温室气体的 60% 以上(IPCC, 2005)。政府间气候变化专门委员会(IPCC)研究报告指出,大气中 CO<sub>2</sub> 的平均体积分数由工业革命前的  $2.78 \times 10^{-2}$  增加到了 1994 年的  $3.56 \times 10^{-2}$ 。正在以每年 1.5% 的速率增加(Gentzis, 2000)。该委员会还指出,预测到 2100 年,全球的平均地表气温将比 1990 年上升 1.4~5.8℃,这将是 20 世纪内增温值的 2~10 倍,也是近 10 000 年来最显著的增温。

为了避免温室效应可能给人类带来的诸如冰川消融、海平面上升、海水酸化等灾害,应控制 CO<sub>2</sub> 气体向大气中的排放量,减少其在大气中过量聚集。1992 年 6 月 4 日,联合国在纽约总部通过了《联合国气候变化框架公约》(以下简称《公约》)。《公约》规定发达国家应采取积极的措施限制温室气体排放,同时规定发展中国家履行《公约》增加的费用由发达国家提供,并采取一切可行的措施促进和保证有关技术转让的进行。2009 年 12 月,在丹麦首都哥本哈根召开的《公约》第 15 次缔约方会议,世界各国更加意识到了 CO<sub>2</sub> 减排的重要性及紧迫性,也都相继作出了 CO<sub>2</sub> 减排的决定。我国作为负责任的大国承诺:到 2020 年单位国内生产总值 CO<sub>2</sub> 排放比 2005 年下降 40%~45%。2014 年 11 月 12 日,中美发表气候变化联合声明,美国计划于 2025 年实现在 2005 年基础上减排 26%~28% 的全经济范围减排目标,并将努力减排 28%。中国计划 2030 年左右 CO<sub>2</sub> 排放达到峰值且将持续减排,并计划到 2030 年非化石能源占一次能源消费比重提高到 20% 左右。

目前降低大气中 CO<sub>2</sub> 浓度的方法主要有(Schrag, 2007):①提高能源利用率,减少能源的消耗总量;②开发新能源和清洁能源,如核能、风能、水能和太阳能等;③CO<sub>2</sub> 的捕集与封存(Carbon Dioxide Capture and Storage, CCS),指将集中排放的 CO<sub>2</sub> 收集起来,运送到指定地点,并封存起来,从而减少 CO<sub>2</sub> 向大气的排放。其中,前两种方案是长期规划,短时间内难以实现。而第三种方案,全球埋存潜力巨大,且具有很高的安全性。CO<sub>2</sub> 封存的主要场所包括:海洋、废弃的油气田、不可采的贫瘠煤层、地下深部咸水层等(图 1-1)。

### 一、海洋封存

海洋具有巨大的容存 CO<sub>2</sub> 的能力,海洋中目前溶解了 40 000Gt 的无机碳。而大气和陆地生物圈碳库存分别为 800Gt 和 2000Gt(Adams, Caldeira, 2008)。目前大气中 80% 的 CO<sub>2</sub> 排放量被海洋所吸收,所以海洋封存 CO<sub>2</sub> 潜力巨大,但自然条件下,海洋吸收 CO<sub>2</sub> 的速度缓慢。为了加快和增大吸收量,可以将 CO<sub>2</sub> 注入到深海中进行储存。目前 CO<sub>2</sub> 深海埋存的方式主要有以下两种:一是通过管线直接将 CO<sub>2</sub> 注入到海水中,如果将 CO<sub>2</sub> 注入到海平面以下 1500m

左右,这个深度为 CO<sub>2</sub> 浮力的临界深度,CO<sub>2</sub> 能被有效地溶解和驱散;如果将 CO<sub>2</sub> 注入到海平面以下 3000m 左右,在这个深度 CO<sub>2</sub> 密度大于海水密度,CO<sub>2</sub> 会自动下沉,在海底形成“CO<sub>2</sub> 湖”。二是通过管线将 CO<sub>2</sub> 注入到海底深部地层中。在海底地层低温高压的特殊环境下,CO<sub>2</sub> 能够形成晶体状水合物,水合物能减少海底地层的孔隙度和渗透性,从而阻止 CO<sub>2</sub> 向地层上部运移,形成自封闭效应(Qanbari et al, 2012; Tohidi et al, 2010; 雷晓等, 2012)。将 CO<sub>2</sub> 注入海底沉积物中储存可以考虑与天然气水合物开采相结合,注入 CO<sub>2</sub> 置换出水合物矿层中的甲烷,可以有效避免开采甲烷水合物过程中可能出现的坍塌、泄漏等工程问题,从而增加海底浅层沉积层的稳定性。

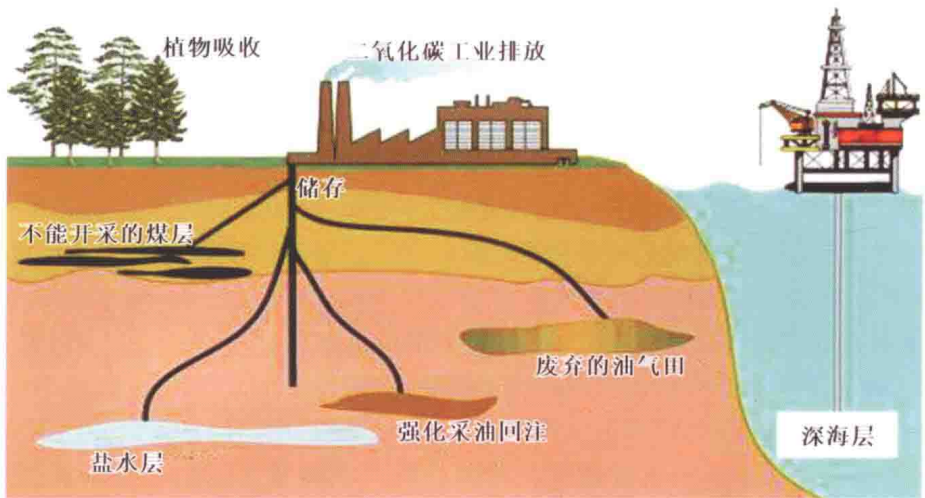


图 1-1 CO<sub>2</sub> 储存方式示意图

(据 <http://www.ccchina.gov.cn/Detail.aspx?newsId=10662&TId=57>)

虽然 CO<sub>2</sub> 深海封存潜力巨大,但尚存在很多问题(Bachu, 2000):一是其技术还不是很成熟,还需要进一步进行理论、模拟和实验研究;二是海洋处置费用昂贵;三是如果将 CO<sub>2</sub> 直接注入到海水中,CO<sub>2</sub> 溶解在海水中会降低海水的 pH 值,从而会对海洋生态系统产生危害;四是随着海水流动,注入到海水中的 CO<sub>2</sub> 有可能慢慢逸出水面,返回到大气中,造成泄漏风险。海水封存 CO<sub>2</sub> 尚处在研究阶段,相比之下,海底地层封存 CO<sub>2</sub> 更加可行。

## 二、废弃的油气藏封存

油气藏储存 CO<sub>2</sub> 有两种方式:一种是直接在油气藏中封存 CO<sub>2</sub>,另一种是在利用 CO<sub>2</sub> 提高原油采收率的过程中实现 CO<sub>2</sub> 地质封存。前者因油气藏本身具有良好的封闭性,可以实现 CO<sub>2</sub> 永久封闭,泄露的风险最小,但无附加价值。后者是把超临界状态的 CO<sub>2</sub> 直接注入到已开采过的储油层中,CO<sub>2</sub> 在高压条件下驱替原油,推动原油向生产井流动,从而提高石油的采收率(Enhanced Oil Recovery, EOR)。其中部分 CO<sub>2</sub> 溶解于未能被开采的原油中或储存于地层孔隙中;部分 CO<sub>2</sub> 随原油、水和天然气从生产井排出,这部分 CO<sub>2</sub> 可以通过分离和压缩由注气井循环注入储油层。注入 CO<sub>2</sub> 提高油气藏采收率的机理为降低原油黏度、改善油水流动比、使原油膨胀、萃取和汽化原油中的轻质烃、混相效应、分子扩散作用、降低界面张力、提高渗

透率、溶解气驱等(谷丽冰等, 2008)。

枯竭的油气田对于 CO<sub>2</sub> 地质储存有着很大的优势: 现有的生产井可作为 CO<sub>2</sub> 注入井或监测井; 油气田中良好封闭性能的储盖层结合已证实了地层的圈闭; 丰富的储层地质资料和图纸, 不需要再进行详细的勘探。很多国家的政府和研究机构开展了相关研究。世界上最大的 CO<sub>2</sub> 驱油工程是于 2000 年在加拿大 Weyburn 油田开展的, 该工程将美国北达科他州一家合成燃料厂捕集到的高纯度 CO<sub>2</sub>, 通过长达 320km 的管道运输到 Weyburn 油田, 随后注入到油田中强化采油(White, 2009)。美国开展了大量的注入 CO<sub>2</sub> 提高采收率的项目, 并取得了很好的经济效益。由美国国家实验室、教育机构、石油公司联合实施的 GEO-SEQ 项目就是其中之一, 其目的是研究出既高效储存 CO<sub>2</sub> 又提高油气藏回采率的方法(Myer et al, 2003)。近些年我国在大庆油田、吉林油田、胜利油田等开展了 CO<sub>2</sub> 驱油的先导性试验(吴秀章, 2013)。因此, 该技术较为成熟, 具备实用化的条件。由于 CO<sub>2</sub> 驱油可以给企业带来经济利益, 而且封存成本较低, 因此 CO<sub>2</sub> 驱油是我国减排 CO<sub>2</sub> 的早期机会(李小春等, 2009)。但由于 CO<sub>2</sub> 驱油储存 CO<sub>2</sub> 的容量有限, 因而其作为减排 CO<sub>2</sub> 的潜力有限。

### 三、不可开采的煤层储存

煤系地层中普遍存在着因技术原因或经济原因而弃采的煤层, 例如不可采薄煤层、埋藏超过终采线的深部煤层、构造破坏严重的煤层等, 这些煤层是另一种潜在的适宜埋存 CO<sub>2</sub> 的地质构造。当 CO<sub>2</sub> 注入这样的煤层后, 类似于利用活性炭过滤空气和水中杂质的过程, 它们逐渐在煤层的孔隙中扩散, 并最终被煤体所吸附。由于煤体表面对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力是对甲烷吸附能力的 2 倍左右, 当 CO<sub>2</sub> 被注入煤层后, 在封存 CO<sub>2</sub> 的同时可有效地替换甲烷, 使吸附状态的甲烷转变成游离状态, 可以大大增加煤层气的产出率, 提高煤层气的产量(Enhanced Coal Bed Methane, ECBM)。在煤田附近的发电厂、炼焦厂等产生大量 CO<sub>2</sub> 的企业, 也可以考虑收集 CO<sub>2</sub> 气体, 通过井管把 CO<sub>2</sub> 注入到不开采的煤层中, 或注入到不开采煤但开采煤层气的煤层中, 同时可增加煤层气的产量。目前, 在全球范围内, 注入 CO<sub>2</sub> 提高煤层甲烷开采率的实验仅有几例, 实验结果表明这种储存方式的可行性比较好(White et al, 2005)。但是, 仍然存在很多有待解决的问题, 比如煤层的厚度、临界参数、渗透率等(Korre et al, 2007)。在我国, 中联煤层气有限责任公司与加拿大 ARC、Sploure 等公司合作开展了沁水盆地 CO<sub>2</sub> 驱替煤层气微型先导性试验, 结果表明利用 CO<sub>2</sub> 驱替煤层气并同时封存 CO<sub>2</sub> 是可行的(李政等, 2012)。总体来说, CO<sub>2</sub> 驱替煤层气减排 CO<sub>2</sub> 的潜力有限, 且技术尚不成熟, 难以成为减排 CO<sub>2</sub> 的中坚力量。

### 四、深部咸水层储存

深部咸水层 CO<sub>2</sub> 储存指将排放源捕集到的 CO<sub>2</sub> 通过钻井管道注入到地下深部含水层中封存起来。深部咸水多为矿化度较高的咸水, 没有其他用途, 用于埋存 CO<sub>2</sub> 不会引起其他问题。为了使 CO<sub>2</sub> 以更大密度的超临界态储存, 含水层的深度一般需要大于 800m, 此外, 在含水层的上部需要有低渗透性的盖层, 如页岩和泥岩, 以防止注入的 CO<sub>2</sub> 逃逸到浅部地层中。

CO<sub>2</sub> 注入地下咸水层技术相对成熟, 其埋存容量大且封存时间可以长达几百年至上万年, 被认为是现实条件下延缓 CO<sub>2</sub> 向大气排放而减缓温室效应的一个重要途径。

尽管深部咸水层具备很大的 CO<sub>2</sub> 封存潜力, 但尚存在技术、政策等层面上的问题, 阻碍

了其在世界范围内大规模开展(De Coninck et al, 2014)。为了减少在咸水层中储存 CO<sub>2</sub> 的不确定性,还有很多的工作需要做,包括场地实验、动态模拟以及监测等(Michael et al, 2010; White et al, 2003)。美国有不少相关研究项目正在进行中,主要包括以下内容:试验场所地质评估、基于地震及钻井的储层和盖层评价、注入和监测系统的设计、风险评价、经济性评价(Dai et al, 2014; Hnottavange-Telleen et al, 2011; Hovorka et al, 2013)。

## 五、几种储存方式的比较

CO<sub>2</sub> 深海储存潜力巨大,但其技术还不是很成熟,需要进一步进行理论、模拟和实验研究,且 CO<sub>2</sub> 注入到深海后对海洋环境是否会造成破坏,威胁海洋生物的生存,还有待于进一步研究。深部不可采煤层具有很大的存储潜力,注入 CO<sub>2</sub> 后可以替换出甲烷提高经济效益,但整个操作过程复杂,CO<sub>2</sub> 注入能力低,经验较缺乏。枯竭的油气田存储 CO<sub>2</sub> 技术成熟,实际应用中长期封存的安全性也已证明,并且具有额外的经济回报,但枯竭油气田 CO<sub>2</sub> 封存操作过程较复杂,技术要求较高,目前大多数油气藏都处于开发勘探阶段,可用于封存 CO<sub>2</sub> 的空间还没有十分明确的估算,而且我国天然气田大部分都用于国家经济发展的能源战略储备,可用于封存 CO<sub>2</sub> 的空间有限。深部咸水层封存 CO<sub>2</sub> 操作过程简单,技术相对成熟,而且深部地层水多为矿化度较高的咸水,没有商业开采价值,用于埋存 CO<sub>2</sub> 不会引起其他问题。据国际能源署(International Energy Agency, IEA)的评估报告(Agency, 2004),深部咸含水层中的 CO<sub>2</sub> 封存潜力为 400~10 000Gt,而废弃的油气田和不可开采煤层的封存潜力分别只有 920Gt 和大于 15Gt。深部咸水层因其存储容量大,且已有实际的工程运行,而受到人们的广泛关注。

## 第二节 CO<sub>2</sub> 的性质与地下封存机制

CO<sub>2</sub> 在地球大气圈中的含量仅次于氮气、氧气、氩气,它是水蒸气之外最重要的温室气体。从燃煤电厂等工业废气源采集捕获的 CO<sub>2</sub>,经过加压后运送到地质封存场地,注入地下一定深度(通常大于 800m)的含水层中,CO<sub>2</sub> 自身状态和性质会随周围环境的温度、压力等条件而变化,CO<sub>2</sub> 会逐渐向孔隙水中溶解,还会与沉积地层中的矿物发生各种可能的反应。在海水或海底等低温高压条件下 CO<sub>2</sub> 则可能与水形成水合物。

### 一、CO<sub>2</sub> 的物理状态

CO<sub>2</sub> 存在着气态、液态、固态和超临界 4 种状态(图 1-2),其状态随温度、压力的变化而变化。在常温、常压下,CO<sub>2</sub> 是一种无色、无味、呈弱酸性、不可燃烧的气体。标准状况下的密度为 1.977g/L,约为空气的 1.5 倍。CO<sub>2</sub> 升华点温压分别为  $-78.5^{\circ}\text{C}$  ( $\frac{t}{^{\circ}\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273.15$ )、 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,当温度低于  $-78.5^{\circ}\text{C}$ ,CO<sub>2</sub> 将以固态的形式存在,即干冰;当温度高于  $-78.5^{\circ}\text{C}$ ,干冰可直接升华为 CO<sub>2</sub> 气体;CO<sub>2</sub> 三相点的温压分别为  $-56.6^{\circ}\text{C}$ 、 $5.11 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,临界点的温压分别为  $31.1^{\circ}\text{C}$ 、 $73.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。当温度高于  $31.1^{\circ}\text{C}$ 、压力高于  $7.38 \text{ MPa}$  时,CO<sub>2</sub> 便进入超临界状态。在 CO<sub>2</sub> 地质储存中,大多数储层的温度和压力均达到了临界点以上,CO<sub>2</sub> 常常是以超临界状态储存于地质体中的。在固态和超临界状态之间,则是 CO<sub>2</sub> 的气态和液态,当气体压力较大时呈液态,压力降低后又将变成气态。三相点和临界点之间的连线,是 CO<sub>2</sub> 液相和气

相的气液单变线,CO<sub>2</sub> 捕获后在一定压力下由气态转变为液态,转变的压力( $P$ ,单位 Pa)是温度( $Tk$ ,单位 K)的函数:

$$\lg P = 4.705 - 863.6/Tk \quad (1-1)$$

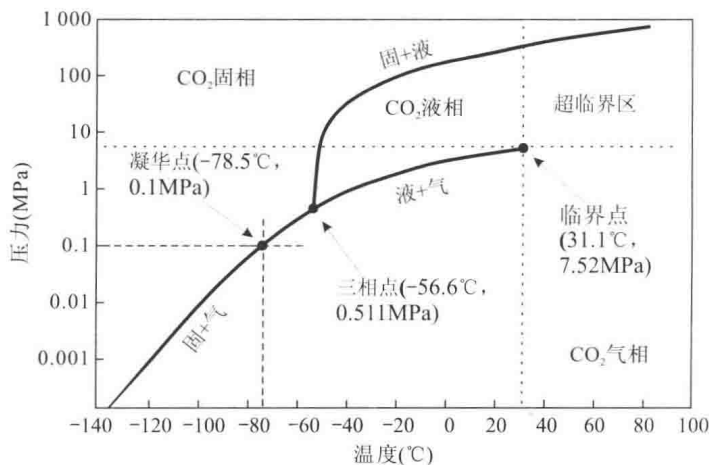


图 1-2 CO<sub>2</sub> 相态随温度和压力变化图

## 二、超临界 CO<sub>2</sub> 的性质

CO<sub>2</sub> 的密度和黏度,随压力的增加而变大,随温度的升高而减小(图 1-3),压缩因子( $Z = PV/RT$ )随温度、压力而变化(图 1-4)。地质封存和促进油气开采条件下 CO<sub>2</sub> 的密度大体在 200~800 kg/m<sup>3</sup> 之间,小于地下水的密度,因而把 CO<sub>2</sub> 注入到地下含水层后,CO<sub>2</sub> 在浮力的作用下会向上迁移而聚集于构造高点。

当温度高于 31.1°C、压力高于 7.38MPa 时,CO<sub>2</sub> 便进入超临界状态。在 CO<sub>2</sub> 地质储存中,大多数储层的温度和压力均达到了临界点以上,CO<sub>2</sub> 常常是以超临界状态储存于地质体中的。因此,在进行 CO<sub>2</sub> 的地质储存时,了解超临界 CO<sub>2</sub> 的物化特性就显得极为重要。

### 1. 密度

超临界 CO<sub>2</sub> 是一种高密度流体,在物理特性上兼有气体和液体的双重特性,密度是气体的几百倍,近于液体,这赋予它很强的溶剂化能力,具有常规液态溶剂的强度。在临界温度以下,气体被不断压缩会有液相出现;然而,超临界流体被压缩只是增加其密度,不会形成液相。超临界流体的密度和温度与压力密切相关。超临界 CO<sub>2</sub> 的密度随压力升高而增大,随温度升高而减小,在临界点附近,密度对压力和温度十分敏感,很小的温压变化会导致密度的急剧变化。

### 2. 黏度和扩散系数

扩散系数和黏度是衡量超临界流体传质能力的重要参数。超临界流体黏度比液体小两个数量级,与气体相似,流动性远大于液体。CO<sub>2</sub> 的黏度在压力较低时基本保持不变,而当压力升高时,黏度随之增大,在临界点附近随压力升高而急剧增大,之后又相对平缓。超临界流体扩散系数大,近于气体,为液体的 10~100 倍,因此超临界 CO<sub>2</sub> 流体具有较好的传质性能。超临界 CO<sub>2</sub> 的密度、黏度和扩散系数等性能可随着温度和压力的变化而改变。表 1-1 比较了

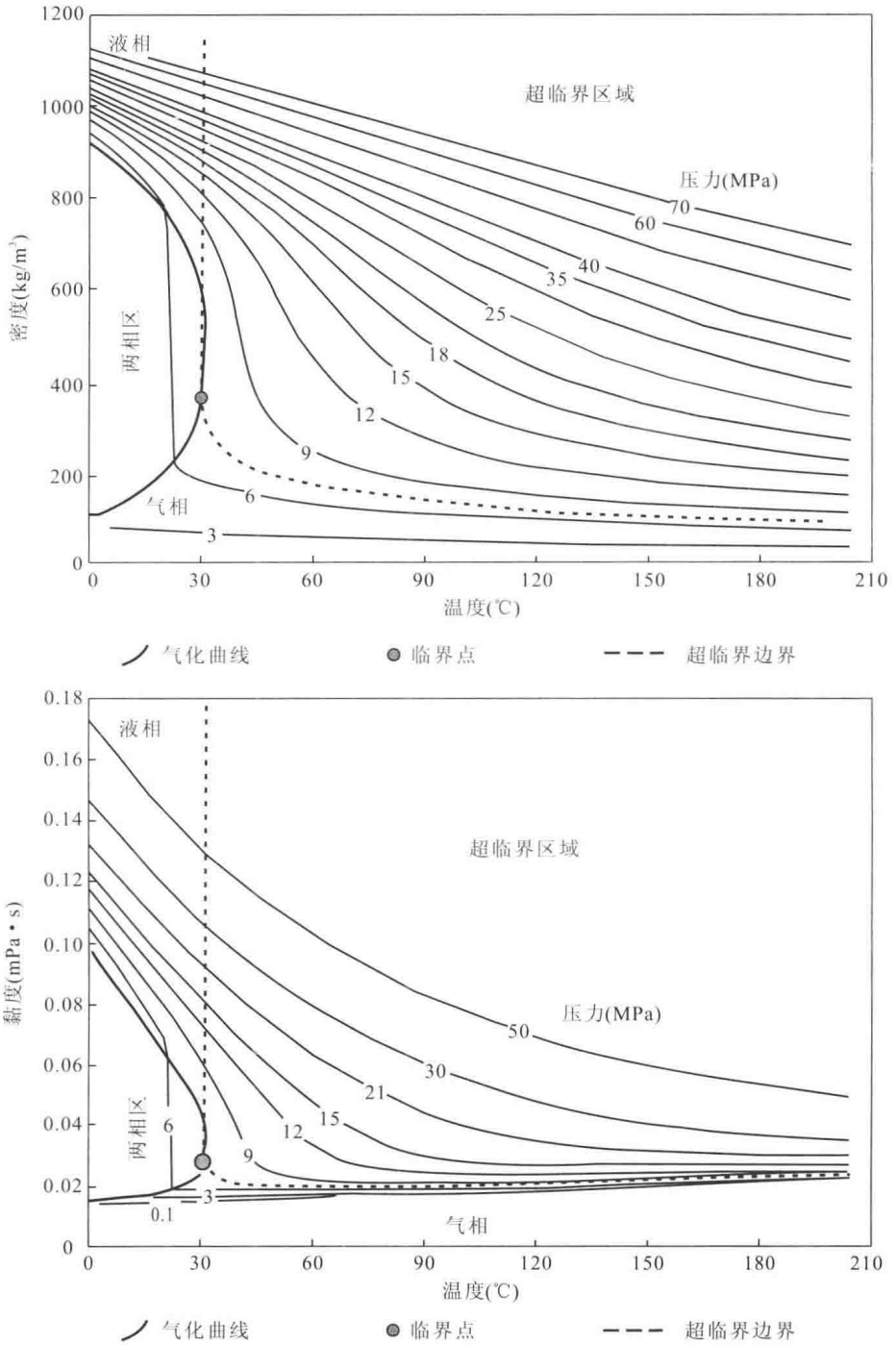


图 1-3 CO<sub>2</sub> 的密度、黏度随温度和压力的变化

(据 Bachu, 2003)

气体、液体和超临界流体的密度、黏度和扩散系数(韩布兴等, 2005)。

### 3. 表面张力

超临界流体的表面张力为零,因此,它们可以进入到任何大于超临界流体给予的空间。超临界 CO<sub>2</sub> 的表面张力随着温度的升高而逐渐下降,当温度接近临界温度时,表面张力将至零。

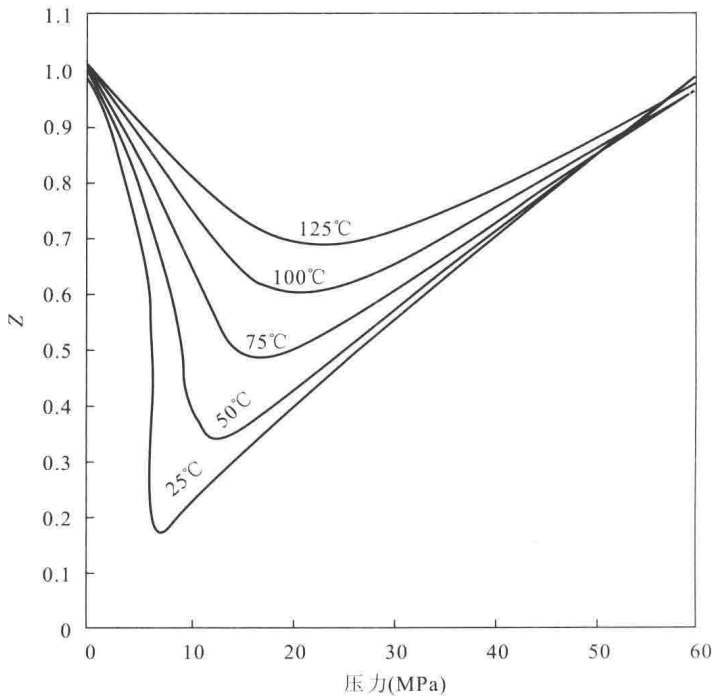
图 1-4 CO<sub>2</sub> 压缩因子在不同温度下随压力的变化

表 1-1 气体、液体和超临界流体性质的比较

物理特性	气体(常温、常压)	液体(常温、常压)	超临界流体
密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.0006~0.02	0.6~1.6	0.2~0.9
黏度(MPa·s)	10 <sup>-2</sup>	0.2~3.0	0.03~0.1
扩散系数(cm <sup>2</sup> /s)	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>

CO<sub>2</sub> 在超临界状态下的物化特性,使其能够在有限的空间内达到最大的储存量,化学性质也得到增强,使其能以物理储存、溶液溶解以及岩矿反应等多种方式,更有效地储存于地质体中。

### 三、CO<sub>2</sub> 的化学性质

CO<sub>2</sub> 能溶于水并与水反应生成碳酸,具有弱酸的性质,其动态平衡方程式如下:



CO<sub>2</sub> 在水中以 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 形式存在,其中 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 仅占 CO<sub>2</sub>(aq) 的 1% 左右,主要仍以 CO<sub>2</sub>(aq) 的形式存在。CO<sub>2</sub> 在纯水中的溶解度随着温度的增加而减小,随压力的增加而增大,且水溶液的盐度及化学组分对 CO<sub>2</sub> 溶解度也有影响。CO<sub>2</sub> 溶于水所生成的 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为弱酸,使得储层酸性增加,pH 值降低,原始的矿层物质得以溶解。反应生成的碳酸氢盐离子与二价阳离子发生反应生成沉淀。所以含有 Ca、Mg、Fe(二价)的碳酸盐储层被看作是固定 CO<sub>2</sub> 在储层中的原始物质。



#### 四、CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O 互溶性质

CO<sub>2</sub> 在水中的溶解度是温度、压力、盐度的函数,地质封存温压条件下一般为 0.8~2.0mol/kg。CO<sub>2</sub> 在水中的溶解度随压力的增加而增大(图 1-5、图 1-6),压力 15MPa 以上随温度的变化大致呈“U”形变化,在 80~90℃ 最低,而低温段(<80℃)随温度的降低而增大,高温段(>80℃)随温度的升高而增大。15MPa 以下则随温度的升高而一直减小。地下水的盐度对 CO<sub>2</sub> 的溶解度有显著的影响,盐度增加,CO<sub>2</sub> 在水中的溶解度降低。

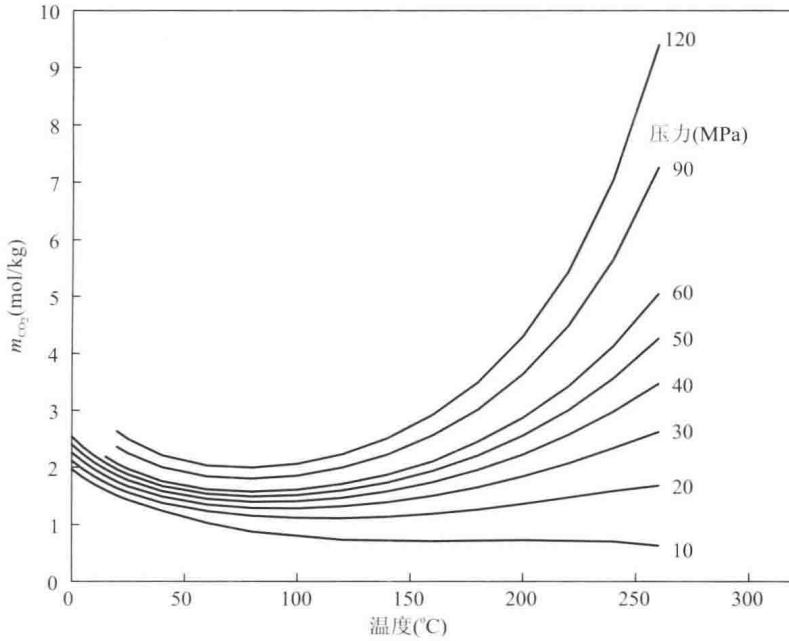


图 1-5 CO<sub>2</sub> 在纯水中的溶解度等压线

(据 Duan et al., 2003)

在海洋封存的低温高压(温度低于 10℃、压力高于 3.5MPa)条件下,CO<sub>2</sub> 会与水形成固态的 CO<sub>2</sub> 水合物(图 1-6)。固态 CO<sub>2</sub> 水合物在海水中的溶解度比同样温度压力条件下液态 CO<sub>2</sub> 的溶解度低得多(图 1-7),因而深海海底以 CO<sub>2</sub> 水合物的形式比液态 CO<sub>2</sub> 更易封存而不易向海水中逸散。

水在 CO<sub>2</sub> 中的溶解度很小,地质封存温压条件下一般只有千分之几到千分之十几(摩尔分数)。恒定温度下 CO<sub>2</sub> 中饱和水蒸气的含量随压力呈不规则的“V”形变化(图 1-8)。接近 CO<sub>2</sub> 临界压力时最低,达到“V”形底部。当压力低于临界压力时,水在 CO<sub>2</sub> 中的溶解度随压力的增加而减小,但当压力高于临界压力时,水在 CO<sub>2</sub> 中的溶解度随压力的增加而增加。水在 CO<sub>2</sub> 中的溶解度随温度的增加而增大,随水溶液的盐度增加而减小。

当把干燥的 CO<sub>2</sub> 注入到地下含水层后,CO<sub>2</sub> 会吸收一定的水分,从而对地层水产生干燥作用。干燥的结果,会使地层水盐度增加,如地层水原来的盐度就较高时,强烈的干燥会蒸干孔隙中的水分而导致盐的沉淀,发生“干燥析盐”现象,影响介质的孔渗性,严重时堵塞孔隙、降低注入效率。