

DOI: 10.11991/ykj.202411006

# 超临界二氧化碳在深部盐水中溶解封存及影响因素

潘志彦, 郇林军, 郑佳祎, 刘圣鑫, 郑丹, 姚海丹, 吴亦竞

浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310032

**摘 要:** 碳捕集、利用与封存(carbon capture, utilization and storage, CCUS)技术可有效控制大气环境二氧化碳(CO<sub>2</sub>)浓度增长,是我国实现碳中和目标的重要支撑。地质构造中深部盐水层分布广泛,CO<sub>2</sub>封存潜力巨大,是实施 CCUS 最可行的场所。然而,CO<sub>2</sub>在盐水层封存埋深超过 800 m 时会处于超临界态,具有密度大、黏度低、扩散快、传质阻力小等特点,这些特点会影响 CO<sub>2</sub>在深部盐水层中的溶解行为进而影响封存量。基于此,本文综述了我国 CO<sub>2</sub>地质封存潜力,分析了以深部盐水层作为 CCUS 储层的前景和影响封存量的因素。超临界 CO<sub>2</sub>在盐水中的溶解度取决于深部地层中的压力、温度和盐水盐度,溶解度随压力的增加以及温度的降低而增加,随盐水盐度的升高而降低。另外,含水层参数和地层岩石的成分对确定溶解度也起着重要作用。

**关键词:** 碳捕集利用与封存; 二氧化碳; 超临界二氧化碳; 地质封存; 深部盐水层; 溶解封存; 溶解机制; 封存潜力

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 1009-671X(2025)01-0077-08

## Dissolution storage of supercritical carbon dioxide in deep brine and the influencing factors

PAN Zhiyan, LI Linjun, ZHENG Jiayi, LIU Shengxin, ZHENG dan, YAO Haidan, WU Yijing

College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310032, China

**Abstract:** Carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technology can effectively control the increase of atmospheric carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) concentration, and it is pivotal for China to achieve carbon neutrality. Deep saline aquifers, which are widely distributed in geological formations, offer immense potential for CO<sub>2</sub> sequestration and are the most viable sites for implementing CCUS. However, when CO<sub>2</sub> is sequestered in saline aquifers at depths exceeding 800 meters, it enters a supercritical state, characterized by high density, low viscosity, rapid diffusion, and minimal mass transfer resistance. These characteristics influence the dissolution behavior of CO<sub>2</sub> in deep saline aquifers, thereby affecting the sequestration capacity. Based on this, we reviewed the potential for geological sequestration of CO<sub>2</sub> in China, analyzed the prospects of using deep saline aquifers as CCUS reservoirs, and investigated the factors that impact sequestration capacity. The solubility of supercritical CO<sub>2</sub> in deep saline aquifer depends on the pressure, temperature, and its salinity. The solubility increases with increasing pressure and decreasing temperature, but decreases with increasing salinity. Additionally, the parameters of the aquifer and the composition of the formation rocks also play important roles in determining the solubility.

**Keywords:** carbon capture utilization and storage; carbon dioxide; supercritical carbon dioxide; geological sequestration; deep saline aquifer; dissolution storage; dissolution mechanism; sequestration potential

在全球变暖的背景下,严格控制二氧化碳(CO<sub>2</sub>)排放乃至净零排放是当今人类已经达成的共识。为积极应对气候变化,中国政府明确了到 2030 年实现碳达峰、到 2060 年实现碳中和的目

标,致力于逐步实现 CO<sub>2</sub>净零排放<sup>[1]</sup>。碳捕获和封存(carbon capture and storage, CCS)技术是指利用碳捕获技术,将工业或相关能源产业生产过程中排放的 CO<sub>2</sub>分离出来,并通过储碳手段,将其输送到指定地点进行封存,与大气长期隔绝,从而减少碳排放。碳捕获利用和封存(carbon capture, utilization and storage, CCUS)技术的“利用”是将捕集的 CO<sub>2</sub>转化为有用化学品。

根据国际能源署(International Energy Agency,

收稿日期: 2025-01-06.

基金项目: 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作专项(2019YFE0117200)。

作者简介: 潘志彦,男,教授,博士。

郇林军,男,博士研究生。

通信作者: 潘志彦, E-mail: panzhiyan@zjut.edu.cn.

IEA)研究,至 2050 年,CCUS 技术将承担全球 19% 的减排任务,为减排份额中最大的单体技术<sup>[2]</sup>。CO<sub>2</sub>封存技术主要有海洋封存、酸化固定以及地质封存<sup>[3]</sup>。适用于 CO<sub>2</sub>地质封存的地点主要包含深部盐水层、不可开采煤层、废弃油气藏等,海洋封存技术难度大,对海洋环境和生物影响较大,危险系数高<sup>[4]</sup>。酸化固定包括矿物碳酸化和工业废物碳酸化固定,需要用到大量的工业废物原料,操作复杂、技术成本较高、封存量有限。地质封存相对成熟,也较安全,封存潜力极大。CO<sub>2</sub>地质封存介质主要有沉积盆地内的深部盐水层、开采中或已枯竭的油气藏、弃采的煤层、基性-超基性岩储层、开采过的大洞穴、岩盐溶腔等。按储层介质性质划分,深部盐水层,油气藏和基性-超基性岩储层属多孔储存介质类型;开采过的大洞穴和岩盐溶腔等则属于空心体储存介质类型<sup>[5]</sup>。其中深层盐水层以其稳定的蓄水能力具有独特的优势。根据 Schiermeier 等<sup>[6]</sup>的研究,深部盐水层可封存高达 10<sup>4</sup> 亿 t 的 CO<sub>2</sub>, 约占到 2050 年累计 CO<sub>2</sub> 排放量的 80%。Pruess 等<sup>[7]</sup>研究表明,深部盐水层长期 CO<sub>2</sub> 封存能力约为 30 kg/m<sup>3</sup>, 大多数现有捕集点与深部盐水层距离较近,易于 CO<sub>2</sub> 注入,使得封存过程更加经济。深部盐水层分布广,含有较多的矿物,根据美国国家环境保护署规定,饮用地下水的水溶性盐总量不大于 500 mg/L<sup>[8]</sup>,深部盐水层一般不能饮用,且选址远离饮用水区域,对饮用水环境影响较小。深部盐水层 CO<sub>2</sub> 注入深度较深,注入的 CO<sub>2</sub> 能与地层水或矿物等发生溶解或化学反应,储量是废弃油气藏存储容量的十几倍,是不可开采煤层的数百倍,被认为是理想的 CO<sub>2</sub> 地质储层<sup>[9]</sup>。

## 1 我国 CO<sub>2</sub> 地质封存项目及潜力

据 IEA 统计,2023 年我国的 CO<sub>2</sub> 排放量为 126 亿 t,位居世界首位,占全球总量约 33.7%。我国于 2002 年签订《京都议定书》,2016 年批准《巴黎协定》,积极参与全球气候治理,应对气候变化挑战。科技部、国家自然科学基金委员会等部门在国家高技术计划、国家重点研发计划、国家基金重大重点项目等各层面上设立了一批 CCUS 重点研究项目。在亚洲,跨境 CCS 项目成为主要焦点和主导趋势,地质封存资源有限的国家正在与拥有大量封存资源的国家探索封存 CO<sub>2</sub> 的机会。在气候政策进步、CCUS 项目部署以及加强国际合作推动下,中国 CCUS 正在蓬勃

发展,并逐步推进应用。到 2024 年底,我国规划运行的 CCUS 工程达 126 个,具备 CO<sub>2</sub> 捕集能力已经超过了 600 万 t/a,不仅在电力、油气、化工、钢铁等传统行业中实施了百万吨级的 CCS 项目示范,而且在玻璃制造、印染等小众领域内也开始了小型示范与探索。

中国石化集团启动了我国首个规模达到百万吨级的 CCUS 项目——齐鲁石化-胜利油田 CCUS 项目。该项目旨在将齐鲁石化捕集的 CO<sub>2</sub> 输送并注入胜利油田的地层内,用于驱油并封存,预计每年能够减少约 100 万 t 的 CO<sub>2</sub> 排放。中国石化南化公司也是国内 CCUS 领域的领先企业,拥有国内领先、国际先进的 CO<sub>2</sub> 捕集技术。应用场景涵盖了合成气、天然气、炼厂气、环氧乙烷/乙二醇循环气,费托合成循环气,各类烟气,高炉气以及窑炉气等领域。目前,中国石化华东石油局液碳公司与南化公司携手合作,分 4 期共建 CCUS 示范基地,建成后 CO<sub>2</sub> 减排规模可达 35×10<sup>4</sup> t/a。2006 年,中石油天然气股份公司在吉林油田开展了将 CO<sub>2</sub> 分离并加压注入油藏提高石油采收率(enhanced oil recovery, EOR),并同步实施 CO<sub>2</sub> 地质封存的先导试验,是国内第一个规模化的 CCUS-EOR 应用试验项目。2008 年华能集团在华能北京热电厂建成年捕集量达 3000 t 的燃煤电厂 CO<sub>2</sub> 捕集示范工程,2009 年在上海石洞口第二电厂年建成了年捕集能力达 10 万 t 的 CO<sub>2</sub> 捕集工程。

神华集团于 2010 年在内蒙古自治区鄂尔多斯市启动了中国第一个 CCS 工业化示范项目,设计年捕集封存 CO<sub>2</sub> 10 万 t,将 CO<sub>2</sub> 加压后注入地下 1000~3000 m 的岩层,并通过岩性较致密的盖层实现封存。此外,中国神华集团在内蒙古、新疆等地的煤炭开采和燃烧过程中实施了多项 CCUS 项目,成功捕集并封存了矿区内的 CO<sub>2</sub>,既减少了温室气体排放,又提升了矿区安全。国家电投集团在上海、河北等地的多个发电厂也实施了 CCS 项目,减少了电力行业温室气体的排放<sup>[10]</sup>,在示范项目的基础上,未来将分 2 步建成年收集与封存 CO<sub>2</sub> 100 万 t 和 300 万 t 的项目。

2019 年,国内规模最大的燃煤电厂燃烧后碳捕集和封存全流程示范工程——国华电力 15 万 t/a 的 CCS 示范项目正式开工,采用先进化学吸收法工艺,集成了多种新技术、新设备和新材料,建成后可实现碳捕集率大于 90%。中国海油恩平 15-1 海上 CO<sub>2</sub> 封存示范项目于 2023 年 6 月 1 日投用,

是我国首个海上 CO<sub>2</sub> 封存示范工程。油田开发伴生的 CO<sub>2</sub> 被捕获、分离、加压至超临界状态后,通过 CO<sub>2</sub> 回注井,回注至距平台 3 km、海床之下 800 多米的盐水层中。预计每年可封存 CO<sub>2</sub> 30 万 t,累计将超过 150 万 t。河北 CO<sub>2</sub> 地质封存选址项目勘查工程于 2024 年 6 月在邯郸市正式启动,已通过多种手段对深部盐水层 CO<sub>2</sub> 地质封存条件进行了分析研究,并对工作区 CO<sub>2</sub> 封存潜力与适宜性进行综合评价,筛选出 CO<sub>2</sub> 地质封存有利区块,为河北省建设 CO<sub>2</sub> 地质封存示范工程提供科学依据和技术支持<sup>[11]</sup>。同年,中国石化与壳牌、宝钢股份、巴斯夫在北京签署华东 CCS 四方合作项目,四方将从技术、商业及政策方面共同评估在华东地区建设中国首个开放式千万吨级 CCS 集群项目。

基于 CO<sub>2</sub> 驱油、枯竭天然气田封存、驱替煤层气及深部盐水层封存的最低和最高潜力估算,提出了我国中长期 CCS 研发技术路线:以 EOR 和提高煤层气采收率(enhanced coal bed methane, ECBM)为早期实现机会,以盐水层封存为长期深度减排途径的 CCS 战略<sup>[12]</sup>。鉴于 EOR 和 ECBM 能够带来附加经济效益,企业对此类项目具有自发实施意愿,这与我国当前发展战略相契合。相比之下,盐水层封存作为一项环保举措,若缺乏行政或财税政策激励,其研发与实施的动力会略显不足。然而,CO<sub>2</sub> 地质封存中盐水层封存约占总容量的 80%,且实施场地距离排放源较近。因此,盐水层封存是我国实施长期 CO<sub>2</sub> 深度减排必须坚持的一条技术途径。

## 2 超临界 CO<sub>2</sub> 性质和盐水层封存

当纯物质的压力( $P$ )和温度( $T$ )超过其临界压力( $P_c$ )和临界温度( $T_c$ )时,气-液相界面消失,此时纯物质所处的状态被定义为超临界状态。在超临界状态下,该物质能表现出气体和液体的特性,但属于单相流体。例如,在超临界区域,通过改变压力或温度,类液体密度的状态可以转变为类蒸汽密度的状态,而不会出现界面。此外,其他物理性质,如扩散速率和黏度等也可以通过改变温度和压力来调节<sup>[13]</sup>。CO<sub>2</sub> 的  $P_c$  为 7.38 MPa、 $T_c$  为 31.12 °C、临界密度为 468 kg/m<sup>3</sup>,与液态 CO<sub>2</sub> 相近。超临界 CO<sub>2</sub> 扩散系数比液态 CO<sub>2</sub> 高 2 个数量级,其黏度接近气态 CO<sub>2</sub>;超临界 CO<sub>2</sub> 可以像液体一样溶解物质,也可以像气体一样在固体中扩散,具有良好的传质性能。在临界点附

近,微小压力或温度的变化都会导致 CO<sub>2</sub> 流体的密度、扩散系数和黏度等显著变化,因此超临界 CO<sub>2</sub> 在临界点附近某些性质具有可调性和突变性<sup>[13]</sup>。根据 CO<sub>2</sub> 的临界压力和温度参数,在地质封存过程中,一般认为埋深 800 m 就已经超过其临界参数,转变为超临界态。

深度超过 800 m 的盐水层是封存 CO<sub>2</sub> 的理想场所。深部盐水中含有大量矿物质,不适合饮用,也不适合农业或工业应用,因此用作 CO<sub>2</sub> 封存不会损害地下水功能。大多数沉积盆地中都有较深的盐水层,约有 2% 的空间可用于 CO<sub>2</sub> 封存<sup>[12]</sup>。阿尔伯塔的科学家对地下 CO<sub>2</sub> 封存进行计算机建模,并提出了盐水含水层中 CO<sub>2</sub> 封存的机制:超临界状态封存、溶解封存和矿物封存。1996 年,挪威建立了第一个商业项目,将 CO<sub>2</sub> 封存在盐水含水层中,每年可封存多达 1 亿 t 的 CO<sub>2</sub><sup>[14]</sup>。2009 年,Warwick 和他的科学家小组发现,溶解在地层水中的 CO<sub>2</sub> 可以实现多年持续稳定的封存<sup>[15]</sup>。

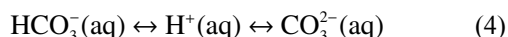
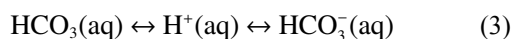
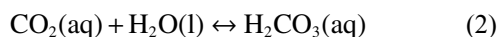
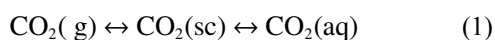
通常注入深部盐水层的 CO<sub>2</sub> 以超临界态在地层中流动并对孔隙咸水进行驱替,然后被岩层孔隙捕获实现封存,经过一系列物理和化学作用后被封存于地质构造中。CO<sub>2</sub> 地质封存主要有 4 种机制:地质构造俘获、残余气体俘获、溶解俘获和矿化俘获。地质构造俘获和残余气体俘获属于物理俘获,溶解俘获和矿化俘获属于化学俘获。构造封存存在较高的泄漏风险,溶解封存和束缚空间封存风险较低,矿化封存最安全时间也最长,时间尺度跨越几百年到几千年,甚至上万年<sup>[16]</sup>。

深部盐水层中的 CO<sub>2</sub> 处于超临界状态<sup>[17]</sup>,能够在地质构造中迅速地扩散、溶解、运移并占据地层的孔隙或裂隙空间<sup>[18]</sup>。因此,盐水层中少量的孔隙即可以存储相当规模的 CO<sub>2</sub>。据估算,全球在 CO<sub>2</sub> 地质封存技术中,深部盐水层的封存量最大<sup>[16]</sup>,封存潜力可达 10 000 Gt,枯竭油气藏潜力约为 920 Gt,不可开采煤层潜力为 415 Gt<sup>[19]</sup>。张洪涛等<sup>[20]</sup>估算中国 CO<sub>2</sub> 地质潜力封存量为 1 454.8 Gt,其中深部盐水层封存量就达到 1 435 Gt,约占总量的 98.64%,由此可见深部盐水层 CO<sub>2</sub> 地质封存的潜力巨大,对我国 CCS 潜力评价有着重要意义。

## 3 超临界 CO<sub>2</sub> 在盐水中的溶解机制

由于超临界态 CO<sub>2</sub> 在深部盐水中具有较高的溶解度,盐水中 CO<sub>2</sub> 的溶解已被认为含盐水层中最有效的封存机制,该过程通常被称为溶解俘获

或捕集。 $\text{CO}_2$  深部盐水封存过程中, 工业源或大气源  $\text{CO}_2(\text{g})$  先被捕集并以超临界态  $\text{CO}_2(\text{sc})$  的形式储存, 注入盐水后,  $\text{CO}_2(\text{sc})$  溶解于盐水(反应式(1))形成溶解态  $\text{CO}_2(\text{aq})$ 。随后,  $\text{CO}_2(\text{aq})$  与水反应形成碳酸(反应式(2))并达到平衡。此时, 盐水中会同时存在 3 种状态的  $\text{CO}_2$ 。根据 Vengust 等<sup>[21]</sup> 的观点, 在一开始, 99% 的总溶解  $\text{CO}_2$  以气态以及液态的形式存在, 而不是以碳酸的形式存在。当碳酸逐步形成后, 会部分解离成氢离子和碳酸氢根离子(反应式(3)), 以及碳酸氢根离子部分解离成氢离子和碳酸根离子(反应式(4)), 进而与盐水层中的矿物发生反应。



在  $\text{CO}_2$  平衡过程中, 注入井的游离  $\text{CO}_2$  最初溶解在含水层的孔隙流体中, 随着时间的推移, 游离  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}_2(\text{aq})$  通过孔隙迁移, 并分散扩散到整个含水层<sup>[22]</sup>。数百年后,  $\text{CO}_2(\text{aq})$  成为含水层中截留  $\text{CO}_2$  的主要形式。根据 Obi 等<sup>[23]</sup> 的研究, 在估算盐水中  $\text{CO}_2$  的封存量时溶解捕集非常重要, 忽视这一过程会导致对封存量的低估, 具体低估可达 16% 左右, 且在注入速度较慢时, 该值可能会进一步增加。

#### 4 超临界 $\text{CO}_2$ 与盐水-岩石相互作用

如本文第 3 章所述, 在深部盐水层中注入  $\text{CO}_2$  后,  $\text{CO}_2(\text{aq})$  会与盐水层中的矿物发生化学反应, 其反应速率受储层岩石成分与盐水成分影响。这些反应会对含水层的矿物结构和热力学平衡产生影响。根据 Akinfiyev 等<sup>[24]</sup> 的研究结果,  $\text{CO}_2$  在盐水中的溶解度相当大, 可高达 1~1.5 mol/kg, 这对于深层盐水层中的超临界  $\text{CO}_2$  来说是非常高的<sup>[25-26]</sup>。溶解在盐水中的  $\text{CO}_2$  形成  $\text{CO}_2$  和碳酸的动态平衡, 并与地质结构发生多种相互作用。根据 Gaus<sup>[27]</sup> 的研究, 这些相互作用可分为几类, 包括近井地带注入阶段的相互作用、 $\text{CO}_2$  与储层岩石/盖层之间的长期相互作用、沿泄漏路径的相互作用, 如废弃井、盖层和断层。应注意的是, 第 2 种相互作用, 即注入的  $\text{CO}_2$  和盖层(盖层几乎是不透水的岩层)之间的相互作用罕见<sup>[28]</sup>, 只有当盖层中存在大量合适的矿物(蒙脱石、伊利石、高岭石、绿泥石等)时, 这种相互作用才会显著<sup>[29-30]</sup>。然而, 迄今为止, 很少有关于地球

均衡条件下  $\text{CO}_2$  与盖层相互作用的研究报告, 因此需要更多的勘探。

$\text{CO}_2$  在盐水层会发生以下反应: 1) 盐水层中  $\text{CO}_2$  的溶解及碳酸化; 2)  $\text{CO}_2(\text{aq})$  与地质流体之间的离子交换; 3)  $\text{CO}_2(\text{aq})$  与地层岩石矿物之间的化学反应。所有这些反应对  $\text{CO}_2$  在含水层中的封存均具有一定影响。例如,  $\text{CO}_2$  的溶解导致地层流体 pH 值显著降低(pH 值从 7 到 3 左右), 从而导致一些原生相的溶解和一些次生矿物在地层岩石上的沉淀, 最终改变含水层的孔隙度和渗透率<sup>[31]</sup>。由于重力和离子结合作用, 深部盐水中溶解的超临界  $\text{CO}_2$  将不再向上移动, 这大大降低了  $\text{CO}_2$  在长时间尺度上返回大气的风险<sup>[32]</sup>。研究表明,  $\text{CO}_2$  在低渗透性区域含水层中的停留时间约为数千至百万年<sup>[33]</sup>。因此, 这些反应作为盐水层中注入  $\text{CO}_2$  的捕集机制, 取决于许多参数, 包括地层的压力和温度、地层岩石的矿物种类和盐水的成分<sup>[27]</sup>。

#### 5 影响 $\text{CO}_2$ 溶解度的因素

$\text{CO}_2$  在盐水中的溶解度基本上取决于深部地层中的温度、压力以及盐水的盐度。盐水中的  $\text{CO}_2$  溶解度随着压力的增加和温度的降低而增加, 随着盐水盐度的增加而降低。有实验结果表明<sup>[34]</sup>, 压力为 10 MPa 时, 当温度从 80 °C 升高 200 °C 时, 盐水中的  $\text{CO}_2$  溶解度降低了 20%; Phan 等<sup>[35]</sup> 的研究结果表明, 在 10~30 MPa 的压力以及 35~100 °C 的温度范围内, 压力每增加 1 MPa,  $\text{CO}_2$  在盐水中的溶解度增加 1 kg/m<sup>3</sup>, 温度每降低 1 °C, 溶解度增加 0.4 kg/m<sup>3</sup>。温度恒定时, 根据亨利定律, 压力的增加使  $\text{CO}_2$  在气液界面上的分压增加, 导致  $\text{CO}_2$  在盐水中的溶解度增加。压力恒定时, 温度提升会使  $\text{CO}_2$  分子运动更加剧烈, 从而更容易克服与盐水分子之间的相互作用力, 进而降低  $\text{CO}_2$  在盐水中溶解度。Ennis-King 等<sup>[36]</sup> 的研究结果表明, 在深部地层中(600 m 以下), 当盐水中的盐度百分比从 1 mol/kg 增加到 4 mol/kg 时, 盐水中的  $\text{CO}_2$  溶解度从 41~48 kg/m<sup>3</sup> 降低至约 24~29 kg/m<sup>3</sup>。这主要是由于盐水的盐析效应, 随着溶解的盐离子数量的增多, 它们与水分子形成水合离子, 这一过程不仅占用了部分水分子, 还削弱了这些水分子与其他溶质(如  $\text{CO}_2$ )分子间的相互作用, 导致盐水中  $\text{CO}_2$  的溶解性降低。Rumph 等<sup>[37]</sup> 研究了大气压力下  $\text{CO}_2$  在各种单价和二价盐水溶液中的溶解度, 得出单价溶液比二价溶液吸收更



多  $\text{CO}_2$ , 且溶解度的趋势是  $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2 \approx \text{MgCl}_2$ 。根据 Gunter 等<sup>[38]</sup>的研究, 在相同含水层条件下, 微盐度和稀释地层液体比盐水溶解  $\text{CO}_2$  的能力更强。

为加快深部盐水中  $\text{CO}_2$  的溶解速率, 相关研究提出了增加盐水/水注入井的方法。结果表明向深部盐水中注入盐水/水可以促进  $\text{CO}_2$  在盐水层中的横向移动, 并阻止其向上移动, 可有效提高  $\text{CO}_2$  的残余俘获以及溶解俘获, 大大提升  $\text{CO}_2$  在深部盐水中的溶解度<sup>[38-40]</sup>。Hassanzadeh 等<sup>[41]</sup>研究发现, 200 a 内, 未注入盐水的含水层中只有不到 8% 的  $\text{CO}_2$  会被封存; 而向含水层加注一定浓度盐水后, 将会封存超过 50% 的  $\text{CO}_2$ 。根据 Leonenko 等<sup>[39]</sup>的研究, 在盐水层注入  $\text{CO}_2$  后, 通过在盖层下方持续注水, 可以加速  $\text{CO}_2$  的溶解。进一步的模拟结果表明, 注水 200 a 后,  $\text{CO}_2$  的溶解率可以从 20% 增加到 77%; 当注水速率增加 1 倍时,  $\text{CO}_2$  的溶解率在 100 a 内可以进一步增加到 97%。同时, 增加  $\text{CO}_2$  溶解率可以降低封存  $\text{CO}_2$  泄漏的风险。这些技术可以被确定为是有效的  $\text{CO}_2$  封存能力增强技术, 并且这些过程所需的总能量也非常低。

根据 Hassanzadeh 等<sup>[41]</sup>的研究, 与  $\text{CO}_2$  压缩所需能量相比, 盐水注入的能量成本非常小, 不足压缩所需能量成本的 20%, 同时溶解度能够增加 5 倍。然而, 在盖层下方注入水/盐水, 或从含水层泵送盐水以提高  $\text{CO}_2$  溶解速率的这些新技术, 仅使用计算机模型进行了研究。因此, 将这些技术应用于真实的地质可行性仍然存在疑问。在将这些技术应用于  $\text{CO}_2$  地质封存项目之前, 有必要对其进行进一步的研究。含水层物理性质包括地层厚度、含水层倾角、渗透率各向异性和层数对  $\text{CO}_2$  可溶性有显著影响。表 1 总结了这些参数对 30 a ( $\text{CO}_2$  注入结束) 和 200 a (盐水注入结束) 时盐水中  $\text{CO}_2$  溶解度的影响<sup>[42]</sup>。根据表 1 可知,  $\text{CO}_2$  注入期间, 随着地层厚度的减小, 盐水中  $\text{CO}_2$  的可溶性增加。然而, 注入期结束后, 由于覆盖较少, 接触面积小, 溶解度随地层厚度的减小而降低。此外, 由于限制对流混合以及  $\text{CO}_2$  的垂直和向下迁移,  $\text{CO}_2$  溶解度随含水层倾角的增加而略有增加, 随含水层垂直渗透率各向异性比  $\gamma$  增加而减少:

$$\gamma = K_v / K_h$$

式中:  $K_v$  为垂直方向的渗透率,  $K_h$  为水平方向的

渗透率。

表1 含水层物理性质对 30 a ( $\text{CO}_2$  注入结束) 和 200 a (盐水注入结束) 盐水中  $\text{CO}_2$  溶解的影响<sup>[42]</sup>

含水层物理性质	溶解/(%) (30a)	溶解/(%) (200a)
底层厚度/m	25	15.8
	50	14.0
	75	1.5
	100	1.1
含水角倾角/(°)	0	1.1
	1	1.0
含水层渗透率各向异性/ ( $K_v/K_h$ )	0.01	14.6
	0.10	1.6
含水层分层	无分层	1.1
	三层	14.4

此外, 由于  $\text{CO}_2$  向上迁移的延迟,  $\text{CO}_2$  溶解度随着含水层厚度的增加而增加, 因此低渗透层会增加与盐水的接触。

含水层流体和地层岩石的成分在确定孔隙水中的  $\text{CO}_2$  溶解度方面也起着重要作用。如果地层岩石由碳酸盐组成, 盐水和地层岩石之间的化学反应会中和含水层流体中的  $\text{H}^+$  离子导致含水层 pH 值增加至 6~8, 从而将盐水中的所有  $\text{CO}_2$  溶解反应推向右侧, 导致  $\text{CO}_2$  溶解度增加, 如反应式 (4) 所示。Rosenbauer 等<sup>[43]</sup>证明, 地层中的长石砂岩会导致  $\text{CO}_2$  溶解度增加 5%。一些研究<sup>[44-46]</sup>考察了不同因素如温度、压力和盐度水平对  $\text{CO}_2$  溶解反应的影响, 这些实验和模拟结果在很大的温度、压力和盐水盐度范围内提供了  $\text{CO}_2$  在盐水中的溶解性能。然而, 在这些研究中, 大多数使用 NaCl 溶液模拟储层盐水, 而真实深层盐水则由多种离子组成, 例如  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等。如前所述,  $\text{CO}_2$  在 NaCl 中的溶解度远大于在二价离子溶液中的溶解度, 因此这些研究可能会影响盐水中的  $\text{CO}_2$  溶解度的估算值。

相较于传统的不可视不锈钢大型反应器, 当前研究已在耐高温高压可视微型石英毛细管反应器中, 对 800~2800 m 地质流体中  $\text{CO}_2$  的溶解封存进行了模拟研究。该研究将  $\text{CO}_2$  溶解度作为中间影响因素, 并结合了盐水的盐度计算了  $\text{CO}_2$  在盆地级别的溶解封存量<sup>[47-48]</sup>。结合实验和数值模拟方法的系统框架可以确保未来评估数据的准确性。此外, 为了确保  $\text{CO}_2$  储存期间的安全, 有必要充分了解盐水层的各种特征和地质结构<sup>[49-50]</sup>。这些技术的开发和研究为我国 CCS 的发展提供了一定的技术支撑。

## 6 结束语

CO<sub>2</sub>地质封存可有效减缓全球气候变暖。深部盐水层因分布广泛,注入深度大且安全稳定具有巨大的封存潜力。本文综述了超临界 CO<sub>2</sub>在深部盐水中溶解封存及影响因素,讨论了深部盐水中 CO<sub>2</sub>的溶解捕集、水岩相互作用等封存机制以及强化封存的方法。影响 CO<sub>2</sub>溶解度的因素取决于深部地层中的温度、压力和盐水的盐度。盐水中的 CO<sub>2</sub>溶解度随压力的增加以及温度的降低而升高,随盐水盐度的升高而降低。另外,含水层参数和地层岩石的成分对确定盐水中 CO<sub>2</sub>溶解度也起着重要作用。多种新技术的研发加快了深部盐水中 CO<sub>2</sub>的溶解封存,减少了 CO<sub>2</sub>泄漏的风险,降低了封存所需的总能量,增强了 CO<sub>2</sub>的封存能力。

我国 CCUS 各个环节的技术发展并不均衡,在直接空气捕集、管道运输、强化采油等关键技术方面与国际先进水平仍有差距。未来还需推进 CCUS 规模化技术研发、示范和产业化应用,完善投资政策,加大产业支持力度,探索适合中国国情的激励手段,开展百万吨级 CO<sub>2</sub>地质封存示范,不断推动 CCUS 技术规模化发展,为碳中和目标做出更大贡献。

## 参考文献:

- [1] 张君宇,宋猛,刘伯恩.中国二氧化碳排放现状与减排建议[J].中国国土资源经济,20,35(4):38-44.
- [2] 刘兰翠,曹东,王金南.碳捕获与封存技术潜在的环境影响及对策建议[J].气候变化研究进展,2010,6(4):290-295.
- [3] 曹龙,边利恒.CO<sub>2</sub>地质封存技术与封存潜力评价方法研究进展[J].地下水,2013,35(6):211-21.
- [4] 卓成刚,刘秀慧.CO<sub>2</sub>海洋封存技术国内外研究进展与启示[J].安全与环境工程,2017,24(5):84-89.
- [5] GALE J. Geological storage of CO<sub>2</sub>: What do we know, where are the gaps and what more needs to be done?[J]. Energy, 2004, 29(9/10): 1329-1338.
- [6] SCHIERMEIER Q. Putting the carbon back: the hundred billion tonne challenge[J]. Nature, 2006, 442(7103): 620-623.
- [7] PRUESS K, XU Tianfu, APPS J, et al. Numerical modeling of aquifer disposal of CO<sub>2</sub>[J]. SPE journal, 2003, 8(1): 49-60.
- [8] ŞENER Ş, ŞENER E, DAVRAZ A. Assessment of groundwater quality and health risk in drinking water basin using GIS[J]. Journal of water and health, 2017, 15(1): 112-132.
- [9] SAM H. An overview of the underground disposal of carbon dioxide[J]. Energy conversion and management, 1997, 38: S193-S198.
- [10] 吴秀章,崔永君.神华 10 万 t/a CO<sub>2</sub> 盐水层封存研究[C]//中国石油学会第六届石油炼制学术年会论文集.北京:中国石油学会,2010:242-245.
- [11] 宋新民,杨思玉.国内外 CCS 技术现状与中国主动应对策略[J].油气藏评价与开发,2011,1(S1):25-30.
- [12] 李小春,方志明,魏宁,等.我国 CO<sub>2</sub> 捕集与封存的技术路线探讨[J].岩土力学,2009,30(9):2674-2678,2696.
- [13] VERSTEEG F A, PICCHIONI F, VERSTEEG G F. On the mass transfer of supercritical fluids, specifically supercritical CO<sub>2</sub>: an overview[J]. Chemical engineering journal, 2024, 493: 152521.
- [14] RINGROSE P S. The CCS hub in Norway: some insights from 22 years of saline aquifer storage[J]. Energy procedia, 2018, 146: 166-172.
- [15] WARWICK P D, VERMA M K, FREEMAN P A, et al. U. S. geological survey carbon sequestration-geologic research and assessments[J]. Energy procedia, 2014, 63: 5305-5309.
- [16] BACHU S, BONIJOLY D, BRADSHAW J, et al. CO<sub>2</sub> storage capacity estimation: Methodology and gaps[J]. International journal of greenhouse gas control, 2007, 1(4): 430-443.
- [17] BACHU S. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change[J]. Energy conversion and management, 2000, 41(9): 953-970.
- [18] BACHU S, ADAMS J J. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO<sub>2</sub> in solution[J]. Energy conversion and management, 2003, 44(20): 3151-3175.
- [19] LEUNG D Y C, CARAMANNA G, MAROTO-VALER M M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2014, 39: 426-443.
- [20] 张洪涛,文冬光,李义连,等.中国 CO<sub>2</sub> 地质埋存条件分析及有关建议[J].地质通报,2005,24(12):1107-1110.
- [21] VENGUST M, STÄMPFLI H, DE MORAES A N, et al. Effects of chronic acetazolamide administration on gas exchange and acid-base control in pulmonary circulation in exercising horses[J]. Equine veterinary journal, 2010, 42: 40-50.
- [22] MCPHERSON B J O L, COLE B S. Multiphase CO<sub>2</sub> flow, transport and sequestration in the Powder River Basin, Wyoming, USA[J]. Journal of geochemical exploration, 2000, 69: 65-69.
- [23] OBI E I, BLUNT M J. Streamline-based simulation of carbon dioxide storage in a North Sea aquifer[J]. Water

- resources research, 2006, 42(3): W03414.
- [24] AKINFIEV N N, DIAMOND L W. Thermodynamic model of aqueous  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$  solutions from  $-22$  to  $100^\circ\text{C}$  and from  $0.1$  to  $100\text{MPa}$ [J]. Fluid phase equilibria, 2010, 295(1): 104–124.
- [25] BANDO S, TAKEMURA F, NISHIO M. et al. Solubility of  $\text{CO}_2$  in aqueous solutions of  $\text{NaCl}$  at  $(30$  to  $60)^\circ\text{C}$  and  $(10$  to  $20)$  MPa[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2003, 48(3): 576–579.
- [26] PORTIER S, ROCHELLE C. Modelling  $\text{CO}_2$  solubility in pure water and  $\text{NaCl}$ -type waters from  $0$  to  $300^\circ\text{C}$  and from  $1$  to  $300$  bar Application to the Utsira Formation at Sleipner[J]. Chemical geology, 2005, 217(3/4): 187–199.
- [27] GAUS I. Role and impact of  $\text{CO}_2$ -rock interactions during  $\text{CO}_2$  storage in sedimentary rocks[J]. International journal of greenhouse gas control, 2010, 4(1): 73–89.
- [28] BACHU S. Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of  $\text{CO}_2$  in geological media in response to climate change[J]. Environmental geology, 2003, 44: 277–289.
- [29] BUSCH A, ALLES S, KROOSS B M, et al. Effects of physical sorption and chemical reactions of  $\text{CO}_2$  in shaly caprocks[J]. Energy procedia, 2009, 1(1): 3229–3235.
- [30] CARROLL S, MCNAB W, DAI Z, et al. Reactivity of Mount Simon sandstone and the Eau Claire shale under  $\text{CO}_2$  storage conditions[J]. Environmental science & technology, 2013, 47(1): 252–261.
- [31] PALANDRI J L, KHARAKA Y K. Ferric iron-bearing sediments as a mineral trap for  $\text{CO}_2$  sequestration: Iron reduction using sulfur-bearing waste gas[J]. Chemical geology, 2005, 217(3/4): 351–364.
- [32] CZERNICHOWSKI-LAURIOL I, ROCHELLE C, GAUS I, et al. Geochemical interactions between  $\text{CO}_2$ , pore-waters and reservoir rocks[M]//Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006: 157–174.
- [33] BACHU S, GUNTER W D, PERKINS E H. Aquifer disposal of  $\text{CO}_2$ : hydrodynamic and mineral trapping[J]. Energy conversion and management, 1994, 35(4): 269–279.
- [34] LARA CRUZ J, NEYROLLES E, CONTAMINE F, et al. Experimental study of carbon dioxide solubility in sodium chloride and calcium chloride brines at  $333.15$  and  $453.15$  K for pressures up to  $40$  MPa[J]. Journal of chemical & engineering data, 2021, 66(1): 249–261.
- [35] PHAN T N, GOGRI M P, KABIR C S, et al. Exploring safe disposal of  $\text{CO}_2$  and wastewater in saline aquifers[J]. Journal of petroleum science and engineering, 2018, 170: 197–205.
- [36] ENNIS-KING J, PATERSON L. Reservoir engineering issues in the geological disposal of carbon dioxide[J]. Proceedings of the fifth international conference on greenhouse gas control technologies, 2001: 290–295.
- [37] RUMPF B, NICOLAISEN H, ÖCAL C, et al. Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: Experimental results and correlation[J]. Journal of solution chemistry, 1994, 23(3): 431–448.
- [38] GUNTER W, PERKINS E. Aquifer disposal of  $\text{CO}_2$ -rich gases- reaction design for added capacity[J]. Energy conversion and management, 1993, 34(9/10/11): 941–948.
- [39] LEONENKO Y, KEITH D W. Reservoir engineering to accelerate the dissolution of  $\text{CO}_2$  stored in aquifers[J]. Environmental science & technology, 2008, 42(8): 2742–2747.
- [40] ANCHLIYA A, EHLIG-ECONOMIDES C, JAFARPOUR B. Aquifer management to accelerate  $\text{CO}_2$  dissolution and trapping[J]. SPE Journal, 2012, 17(3): 805–816.
- [41] HASSANZADEH H, POOLADI-DARVISH M, KEITH D W. Accelerating  $\text{CO}_2$  dissolution in saline aquifers for geological storage: mechanistic and sensitivity studies[J]. Energy & fuels, 2009, 23(6): 3328–3336.
- [42] EYINLA D S, LEGGETT S, BADROUCHI F, et al. A comprehensive review of the potential of rock properties alteration during  $\text{CO}_2$  injection for EOR and storage[J]. Fuel, 2023, 353: 129219.
- [43] ROSENBAUER R J, KOKSALAN T, PALANDRI J L. Experimental investigation of  $\text{CO}_2$ -brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for  $\text{CO}_2$  sequestration in deep-saline aquifers[J]. Fuel processing technology, 2005, 86(14/15): 1581–1597.
- [44] SPYCHER N, PRUESS K. A phase-partitioning model for  $\text{CO}_2$ -brine mixtures at elevated temperatures and pressures: application to  $\text{CO}_2$ -enhanced geothermal systems[J]. Transport in porous media, 2010, 82(1): 173–196.
- [45] DARWISH N A, HILAL N. A simple model for the prediction of  $\text{CO}_2$  solubility in  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$  system at geological sequestration conditions[J]. Desalination, 2010, 260(1/2/3): 114–118.
- [46] LI Zhaowen, DONG Mingzhe, LI Shuliang, et al. Densities and solubilities for binary systems of carbon dioxide + water and carbon dioxide + brine at  $59^\circ\text{C}$  and pressures to  $29$  MPa[J]. Journal of chemical & engineering data, 2004, 49(4): 1026–1031.

(下转第 97 页)

- chemical, electrochemical, radiolytic and biological stability of ionic liquids and deep eutectic solvents[J]. New journal of chemistry, 2022, 46(37): 17640–17668.
- [27] CAO Yuanyuan, MU Tiancheng. Comprehensive investigation on the thermal stability of 66 ionic liquids by thermogravimetric analysis[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2014, 53(20): 8651–8664.
- [28] 陈文君, 薛智敏, 王晋芳, 等. 低共熔溶剂的热稳定性研究 [J]. 物理化学学报, 2018, 34(8): 904–911.
- [29] ZHOU T, LEI C, LI J, et al. Butadiene sulfone based binary deep eutectic electrolyte for high performance lithium metal batteries[J]. Angewandte Chemie (international Ed in English), 2024, 63(41): e202408728.
- [30] PU Yulai, WANG Qin, DOU Renju, et al. A crown-ether-enabled eutectic electrolyte for ultra-high temperature lithium metal batteries[J]. Energy storage materials, 2024, 67: 103285.
- [31] VOROBYOVA V I, LINYUCHEVA O V, CHYGYR-YNETS O E, et al. Comprehensive physicochemical evaluation of deep eutectic solvents: quantum-chemical calculations and electrochemical stability[J]. Molecular crystals and liquid crystals, 2023, 750(1): 60–68.
- [32] SINCLAIR N S, SHEN Xiaochen, GUARR E, et al. Electrochemical decomposition of primary alcohol groups in deep eutectic solvents[J]. Journal of the electrochemical society, 2021, 168(10): 106506.
- [33] PRADO D M, BURDA C. Untapped potential of fluoride ions in maximizing the electrochemical stability of deep eutectic solvents[J]. journal of physical chemistry letters, 2024, 15(24): 6343–6346.

### 本文引用格式:

陈钰, 赵国健, 田雨润, 等. 含锂型低共熔溶剂的电化学稳定性 [J]. 应用科技, 2025, 52(1): 91–97.

CHEN Yu, ZHAO Guojian, TIAN Yurun, et al. Electrochemical stability of lithium-containing deep eutectic solvents[J]. Applied science and technology, 2025, 52(1): 91–97.

(上接第 83 页)

- [47] WANG Junliang, HE Benben, XIE Lifeng, et al. Determination of CO<sub>2</sub> solubility in water and NaCl solutions under geological sequestration conditions using a fused silica capillary cell with in situ Raman spectroscopy[J]. Journal of chemical & engineering data, 2019, 64(6): 2484–2496.
- [48] WANG Junliang, ZHOU Shuyan, BEI Ke, et al. Using a fused silica capillary cell and in situ Raman spectroscopy to develop a setup for measurement of the volume expansion of carbon dioxide + *n*-hexane[J]. Energy & fuels, 2017, 31(6): 6314–6319.
- [49] International Energy Age. Global Energy & CO<sub>2</sub> Status Report: The latest trends in energy and emissions in 2018[R]. US EIA: Washington, DC, 2018.
- [50] ZHU Daoyi, PENG Shudai, ZHAO Shuda, et al. Comprehensive review of sealant materials for leakage remediation technology in geological CO<sub>2</sub> capture and storage process[J]. Energy & fuels, 2021, 35(6): 4711–4742.

### 本文引用格式:

潘志彦, 郇林军, 郑佳伟, 等. 超临界二氧化碳在深部盐水中溶解封存及影响因素 [J]. 应用科技, 2025, 52(1): 77–83, 97.

PAN Zhiyan, LI Linjun, ZHENG Jiayi, et al. Dissolution storage of supercritical carbon dioxide in deep brine and the influencing factors[J]. Applied science and technology, 2025, 52(1): 77–83, 97.