

CO₂地质封存中碳酸盐岩溶蚀效率影响因素研究

贾赛楠, 刘海龙, 叶先峰

重庆科技大学安全工程学院, 重庆

收稿日期: 2024年3月5日; 录用日期: 2024年3月28日; 发布日期: 2024年4月30日

摘要

随着全球工业化进程的加速推进, 化石燃料的广泛应用导致大气中二氧化碳(CO₂)排放量的急剧增加, 进而加剧了全球气候变化的问题。在此背景下, CO₂捕集与封存(CCS)技术因其对减缓气候变化、实现碳中和目标的关键作用而备受关注。作为CCS技术的关键环节之一, CO₂地质封存中碳酸盐岩溶蚀的效率直接影响着CO₂的长期封存效果。本研究旨在深入探讨CO₂地质封存中碳酸盐岩溶蚀效率的影响因素, 以为提高CO₂封存效率和确保封存长期稳定性提供科学依据和技术支持。本文详细介绍了CO₂地质封存的多种方案, 并分析了各自的优缺点。随后, 论文深入探讨了碳酸盐岩溶蚀的动力学过程和速率规律, 包括表面溶蚀、体积溶蚀和溶孔扩张, 并讨论了影响这些过程的因素, 如地质条件、物理因素(温度、压力)和化学因素(pH值、溶解度等)。最后, 总结了CO₂地质封存研究的进展, 并强调了了解和控制碳酸盐岩溶蚀效率的影响因素对提高CO₂封存效率、确保封存稳定性的重要性。

关键词

二氧化碳, 碳捕集与封存技术(CCS), 地质封存, 碳酸盐岩

Research of Factors Affecting Carbonate Dissolution Efficiency in CO₂ Geologic Sequestration

Sainan Jia, Hailong Liu, Xianfeng Ye

School of Safety Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

Received: Mar. 5th, 2024; accepted: Mar. 28th, 2024; published: Apr. 30th, 2024

Abstract

With the acceleration of global industrialisation, the widespread use of fossil fuels has led to a

dramatic increase in atmospheric carbon dioxide (CO₂) emissions, which in turn has exacerbated the problem of global climate change. In this context, CO₂ capture and storage (CCS) technology has attracted much attention due to its key role in mitigating climate change and achieving the goal of carbon neutrality. As one of the key aspects of CCS technology, the efficiency of carbonate dissolution in CO₂ geological storage directly affects the long-term CO₂ storage effect. The aim of this study is to explore the influencing factors of carbonate rock dissolution efficiency in CO₂ geological storage, with a view to providing scientific basis and technical support for improving the efficiency of CO₂ storage and ensuring the long-term stability of storage. This paper introduces in detail the various options of CO₂ geological storage and analyses the advantages and disadvantages of each. Subsequently, the kinetic process and rate law of carbonate dissolution, including surface dissolution, volume dissolution and pore dilatation, are discussed in depth, and the factors affecting these processes, such as geological conditions, physical factors (temperature, pressure) and chemical factors (pH, solubility, etc.), are also discussed. Finally, the progress of CO₂ geological storage research is summarized, and the importance of understanding and controlling the factors influencing the dissolution efficiency of carbonate rocks is emphasised to improve the efficiency of CO₂ storage and ensure storage stability.

Keywords

Carbon Dioxide, Carbon Capture and Storage (CCS) Technology, Geological Storage, Carbonate Rocks

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着全球能源需求的增长和化石燃料的广泛使用,大量的二氧化碳(CO₂)被排放到大气中,导致全球气候变化的加剧。2019年来,全球气候变暖加速,洪水、暴雨、干旱等多项灾害历史记录被刷新,生态系统遭到破坏。根据世界各国科学家预测,到本世纪末,温室气体排放的增长量将使其在大气中的浓度增加一倍,从而导致全球的平均温度上升 6°C。短期内我国难以改变能源结构,所以我们迫切的需要发展低碳技术[1]。

尽管目前世界各国提倡低碳生活和使用新能源,全球能源清洁化转型仍是一个漫长过程。在经济和人口增长的推动下,全球能源消费总量将持续增长,2050年前化石能源仍将占据主体地位[2]。

二十大报告中提出:积极稳妥推进碳达峰碳中和。实现碳达峰碳中和是一场广泛而深刻的经济社会系统性变革[3]。因此如何减少二氧化碳在大气中含量的问题已成为国际科学研究领域重要的研究方向。

为了减缓环境恶化的速度,实现“碳中和”的目标,关键是控制 CO₂ 的排放量。CO₂ 捕集与封存(CCS)是一种有效降低 CO₂ 排放量的重要技术手段。碳酸盐岩溶蚀是指 CO₂ 与地下水和岩石中的碳酸盐反应形成碳酸溶液的过程。碳酸溶液的生成会导致岩石的溶蚀和孔隙度的增加,从而促进 CO₂ 的封存。因此,了解和控制 CO₂ 地质封存中碳酸盐岩溶蚀效率的影响因素具有重要意义。

2. CO₂ 地质封存方案

2.1. CO₂ 地质封存概述

CO₂ 地质封存是指通过工程技术手段将捕集的 CO₂ 储存于地质构造中,实现与大气长期隔绝的过程。

我国已完成了全国范围内 CO₂ 理论封存潜力评估, 陆上地质利用与封存技术的理论总容量为万亿吨以上[4]。

在捕获和运输过程之后, 需要将 CO₂ 储存起来, 以减少大气中 CO₂ 的含量。地下岩石结构中的存储是研究集中的项目之一。主要的地质储存选项有: 石油和天然气储层、深层盐水层、深层煤层(强化煤层甲烷回收)、洞穴和矿井。这些储存选项的技术处于不同的发展阶段。与碳氢化合物的勘探和生产相关的技术至关重要, 因为这些技术可直接应用于二氧化碳储存。通过将 CO₂ 注入油田的 EOR 已经在美国作为一种商业三次采油技术进行了实践, 而自 1996 年以来, 在挪威的 Sleipner 气田已经成功运行了在近海含水层中储存 CO₂ 的首次商业应用[5]。目前也在研究其他封存方案, 如欧盟支持的波兰煤层封存二氧化碳试点项目。

2.2. 油气田封存

油气田已经证明了其在长期地质内储存石油和天然气的的能力, 因此油气田可以作为 CO₂ 的长期储存场所。当人们可以利用 CO₂ 注入来实现提高油(或气)采收率时, 这种选择十分合适。借助 CO₂ 注入提高天然气采收率(EGR)仍处于研究阶段[6]。

理论上的储存潜力是相当大的; 据估计, 欧洲碳氢化合物储层的理论潜力超过 40 亿吨二氧化碳, 其中 7 亿吨可以储存在油田。油气田的一个缺点是它们中的大多数都离排放 CO₂ 的发电厂相当远(北海地区)。开采天然气和钻井的完整性可能意外泄漏 CO₂, 除此之外还应特别注意意外断裂[7]。

2.3. 咸水层封存

CO₂ 被注入咸水层主要有四种俘获机理分别为: 结构俘获, 残余俘获, 溶解俘获以及矿化俘获。其中, 矿化俘获是 CO₂ 的酸性水溶液与储层岩石矿物经过一系列的化学反应, 最终以碳酸盐矿物形式被固定在地层中。

咸水层封存在存储容量方面具有巨大的潜力, 尽管可用的估计潜力的不确定性很高[8]。由于这些地层含盐量高, 它们不能用作饮用水源或灌溉水源。为了使这种类型的含水层有资格进行地质储存, 特别是陆上储存, 需要进行大量的表征和测试工作[9]。其中, 勘测水平将决定咸水层 CO₂ 封存的准备时间。第一个大规模的 CO₂ 储存工程将 CO₂ 注入海底以下 800 至 1000 米深处的含水层(靠近挪威北海的 Sleipner 气田)。

2.4. 深层煤层地质封存

近年来, 使用 CO₂ 提高煤层气采收率(ECBM)已经吸引了很多关注。地球的沉积盆地含有大量的煤。面临的挑战是以经济可行的方式释放煤层气资源。ECBM 吸引人的一个方面是对于产生的每一份气体, 煤基质中至少可以吸收两种 CO₂ 分子[10]。与开发 ECBM 相关的主要问题之一是大多数不可开采煤的低渗透性。在许多情况下, 煤炭储量靠近有排放二氧化碳的发电厂的工业中心。

2.5. 洞穴和矿井封存

岩盐和废弃煤矿中的洞穴可以作为潜在的 CO₂ 储存结构, 尽管储存能力有限。盐穴可用于临时储存, 以缓冲二氧化碳废气流, 或将二氧化碳用于其他商业目的[10]。这些结构被认为不太适合长期储存二氧化碳; 与此同时, 它们必须与废物处理等其他应用竞争。废弃的煤矿出现在前德国、英国、比利时和荷兰的煤矿区。这些开采的煤层具有增加的渗透性, 这提高了 CO₂ 的注入能力。然而, 覆盖层的密封能力值得怀疑。在德国和英国, 有大量证据表明, 在主要的煤矿开采区, 气体泄漏到地表, 这使得废弃煤矿中的 CO₂ 储存对这些地区不太有吸引力。

3. 碳酸盐岩溶蚀的动力学过程和速率规律

3.1. 表面溶蚀

表面溶蚀主要是通过溶液中的酸性成分(主要是 CO_2 溶于水形成的弱酸)与碳酸盐矿物的直接接触和反应来进行的。这一过程受到多种因素的影响,包括溶液的酸碱度(pH)、 CO_2 的浓度、水温以及岩石表面的特性。当酸性溶液与碳酸盐矿物接触时,会导致碳酸盐溶解,从而形成新的地貌特征,如溶洞和岩溶地形。

Dreybrodt 和 Buhmann [11]的研究聚焦于二氧化碳水溶液与碳酸盐岩石之间的化学反应动力学。他们指出, CO_2 的压力、水温以及水的化学组成是影响溶蚀速率的关键因素。此外,他们通过模型模拟展示了溶蚀速率如何随环境条件变化而变化,为理解地质封存过程中的碳酸盐岩溶蚀提供了理论基础。Gerdemann [12]等人的研究侧重于 CO_2 封存过程中碳酸盐溶解的微观机制。他们的研究表明, CO_2 的注入导致地下水化学环境变化,促使碳酸盐矿物溶解,增加了孔隙度和渗透性。他们强调了微观尺度上溶解过程的重要性,并探讨了如何通过控制 pH 值和碳离子浓度来优化 CO_2 封存效率。Apps [13]等人的研究通过多尺度模拟,分析了地质封存 CO_2 时碳酸盐岩溶蚀的复杂过程。他们的模型包括了从微观到宏观的各种尺度,以及不同温度、压力和化学环境下的溶蚀动态。他们的研究提供了一个全面的视角来理解碳酸盐岩在 CO_2 封存中的溶蚀行为,特别是溶蚀过程如何影响封存库的长期稳定性和容量。

3.2. 体积溶蚀

体积溶蚀涉及到岩石内部的化学反应,这些反应在岩石的孔隙和裂缝中发生。这种溶蚀方式不仅与溶液的化学性质有关,还与岩石的物理性质(如孔隙度和裂缝的分布)紧密相关。随着溶液通过岩石的内部流动,岩石内部的碳酸盐矿物会逐渐溶解,进一步增加岩石的孔隙度和渗透性。

Liu L [14]等人的研究通过岩石学、X 射线衍射和稳定同位素分析,探讨了 CO_2 地质封存引发的砂岩变化。此研究还讨论了地质背景、砂岩的岩石学特征、成岩矿物的成因顺序、 CO_2 的来源以及成岩作用的开放或封闭系统特性。该研究强调了在考虑地质封存策略时必须考虑到的复杂物理性质和化学性质相互作用效应。Larson E B [15]等人讨论了碳酸盐岩石溶解的理论基础、现场方法和实验方法,以及溶解过程中形成的微纹理。此外,文章还探讨了喀斯特溶解对全球碳封存的潜在影响,以及将 CO_2 注入碳酸盐储层进行碳封存的相关研究。研究结果表明,碳酸盐岩石的岩石学和岩石纹理对其溶解速率有显著影响。

3.3. 溶孔扩张

溶孔扩张是指随着时间的推移,由于溶液中的酸性成分与岩石内部碳酸盐的持续反应,原有的孔隙和裂缝会逐渐扩大的过程。这一过程会导致岩石内部结构的重组,形成更大的空腔,甚至可能改变地下水的流动路径。溶孔扩张的速率与多种因素有关,包括流体的化学组成、温度、流速以及岩石的原始结构特征。

Xia Wang [16]等人提出了一种理论,重点研究碳酸盐岩在 CO_2 饱和水中溶解时孔隙扩大的机理。他们研究了流体流动动力学、矿物学和孔隙结构等因素对溶蚀孔隙扩大的影响。研究还讨论了碳酸盐在地幔楔形区的溶解和迁移机制,以及这些过程对全球碳循环的潜在影响。研究结果对于理解地幔楔形区的碳循环、俯冲板块的碳酸盐稳定性以及深部地幔的碳储量具有重要意义。

4. 碳酸盐岩溶蚀影响因素

4.1. 地质条件

本部分探讨地下储层的地质条件对碳酸盐岩溶蚀的影响,如渗透性、孔隙度、孔隙连通性等。地质

条件是影响碳酸盐岩溶蚀的重要因素之一。地下储层的渗透性、孔隙度和孔隙连通性等地质特征对溶蚀作用的发生和发展具有重要影响。

4.1.1. 渗透性

渗透性是指储层中流体流动的能力，是溶蚀作用的基本条件。渗透性越高，储层中的流体越容易流动，溶蚀作用发生的可能性也就越大。例如，某地下储层的岩石具有高度透水性的砂岩层，流体可以通过砂岩中的细小孔隙和裂缝快速流动，这样可以加速溶蚀作用的进行。

4.1.2. 孔隙度

孔隙度是指储层中孔隙体积与总体积的比例，是衡量岩石孔隙性质的指标。孔隙度越大，储层中的溶蚀介质(如地下水)可以更充分地接触到岩石颗粒表面，从而促进溶蚀作用的发生。举例来说，某地下储层的碳酸岩层具有高孔隙度，这意味着岩石中存在较多的孔隙空间，地下水可以充分渗透到岩石中，溶蚀作用会相对较强。

4.1.3. 孔隙连通性

孔隙连通性是指储层中孔隙之间的连接情况，是流体渗透和溶蚀作用的重要因素。如果储层中的孔隙连通性较好，地下水可以自由地在岩石中流动，并将溶蚀产物带离溶蚀区域，这样有利于溶蚀作用的进行。举例来说，某地下储层的碳酸盐岩具有发育良好的裂缝系统，地下水可以通过裂缝快速流动，溶蚀作用会受到裂缝网络的促进。

4.2. 物理因素

4.2.1. 温度

温度是影响碳酸盐岩溶蚀速率和程度的关键因素之一。一般来说，随着温度的升高，溶液中溶解的气体(如 CO_2)的溶解度会降低，导致溶液中可溶性碳酸盐的浓度减少，从而降低了溶蚀速率。

然而，当温度超过碳酸盐岩的临界温度时，溶蚀速率反而会增加。这是因为在高温下，溶液中的活性物种增加，使得碳酸盐岩溶蚀的速率加快。此外，高温还会增加溶液的流动性和扩散速率，进一步促进了碳酸盐岩的溶蚀过程。

4.2.2. 压力

压力是另一个影响碳酸盐岩溶蚀的重要物理因素。一般来说，随着压力的增加，溶液中可溶性碳酸盐的浓度会增加，从而增加了溶蚀速率。

在高温高压条件下，压力对碳酸盐岩溶蚀的影响可能更为复杂。一些研究表明，在高温高压条件下，压力的增加可能会降低碳酸盐岩的溶蚀速率。这可能是由于高温高压条件下，溶液中的溶质扩散速率增加，导致了碳酸盐岩中的溶质快速扩散并与周围的溶液达到平衡，减缓了溶蚀反应。

4.3. 化学因素

地下水的化学成分对碳酸盐岩溶蚀有重要影响。地下水中的溶解物质可以与碳酸盐岩发生化学反应，加速溶蚀过程。其中，pH 值是一个重要的化学因素，它可以影响溶解度和溶液中的化学反应速率。

碳酸盐岩的主要成分是碳酸钙(CaCO_3)，在地下水中，pH 值的变化会导致 CaCO_3 的溶解度发生变化。当 pH 值较低时，地下水呈酸性，酸性条件下 CaCO_3 的溶解度较高。例如，硫酸和盐酸等强酸可以与碳酸钙反应，产生可溶性的钙盐，加速溶蚀过程。相反，当 pH 值较高时，地下水呈碱性，碳酸钙的溶解度较低。

除了 pH 值，地下水中的其他溶解物质也可以影响碳酸盐岩的溶蚀过程。例如，含有硫酸盐、硝酸

盐、氯化物等的地下水，可以与碳酸钙发生化学反应，形成可溶性的钙盐，促进溶蚀。另外，有机物质也可以影响碳酸盐岩的溶蚀过程，有机酸可以与碳酸钙反应，形成可溶性的钙盐。美国卡尔斯巴德洞穴就是由于地下水含有硫酸盐和碳酸钙发生反应，形成溶洞而形成的。这里的地下水含有大量的硫酸盐，与碳酸钙反应产生可溶性的钙盐，加速了洞穴的形成。

总之，地下水的化学成分、pH 值以及溶解度等化学因素都对碳酸盐岩溶蚀有重要影响。通过了解这些影响因素，可以更好地理解碳酸盐岩溶蚀的过程。

5. 结论

本文主要回顾了 CO₂ 地质封存的研究进展，分析了 CO₂ 地质封存中碳酸盐岩溶蚀的动力学过程和速率规律及其主要影响因素。得出结论如下：

1) 碳酸盐岩溶蚀过程及其影响因素：本文详细分析了碳酸盐岩溶蚀的动力学过程，包括表面溶蚀、体积溶蚀和溶孔扩张，并探讨了影响这些过程的多种因素，如地质条件(渗透性、孔隙度、孔隙连通性)、物理因素(温度、压力)和化学因素(pH 值、溶解度等)。这些因素共同决定了溶蚀效率和 CO₂ 封存的效果。

2) 提高封存效率的研究方向：为了提高 CO₂ 地质封存的效率和确保封存库的长期稳定性，需要深入理解和控制影响碳酸盐岩溶蚀效率的各种因素。这包括对不同地质封存方案的评估，以及对溶蚀过程中物理和化学因素的细致研究，从而为 CO₂ 地质封存提供科学依据和技术支持。

基金项目

重庆科技大学研究生科技创新项目“CO₂ 地质封存中碳酸盐岩溶蚀效率影响因素研究”(YKJXC2220711)。

参考文献

- [1] 马瑾. 地质封存条件下超临界二氧化碳运移规律研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 清华大学, 2013.
- [2] 梁玲, 孙静, 岳脉健, 等. 全球能源消费结构近十年数据对比分析[J]. 世界石油工业, 2020, 27(3): 41-47.
- [3] 习近平: 高举中国特色社会主义伟大旗帜为全面建设社会主义现代化国家而团结奋斗——在中国共产党第二十次全国代表大会上的报告[J]. 创造, 2022, 30(11): 6-29.
- [4] 孙国超, 祁建伟, 袁圣娟. 我国碳捕集利用与封存技术现状及中国石化集团南京工程有限公司“双碳”相关技术研发进展[J]. 磷肥与复肥, 2021, 36(10): 6-10.
- [5] 周银邦, 王锐, 何应付, 等. 咸水层 CO₂ 地质封存典型案例分析及对比[J]. 油气地质与采收率, 2023, 30(2): 162-167.
- [6] 王军良, 李桂璇, 周义明, 等. 二氧化碳在油气田地质封存中溶解物性的研究进展[J]. 油田化学, 2018, 35(3): 550-561.
- [7] 李光, 刘建军, 刘强, 等. 二氧化碳地质封存研究进展综述[J]. 湖南生态科学学报, 2016, 3(4): 41-48.
- [8] 杨光, 李宾飞, 李兆敏, 等. 二氧化碳地质封存与利用技术进展与展望[C]//中国地质大学(武汉), 西安石油大学, 陕西省石油学会. 2023 油气田勘探与开发国际会议论文集 III. 2023: 9.
- [9] 刘操, 闫江伟, 赵春辉, 等. 煤中超临界 CO₂ 解吸滞后机理及其对地质封存启示[J/OL]. 煤炭学报: 1-16. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2023.0738>, 2024-03-16.
- [10] 包琦, 叶航, 刘琦, 等. 不同地质体中 CO₂ 封存研究进展[J/OL]. 低碳化学与化工: 1-10. <https://10.048.146/j.issn.2097-2547.20230266>, 2024-03-16.
- [11] Buhmann, D. and Dreybrodt, W. (1987) Calcite Dissolution Kinetics in the System H₂O CO₂ CaCO₃ with Participation of Foreign Ions. *Chemical Geology*, **64**, 89-102. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90154-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90154-9)
- [12] Chen, Z.Y., O'Connor, W .K. and Gerdemann, S.J. (2010) Chemistry of Aqueous Mineral Carbonation for Carbon Sequestration and Explanation of Experimental Results. *Environmental Progress*, **25**, 161-166. <https://doi.org/10.1002/ep.10127>

- [13] Zheng, L., Apps, J.A., Zhang, Y., *et al.* (2009) Reactive Transport Simulations to Study Groundwater Quality Changes in Response to CO₂ Leakage from Deep Geological Storage. *Energy Procedia*, **1**, 1887-1894. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.246>
- [14] Zhao, S., Liu, L. and Liu, N. (2018) Petrographic and Stable Isotopic Evidences of CO₂-Induced Alterations in Sandstones in the Lishui Sag, East China Sea Basin, China. *Applied Geochemistry*, **90**, 115-128. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.01.004>
- [15] Larson, E.B. and Emmons, R.V. (2021) Dissolution of Carbonate Rocks in a Laboratory Setting: Rates and Textures. *Minerals*, **11**, 605. <https://doi.org/10.3390/min11060605>
- [16] Wang, X., Wang, Z., Liu, Y., Park, J., Kim, J. Li, M. and Zou, Z. (2021) Calcium Stable Isotopes of Tonga and Mariana Arc Lavas: Implications for Slab Fluid-Mediated Carbonate Transfer in Cold Subduction Zones. *Journal of Geophysical Research. Solid Earth*, **126**, e2020JB020207. <https://doi.org/10.1029/2020JB020207>