# 采空区碳封存条件下 CO2-水界面特性及溶解传质规律

李树刚<sup>1,2,3</sup>,张静非<sup>1,2,3</sup>,林海飞<sup>1,2,3</sup>,包若羽<sup>2,3,4</sup>,丁 洋<sup>1,2,3</sup>,白 杨<sup>1,2,3</sup>,周雨璇<sup>1,2,3</sup>,朱 冰<sup>1,2,3</sup> (1. 西安科技大学安全科学与工程学院,陕西西安 710054; 2. 西安科技大学西部矿井开采及灾害防治教育部重点试验室,陕西西安 710054; 3. 煤炭行业西部矿井瓦斯智能抽采工程研究中心,陕西西安 710054; 4. 应急管理部信息研究院,北京 100029)

摘 要:采空区 CO,封存作为解决煤炭行业碳排放难题的重要负碳技术储备,在采空区废弃资源二 次利用、CO,封存等方面具有广泛的应用前景。利用原位界面张力测定仪开展了不同温压、地层 水矿化度及阳离子溶液类型对 CO,地层水系统的界面张力 (IFT) 影响规律实验,明晰了 CO,注入含 水碎胀煤岩体中的气液界面扩散效应,并将基于统计缔合理论结合兰纳-琼斯势能模型的状态方 程 (SAFT-LJ 状态方程) 与密度梯度理论 (DGT) 结合预测了 IFT 理论值;利用自主研发的地质封存 地化反应模拟实验平台对相同条件下的 CO2 溶解性进行了探究实验,得到了采空区储层环境下 CO2 溶解度变化特征,采用 D-S 模型计算了对应 CO2 溶解度理论值。实验结果表明:环境温度一 定时,采空区储层压力与 IFT 呈线性负相关关系,储层温度升高, IFT 相应增加,但变化幅度较小; 温压条件一定时, 矿化度与 IFT 存在正相关性, 且在本实验范围内, 低压、高温、高矿化度会促 使  $I_{\rm FT}$  升高;  $CO_2$ -盐溶液之间的  $I_{\rm FT}$  呈现出随着阳离子价态升高而增大的现象 ( $K^+ < Na^+ < Ca^{2+} < Ca^{2+}$ Mg<sup>2+</sup>); 采空区储层压力与 CO<sub>2</sub> 溶解度呈正相关关系, 当温度为 25 ℃、纯水条件下, 压力由 0.5 MPa 增至 2.5 MPa, 对应 CO, 溶解度由 0.162 7 mol/kg 升至 0.714 1 mol/kg; CO, 溶解度随着温度 与矿化度的升高而降低;相同质量分数下,一价阳离子溶液(NaCl、KCl)比二价阳离子溶液 (CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>)可溶解更多的 CO<sub>2</sub>。注入采空区中的游离相 CO<sub>2</sub>克服界面张力通过扩散溶解传质 作用打破了采空区地层的地球化学平衡,通过明确环境温压条件、采空区水环境对 IFT 及 CO,溶 解度的影响规律,阐明CO,地层水气液界面效应及溶解传质机理,以期为采空区CO,封存安全性 及封存量评估提供理论基础。

关键词:采空区;CO<sub>2</sub> 封存安全性;气液界面扩散-溶解;界面张力;溶解度 中图分类号:X701 文献标志码:A 文章编号:0253-9993(2024)01-0513-15

# Research on the characteristics of CO<sub>2</sub>-water interface and the law of dissolution and mass transfer under the condition of carbon sequestration in goaf

LI Shugang<sup>1, 2, 3</sup>, ZHANG Jingfei<sup>1, 2, 3</sup>, LIN Haifei<sup>1, 2, 3</sup>, BAO Ruoyu<sup>2, 3, 4</sup>, DING Yang<sup>1, 2, 3</sup>, BAI Yang<sup>1, 2, 3</sup>, ZHOU Yuxuan<sup>1, 2, 3</sup>, ZHU Bing<sup>1, 2, 3</sup>

(1. College of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710054, China; 2. Key Laboratory of Western Mine Exploitation and Hazard Prevention, Ministry of Education, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 3. Western Engineering Research Center of Mine Gas Intelligent Drainage for Coal Industry, Xi'an 710054, China; 4. Information Institute of the Ministry of Emergency Management,

- 收稿日期: 2023-09-25 修回日期: 2023-11-01 责任编辑: 王晓珍 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.ST23.1206 基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目 (52374227,52074217); 陕西省自然科学基础研究计划资助项目 (2021JLM-26)
- 作者简介:李树刚 (1963—), 男, 甘肃会宁人, 教授, 博士生导师。E-mail: lisg@xust.edu.cn
- 通讯作者:张静非(1993—),男,甘肃陇南人,博士研究生。E-mail: 782356383@qq.com
- **引用格式:**李树刚,张静非,林海飞,等.采空区碳封存条件下 CO<sub>2</sub>-水界面特性及溶解传质规律[J].煤炭学报,2024, 49(1):513-527.

LI Shugang, ZHANG Jingfei, LIN Haifei, et al. Research on the characteristics of CO<sub>2</sub>-water interface and the law of dissolution and mass transfer under the condition of carbon sequestration in goaf[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(1): 513–527.



Beijing 100029, China)

Abstract: As an important negative carbon technology to solve the carbon emission problem in the coal industry, the  $CO_2$ sequestration in the mine goaf has a wide application prospect in the secondary utilization of waste resources in the goaf and the capture and storage of CO2. In this study, the influence of different temperatures and pressures, formation water salinity and cationic solution type on the interfacial tension  $(I_{\rm FT})$  of CO<sub>2</sub>-formation water system was investigated by using insitu interfacial tension meter. The gas-liquid interface diffusion effect of  $CO_2$  injection into water-bearing coal rock mass was clarified. The equation of state (SAFT-LJ equation of state) based on statistical association theory combined with the Lanner-Jones potential energy model and density gradient theory (DGT) were combined to predict the theoretical value of  $I_{\rm FT}$ . Using a self-developed geological sequestration and geochemical reaction simulation experimental platform, various exploratory experiments were conducted to investigate the solubility of CO2 under the same conditions. The characteristics of CO<sub>2</sub> solubility variation in the reservoir environment of the goaf were obtained, and the corresponding theoretical values of CO2 solubility were calculated using the D-S model. The experimental results show that when the ambient temperature is constant, the reservoir pressure in the goaf is linearly negatively correlated with the  $I_{\rm FT}$  value. As the reservoir temperature increases, the IFT value increases correspondingly, but the change range is small. Under constant temperature and pressure conditions, there is a positive correlation between salinity and  $I_{\rm FT}$  value. Within the scope of this experiment, low pressure, high temperature, and high salinity promote an increase in the  $I_{\rm FT}$  value. The  $I_{\rm FT}$  values between CO<sub>2</sub>-salt solutions show an increasing trend with the increasing valence of cations ( $K^+ < Na^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}$ ). The pressure of the depleted reservoir is positively correlated with the CO<sub>2</sub> solubility. When the temperature is 25 °C and under conditions of pure water, as the pressure increases from 0.5 MPa to 2.5 MPa, the corresponding CO<sub>2</sub> solubility increases from 0.1627mol/kg to 0.714 1 mol/kg. The CO<sub>2</sub> solubility decreases with the increases of temperature and salinity. Under the same concentration, monovalent cation solutions (NaCl, KCl) can dissolve more  $CO_2$  than divalent cation solutions (CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>). The free phase CO<sub>2</sub> injected into the goaf overcomes the interfacial tension and breaks the geochemical balance of the goaf strata through diffusion and dissolution mass transfer. By clarifying the influence of reservoir temperature and pressure conditions and goaf water environment on  $I_{\rm FT}$  value and CO<sub>2</sub> solubility, the gas-liquid interface effect and dissolution mass transfer mechanism of CO<sub>2</sub>-formation water are clarified, so as to provide a theoretical basis for the safety and evaluation of CO<sub>2</sub> sequestration in the closed mine goaf.

Key words: goaf; the safety of  $CO_2$  sequestration; gas-liquid interface diffusion-dissolution; interfacial tension; solubility

碳排放导致的全球气候变暖问题日益显著,加快 了能源行业低碳化结构调整的进程<sup>[1-3]</sup>。CO<sub>2</sub> 排放作 为温室效应加剧的主要源头,与煤炭等化石能源使用 密切相关<sup>[4-5]</sup>。"双碳"战略目标的推行要求在煤炭绿 色低碳发展的基础上,应同时积极探索碳捕集、封存 和利用 (CCUS)技术,最大限度实现 CO<sub>2</sub> 的捕捉封存、 回收循环及资源化利用<sup>[6-8]</sup>。对煤矿而言,CO<sub>2</sub> 封存目 标地质体主要为深部不可采煤层,而采空区作为非常 规潜在封存地质体前景同样不容小觑<sup>[9-10]</sup>。采空区 CO<sub>2</sub> 封存作为解决煤炭行业碳排放难题的重要负碳 技术储备,在采空区废弃资源二次利用、碳减排等方 面具有广泛的应用价值<sup>[11-13]</sup>。

CO<sub>2</sub> 在采空区碳封存的主要形式包括物理封存 (构造封存、残余气封存)与化学封存(溶解封存、矿化 封存)<sup>[14-15]</sup>。就安全性而言,化学封存尤其是矿化封存 被认为是安全性最高的封存方式。其中,CO<sub>2</sub>的扩散 溶解传质是化学封存发生的首要条件<sup>[16-17]</sup>。采空区 上部覆岩与侧向封闭墙(煤柱+注浆封堵墙)形成封存 空间,注入的游离态 CO<sub>2</sub> 会扩散溶解形成 CO<sub>2</sub>-水体 系<sup>[18-19]</sup>,打破地层的地球化学平衡,经历 CO<sub>2</sub>(g)→ CO<sub>2</sub>(aq)→HCO<sub>3</sub>→CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的一系列动态化学转化过 程<sup>[20-21]</sup>。溶解度和反应程度受气液界面张力、环境温 压、地层水离子质量分数等因素影响。

 $CO_2$ 充注进入采空区后的扩散传质效率受到气 液界面张力较大影响。CHOW等<sup>[22]</sup>通过实验,在 298~488 K和 0~50 MPa条件下测量了 (N<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>)+ H<sub>2</sub>O 的界面张力 (Interfacial Tension,以下简称为  $I_{FT}$ ), 并改进了经验系数;美合日阿依·穆太力普等<sup>[23-24]</sup>重 点对封存地层温度、压力条件下的 CO<sub>2</sub>-咸水/油相间  $I_{FT}$ 、岩石接触角 (CA)、CO<sub>2</sub>溶解度及溶解 CO<sub>2</sub> 的咸 水 pH、CO<sub>2</sub>-油混相压力等相界面特性进行了实验和 数值分析; 邸梦瑶等<sup>[25]</sup>开展了深部咸水层环境下 CO<sub>2</sub>-水界面张力模型计算研究,并指出了界面张力测 定对 CO<sub>2</sub> 安全封存的应用价值。CO<sub>2</sub> 在地层水中的 溶解度直接影响化学封存效率,研究点主要包括多尺 度实验室研究及溶解度模型重构等<sup>[26]</sup>。实验研究方 面,龙震宇等<sup>[27]</sup>利用高温高压反应釜等设备,测量不 同温度、压力、矿化度下 CO<sub>2</sub> 在水中的溶解度,明确 了 CO<sub>2</sub> 在水中的溶解规律;马丽丽等<sup>[28]</sup>通过恒温水浴 振荡器使静态溶解平衡的 CO<sub>2</sub>-水体系中的流体产生 回旋运动,以此研究流体的流速对 CO<sub>2</sub>-水体系静态 溶解平衡的影响;溶解度模型研究方面,几乎所有的 建模原理都是从热力学基本原理出发<sup>[29]</sup>,DUAN 等<sup>[30-31]</sup> 建立了预测 CO<sub>2</sub> 在纯水和 NaCl 水溶液中溶解度的模 型; MAO 以及 LI 等<sup>[32-33]</sup>均采用基于 Pitzer 电解质理 论的活度系数和 Peng-Robinson 状态方程的方法建立 了 CO<sub>2</sub> 在不同条件下的溶解度热力学模型。

虽然前期探索 CO<sub>2</sub> 地下封存技术的方式较多,但 多是基于 CO<sub>2</sub> 的超临界态处理,对采空区储层环境下 气态 CO<sub>2</sub> 气液界面扩散-溶解机理的探索有待进一步 分析。笔者利用原位界面张力测定仪开展了不同温 压、地层水矿化度及阳离子溶液种类对 CO<sub>2</sub>-地层水 系统的 *I*<sub>FT</sub> 影响规律实验,明晰了 CO<sub>2</sub> 注入含水碎胀 煤岩体中的气液界面扩散效应,并将基于统计缔合理 论结合兰纳-琼斯势能模型的状态方程 (SAFT-LJ 状 态方程)与密度梯度理论 (DGT)结合预测了 *I*<sub>FT</sub> 理论 值;其次利用自主研发的地质封存地化反应模拟实验 平台对相同条件下的 CO<sub>2</sub> 溶解性进行了探究实验,得 到了采空区储层环境下 CO<sub>2</sub> 溶解度变化特征,采用 D-S 模型计算了对应 CO<sub>2</sub> 溶解度理论值,进一步阐明了 CO<sub>2</sub>-地层水界面效应与溶解传质的耦合关系,以期为 采空区 CO<sub>2</sub> 安全高效封存提供理论依据。

## 1 实验流程及设备

#### 1.1 地质背景

本次实验以黄陵矿区某矿采空区为研究对象,该 矿区位于鄂尔多斯盆地南缘,主要含煤地层为侏罗系 中统延安组,目标区储层埋深 628~632 m,实测研究 采空区温度处于 24~38 ℃,采空区积水的水化学类 型以 SO<sub>4</sub>・Cl—Na、Cl・SO<sub>4</sub>—Na 为主。

# 1.2 实验系统

(1) 界面张力测定系统。CO<sub>2</sub>-地层水系统界面张 力测定采用自主研发的原位界面张力测定仪,如图 1(b) ②所示。

设备主要包括密闭釜体、进气控压装置、溶液/釜 体控温装置、进液装置、高分辨率摄像头以及抽真空 装置等。可实现 CO<sub>2</sub> 气氛环境中不同温度 (25~60 ℃)、 压力 (0~6 MPa) 条件的参数测定。



注:①目标采空区水质检测结果(离子质量分数);②界面张力测定实验;③CO<sub>2</sub>地质封存地化反应模拟实验平台;④原位界面张力测定仪; ⑤联用溶液检测装置(离子色谱、多参数离子计、水质检测仪)。

图 1 整体研究思路、实验设备及流程

Fig.1 Overall research ideas, experimental equipment and flow chart

(2)溶解性实验系统。CO<sub>2</sub>溶解实验采用自主研 发的 CO<sub>2</sub>地质封存地化反应模拟实验平台进行 (图 1(b)③),主要包括 CO<sub>2</sub>储气/供气单元、加载增压 单元、温控单元、反应/平衡单元、自动控制单元以及 数据监测单元等,适用温度和压力分别为 0~300 ℃ 和 0~30 MPa。平衡/反应釜中的溶液通过不锈钢搅 拌架搅拌,实现动/静条件下的平衡状态(搅拌转速 0~1 000 r/min)。同时,笔者采用 DZS-708L 型多参数 水质检测仪(可检测 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、 PXS-CO<sub>2</sub>型多参数离子计(可检测 H<sup>+</sup>、CO<sub>2</sub>(aq)、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)和 AQUION 型离子色谱仪测定水中矿化度和 各离子浓度参数(图 1(c)⑤)。

#### 1.3 实验流程

(1)根据目标采空区储层环境确定实验参数,并采 集现场水样进行水质检测(图 1(a)①),具体选取依据 如 1.4 部分(关键实验参数选取)所示。

(2)利用自主研发的原位界面张力测定仪进行不同模拟储层环境下, CO<sub>2</sub>-水界面张力变化规律实验研究。首先进行实验系统的气密性测试, 以保证实验设备的可靠稳定性, 并开展不同温度 (25~45 ℃)、压力 (0.5~2.5 MPa)、矿化度 (0.5%~2.5%)、离子溶液类型 (NaCl、MgCl<sub>2</sub>、KCl、CaCl<sub>2</sub>)条件下, 自变量对 *I*<sub>FT</sub> 变化影响规律实验。

(3)利用 CO<sub>2</sub> 地质封存地化反应模拟实验平台进

行不同模拟储层环境下, CO<sub>2</sub> 溶解特性变化规律探究 实验。首先进行实验系统的气密性测试, 以保证实验 设备的可靠稳定性, 并开展不同温度 (25~45 ℃)、压 力 (0.5~2.5 MPa)、矿化度 (0~2.5%)、离子溶液类型 (NaCl、MgCl<sub>2</sub>、KCl、CaCl<sub>2</sub>)条件下, 自变量对溶液 离子变化及溶解度影响规律实验。搅拌转速设定 200 r/min, 模拟动态条件下的平衡状态。实验平台外 接 PXS-CO<sub>2</sub> 型多参数离子计与离子色谱, 对反应液中 的离子进行测定 (图 1(c)⑤)。

(4) *I*<sub>FT</sub>可由原位界面张力测定仪直接测得, CO<sub>2</sub> 溶解度采用平衡取样测试法计算<sup>[23]</sup>。

#### 1.4 实验方案及参数确定

本实验的目的是开展 CO<sub>2</sub> 注入采空区后气液间 扩散-溶解的复杂物理化学过程,着重开展探究温度、 压力、矿化度以及不同阳离子对 CO<sub>2</sub>-水界面张力及 CO<sub>2</sub>溶解性的影响规律。根据目前已开展的调研探 究结果,综合确定实验模拟环境温度 *T*、环境压力 *P*、 矿化度  $K_t$ 、离子溶液类型,采用控制变量法设计实验 方案,见表 1。纯水条件下仅改变单一变量 (温度或压 力),共 25 组实验; NaCl 溶液条件下,设置温度梯度 2 组 (25、45 °C),分别改变单一变量 (矿化度或压力), 共 50 组;不同离子溶液类型条件下,固定矿化度 1.5%, 设置温度梯度 2 组 (25、45 °C),分别改变单一变量 (溶液类型或压力),共 40 组。

Table 1         Experimental research scheme design										
纯水条件(25组)		NaCl溶液条件(50组)			不同离子溶液类型(固定矿化度1.5%, 40组)					
环境温度T/℃	环境压力P/MPa	环境温度T/℃			环境温度T/℃	环境压力P/MPa	离子溶液类型			
25	0.5		0.5	0.5		0.5	NaCl			
30	1.0		1.0	1.0		1.0	KCl			
35	1.5	25, 45	1.5	1.5	25, 45	1.5	CaCl <sub>2</sub>			
40	2.0		2.0	2.0		2.0	MgCl <sub>2</sub>			
45	2.5		2.5	2.5		2.5	—			

表 1 实验研究方案设计 able 1 Experimental research scheme design

注:界面张力实验与CO2溶解性实验方案保持一致。

#### 关键实验参数选取依据如下:

(1) 温度压力确定。实测研究采空区温度处于 24~38 ℃, 平均 31℃, 为了便于考察不同温度梯度对 实验的影响, 选用 25、30、35、40、45 ℃ 五组温度作 为实验参数, 包含了实测数据范围并进行了扩展; 目 标储层埋深 628~632 m, 平均压力梯度 0.70 MPa/hm, 估算储层压力 4.4 MPa, 考虑采空区欠压实状态及应 力重新分布等影响, 设定实验压力梯度为 0.5、1.0、1.5、 2.0、2.5 MPa。 (2)离子溶液类型及质量分数确定。通过采集目标采空区水样,进行水质检测得到了水样离子类型及浓度参数(图 2①),主要离子类型包括 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>等,矿化度为 1.315%~1.924%。由于阳离子对水分子的吸引力强于阴离子,且离子溶液对气液界面张力的影响主要是由于阳离子价态的影响,相同条件下,阳离子对气液间 *I*<sub>FT</sub> 增加的贡献率排序为:NH<sub>4</sub><sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < Li<sup>+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Mg<sup>2+</sup>,这在其他学者研究成果中也得到了验证;而 CO<sub>2</sub> 在离子溶液中的溶解

度影响主要也是阳离子价态。因此笔者仅以阳离子 价态为变量进行实验探究,设定实验用离子溶液类型 分别为 NaCl、MgCl<sub>2</sub>、KCl、CaCl<sub>2</sub>, 矿化度梯度 0.5%、 1.0%、1.5%、2.0%、2.5%。





## 2 结果与讨论

#### 2.1 不同环境因素对 CO<sub>2</sub>-水界面张力的影响规律

2.1.1 温压条件对界面张力的影响

本部分开展了不同温度 (25、30、35、40、45 ℃)、 不同环境压力 (0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 MPa) 条件下 CO<sub>2</sub>-纯水界面张力探究实验。图 2(a) 为 CO<sub>2</sub>-纯水界 面张力实验结果,图 2(b)、(c)分别为环境压力 0.5 MPa下液滴二维截面积随温度变化情况及环境温度 30 ℃ 时液滴二维截面积随压力变化情况。

根据图 2(a) 实验结果可知, 采空区碳封存条件下, CO<sub>2</sub> 与水的两相密度差 Δρ 与环境压力具备负相关性, 同时  $I_{FT}$  整体上随着压力增大显著减小。当温度为 25 ℃、纯水条件下, 压力由 0.5 MPa 增至 2.5 MPa,  $I_{FT}$ 由 71.1 mN/m 降低至 45.1 mN/m; 当温度为 30 ℃、 压力由 0.5 MPa 变化至 1.0 MPa 时, 其最大  $I_{FT}$  绝对变 化量 ( $|\Delta I_{FT}|$ ) 达到 9.3 mN/m(图 3)。在 CO<sub>2</sub>-水实验体 系中, 环境压力升高时, CO<sub>2</sub>分子的分压也会增加, 气 态 CO<sub>2</sub> 被压缩直接导致其密度  $ρ_g$  的发生显著增大, 同时 CO<sub>2</sub> 的溶解也会改变纯水密度  $ρ_l$ ,但改变幅度较 小,因此最终会导致两相密度差 Δρ 减小 (Δ $ρ=ρ_l-ρ_g$ ), 根据 Young-Laplace 方程理论可知, 当密度差 Δρ 减小 时,它会导致界面上液体和气体之间的压力差 ΔP 降





报

低,从而进一步降低界面张力。

由图 2(b) 可得, 温度一定时, 压力越高,  $I_{FT}$  逐渐 减小, 液滴整体形态逐渐变小。采用 MATLAB 软件 通过对液滴形态照片进行二值化处理, 计算了其液 滴二维截面积 ( $S_y$ ) 的数据变化情况, 随着压力由 0.5 MPa 升高至 2.5 MPa, 对应  $S_y$  变化为: 0.38 cm<sup>2</sup> → 0.34 cm<sup>2</sup> → 0.26 cm<sup>2</sup>, 数值逐渐减小。这点可从热力 学原理出发, 用 Gibbs 自由能 (G) 来解释温度和压力 对气液界面张力的影响, 如式 (1) 所示:

$$G = H - TS \tag{1}$$

其中, H 为系统的焓; S 为系统的熵。从体系能量角度 来说, 环境压力升高, CO<sub>2</sub>溶解在液滴内部时, 这会导 致液滴内部的分子之间相互作用增强, 增加了液滴的 焓 (ΔH 增加); 而压力升高会减少气体分子的自由度, 系统的熵 (ΔS) 会减小, 根据式 (1) 可以看出, ΔH 增加, ΔS 减小增加了系统的自由能, 使液滴不稳定。为了使 系统更趋向平衡, 减小的液滴体积和界面表面积有助 于减小总自由能, 因此随着环境压力升高, 液滴会逐 渐收缩, 降低 I<sub>FT</sub>, 以此保证系统稳定<sup>[34]</sup>。

限于实验条件及参数范围选取差异,温度效应对 *I*<sub>FT</sub>的影响存在不同结论。CHIQUET等<sup>[35]</sup>认为环境 压力一定时,温度升高会使气液两相体系的*I*<sub>FT</sub>减小, 但减小幅度不大。BIKKINA<sup>[36]</sup>和 CHALBAUD<sup>[37]</sup>则 认为,当压力较低时二氧化碳为气态,界面张力会随 着温度的升高而增大,而当压力较高时,界面张力值 几乎不再随温度的变化而改变。

本实验研究范围内得到的结果与 BIKKINA 和 CHALBAUD 一致。如图 2、3 所示,环境压力一定时, 随着环境温度由 25 °C 升高至 45 °C,  $I_{\rm FT}$  稍有增加,这 与图 2(b)显示出的液滴随温度变化趋势一致 (温度升高,液滴整体形态有所扩张,对应  $S_{\rm y}$  变化为: 0.29 cm<sup>2</sup>  $\rightarrow$  0.31 cm<sup>2</sup>  $\rightarrow$  0.33 cm<sup>2</sup>)。如图 3 所示,温度 升高,  $I_{\rm FT}$  相应增加,但变化幅度较小,每个等压点处的 平均界面张力变化绝对值 $|\overline{\Delta I}_{\rm FT}|$ 处于 0.50~1.85 mN/m。 需要注意的是,温度对界面张力的影响并非直接的, 而是通过影响 CO<sub>2</sub>在水中的溶解度来间接改变界面 张力的大小。具体而言,当 CO<sub>2</sub>处于气态时,升高温 度会导致 CO<sub>2</sub>的溶解度减小,液滴内部的溶解态的 CO<sub>2</sub>质量分数可能会降低,从而减小了 CO<sub>2</sub>分子在液 滴内外的浓度梯度,这会导致液滴的体积增大,这是 因为温度升高,分子的热运动增强,使 CO<sub>2</sub>分子从水 中逸出,减少了 CO<sub>2</sub>分子在界面上的吸附,从而使界 面张力增大。

2.1.2 地层水矿化度及阳离子价态对界面张力的影响

以 NaCl 溶液为例开展矿化度对 CO<sub>2</sub>-盐水界面 张力的影响规律实验。根据图 4 可得,温压条件一定 时,矿化度与  $I_{FT}$ 存在正相关性,平均界面张力变化绝 对值  $|\overline{\Delta I}_{FT}|$ 随着矿化度增加逐渐上升。当环境温度 25 ℃、压力 0.5 MPa 时,随着溶液矿化度由 0.5% 增加 至 2.5%,其对应  $I_{FT}$  由 72.5 mN/m 上升至 73.8 mN/m。 计算了不同温压条件下,随着矿化度增加对应  $\Delta I_{FT}$  数 值, 25 ℃ 时,  $\Delta I_{FT}$  分布在 0.8~4.7 mN/m, 45 ℃ 时,  $\Delta I_{FT}$ 分布在 2.2~5.1 mN/m(表 2)。





Fig.4 Variation of interfacial tension of CO<sub>2</sub>-brine under different salinity conditions

	$\chi_2$ 不同温压乐件下 $\Delta_{FT}$ 奴ഥ( $\eta$ 化度: 0.3% $\rightarrow$ 2.5%)
Table 2	$\Delta I_{\rm FT}$ values under different temperature and pressure conditions (salinity: 0.5% $\rightarrow$ 2.5%)

	7=25 °C					
P/MPa	$\Delta I_{\rm FT}/({\rm mN}\cdot{\rm m}^{-1})$	P/MPa	$\Delta I_{\rm FT}/({\rm mN}\cdot{\rm m}^{-1})$			
0.5	1.9	0.5	3.5			
1.0	5.0	1.0	4.4			
1.5	4.7	1.5	5.1			
2.0	2.7	2.0	2.2			
2.5	0.8	2.5	2.3			

矿化度对 CO<sub>2</sub>-盐水界面张力的影响主要包括密度差 Δρ 变化以及分子间作用力两方面。首先本实验 采用悬滴轮廓法测试界面张力,通过液滴形态测量结 果计算界面张力,计算公式为

$$I_{\rm FT} = \Delta \rho g \eta \tag{2}$$

其中, η为液滴形状参数。矿化度升高,导致气液两相 密度差 Δρ 增大,从而增加 CO<sub>2</sub>-盐水界面张力。

从分子间作用力方面分析, CO<sub>2</sub>-盐水界面张力与 体系中每个组分的贡献相关, 如图 5 所示, 液滴在 CO<sub>2</sub> 气氛下形成后, 分子间作用力会促使水分子会在 气液界面上有序排列, 当提高液相矿化度后 (加入 NaCl), NaCl 会在水中完全电离 (图 5(a)), 由于 Na<sup>+</sup>和 Cl 离子具有相反的电荷, 它们可能会形成电荷分层结 构, 这意味着在界面附近, Cl<sup>-</sup>离子可能更倾向于靠近 液滴表面, 而 Na<sup>+</sup>离子更倾向于留在溶液内部。这种 电荷分层可以减少电荷之间的排斥作用, 导致界面附 近的水分子形成更紧密、更有序的结构, 增加了表面 张力<sup>[38]</sup>(图 5(b))。除此之外, 外加离子的进入, 会对离 子-分子相互作用力 (Cl<sup>-</sup>—Na<sup>+</sup>) 以及水分子之间的作用产 生影响, 这些因素共同导致了气液界面张力的增加。





由图 6 可得, 温度、矿化度一定时, 环境压力与不同离子溶液类型条件下的 *I*<sub>FT</sub> 具备较好的正相关性, 而温度对 *I*<sub>FT</sub> 的正效应较弱。进一步分析可发现, 存在一价阳离子的盐溶液 (NaCl、KCl) 对 *I*<sub>FT</sub> 的影响整体小于存在二价阳离子的盐溶液 (CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>), 当环境温度 25 ℃、压力 0.5 MPa 时 (图 5 标记处), NaCl、KCl 溶液条件下的 *I*<sub>FT</sub> 分别为 73.4、72.5 mN/m, 而 CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub> 溶液条件下的 *I*<sub>FT</sub> 分别为 75.8、76.1 mN/m, 其他情况与此结果一致。

如图 7 所示,为不同类型盐溶液中阳离子价态对 *I*<sub>FT</sub> 值的影响分析。首先可以看出当温度为 25 ℃ 和 45 ℃ 时,不同 CO<sub>2</sub>-盐溶液之间的最大 *I*<sub>FT</sub>(*I*<sub>FT max</sub>) 与 最小 *I*<sub>FT</sub>(*I*<sub>FT min</sub>) 均呈现出随着阳离子价态升高而增大 的现象,且二价阳离子溶液与 CO<sub>2</sub> 的 *I*<sub>FT</sub> 大于一价阳



图 6 不同离子溶液类型条件下 CO<sub>2</sub>-纯水界面张力变化情况 (矿化度统一为 1.5%)

Fig.6 Change of  $CO_2$ -brine interfacial tension under different ionic solution types (the salinity is 1.5%)



Fig.7 Effect of cation type and valence on  $I_{\rm FT}$ 

离子溶液,这与图 6 表现的规律一致。同时,不同离 子溶液与 CO<sub>2</sub> 的平均界面张力变化绝对值 $|\Delta I_{FT}|$ 也存 在类似规律。经过实验探究得出,在环境条件一致时, 单一阳离子 (在相同质量分数条件下) 对  $I_{FT}$ 增加的影 响强度排序为:  $K^+ < Na^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}$ 。

根据前述内容可知,盐溶液引起的界面张力增加 是由于排斥了结构形成离子(阳离子),而破坏结构的 阴离子一般聚集在界面上,并在其周围产生离子强度 梯度,促进水分子对水相主体的吸引,这最终导致了 界面面积的扩大和界面张力的增加(图 5)。

二价阳离子具有比一价阳离子更高的电荷,其构 型能力更强,这意味着它们在液体中能够引入更多的 电荷,在液体--气体界面附近,这些额外的电荷会导致 更强的静电相互作用力。针对二价阳离子来说, Mg<sup>2+</sup> 的半径大于 Ca<sup>2+</sup>, 电荷密度更高, Mg<sup>2+</sup>在气液界面上 的排布可能更加紧密, 从而对界面性质产生更显著的 影响<sup>[39]</sup>。但相关学者经过实验得出, 在给定的物质的 量浓度下,对于含有二价阳离子的溶液,界面张力的平均变化至少是含有一价阳离子的溶液(NaCl)的2倍<sup>40]</sup>。 这在本研究中并未得到显著体现,这是因为采空区碳 封存的环境条件跨度较小,对比大跨度的实验结果存 在一定局限,但总体规律具有一致性。

2.1.3 气液界面张力预测模型及误差分析

前述部分开展了 CO<sub>2</sub>-水界面张力探究实验,但 众多学者所采用的实验设备、实验条件等不尽相同, 所得出的结果也存在差异,因此本研究除了开展相关 实验之外,还通过构建气液界面张力预测模型计算了 理论值,以便更好验证本次实验的准确性。

根据相关学者研究发现, CO<sub>2</sub>-水界面张力存在的 实质是两相密度差 Δρ 所引起, 因此大部分理论模型 都是基于密度函数所得, 如密度梯度理论 (DGT) 和密 度泛函理论 (DFT) 等<sup>[41]</sup>。本研究将文献[30]改进后 的 SAFT-LJ 方程与 DGT 理论结合, 对 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O/ 盐水界面张力进行建模研究, 该状态方程除分子间缔 合力外还考虑了排斥力、色散力、氢键力、多极相互 作用力和离子间相互作用力对体系亥姆霍兹自由能 的贡献。基于密度梯度理论得到的界面张力 *I*<sub>FT</sub> 计算 模型<sup>[42]</sup>为

$$I_{\rm FT} = \int_{\rho_2^{\rm v}}^{\rho_2^{\rm L}} \sqrt{2k \{\Delta \Omega[\rho_1(z), \rho_2(z)]\}} d\rho_2$$
(3)

式中, $\rho_2^L$ 、 $\rho_2^V$ 分别为平衡时液相和气相的密度;k为作 用因子; $\Delta\Omega[\rho_1(z),\rho_2(z)]$ 为 CO<sub>2</sub>-水体系的剩余巨势密 度 (z 方向)。

SAFT-LJ 状态方程利用 Lennard-Jones 势能模型 模拟短程作用力及多极作用力 (偶极分子和四极分子 之间) 对体系亥姆霍兹自由能 α<sup>res</sup> 的贡献, 如式 (4)<sup>[43]</sup> 所示

$$\alpha^{\rm res} = \alpha - \alpha^{\rm ideal} = \alpha^{\rm seg} + \alpha^{\rm chain} + \alpha^{\rm assoc} + \alpha^{\rm polar} + \alpha^{\rm ion} \qquad (4)$$

式中, α 为体系的总自由能; α<sup>ideal</sup> 为理想气体自由能; 最右边 5 项分别代表以 Lennard-Jones 势能模型描述 的短程作用、成链作用、缔合作用、多极作用和离子 作用贡献的亥姆霍兹自由能。

式 (4) 中Δ*Ω*[*ρ*<sub>1</sub>(*z*),*ρ*<sub>2</sub>(*z*)]时, 可采用式 (5) 计算:

$$\Delta \Omega[\rho_1(r), \rho_2(r)] = f[\rho_1(r), \rho_2(r)] - \sum_i \rho_i(z)\mu_i + p^{\text{coex}}$$
(5)

其中, $\rho_1(r)$ 、 $\rho_2(r)$ 为组分的局部数密度,由于密度梯度 仅存在于 z方向,因此可进行替换;  $f[\rho_1(r),\rho_2(r)]$ 即为 式 (4) 描述的亥姆霍兹自由能; $\mu_i$ 为组分 i 的化学势,  $p^{\text{coex}}$ 为组分 i 在本体相的饱和压力,一旦获得平衡密 度剖面,界面张力即可用式 (3) 计算。 如图 8 所示,为纯水及 NaCl 溶液条件下,界面张 力 *I*<sub>FT</sub> 的预测模型理论值 (*m*<sub>1</sub>)、实验值 (*m*<sub>s</sub>)分布及偏 差率 *F*分析,当采用 DGT 理论结合 SAFT-LJ 状态方 程预测 CO<sub>2</sub>/NaCl 水溶液界面张力,此处需引入平均 球近似理论 (MSA),以考虑离子间远程静电力 (库仑 力)对体系能量的贡献。可以看出,数据分布于 45°对 角线附近,整体预测精度较高。纯水条件下的实验偏 差率 *F* 为-2.65%~3.68%, NaCl 溶液条件下的实验偏 差率 *F* 为-5.08%~7.77%。利用该模型预测气液界面 张力考虑模型适用度情况还有待进一步验证。



图 8 I<sub>FT</sub> 的预测模型理论值与实验值误差分析

Fig.8 Error analysis between the theoretical value and the experimental value of the  $I_{\rm FT}$  prediction model

#### 2.2 不同环境因素对 CO<sub>2</sub> 溶解性的影响规律

2.2.1 温压条件对溶解度的影响

本部分开展了不同温度(25、30、35、40、45℃)、 不同环境压力(0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 MPa)下 CO<sub>2</sub>在 纯水中的溶解性探究实验。由图 9 和表 2 可得,随着 压力升高, CO<sub>2</sub>溶解度均呈现上升趋势,而压力一定 时,温度与 CO<sub>2</sub>溶解度存在负相关性。



图 9 温压条件对 CO2 溶解度的影响 (纯水)



solubility (pure water)

不同温度梯度下, CO2 溶解度随压力变化数据拟

的改变。压力一定时,温度变化引起的溶解度平均变 化量 $\Delta m_P$ 处于 0.014 0~0.056 8 mol/kg,压力升高会加 剧温度效应对 CO<sub>2</sub> 溶解度的改变,见表 3。

	表 3 温压效应与 $CO_2$ 溶解度变化大系分析
Table 3	Analysis of the relationship between temperature-pressure effect and CO <sub>2</sub> solubili

不同温度梯度下, CO <sub>2</sub> 溶解度m				压力一定,温度变化引起的				温度一定,压力变化引起的						
随压力变化数据拟合斜率k				溶解度平均变化量 $\overline{\Delta m}_P/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$			溶解度平均变化量 $\overline{\Delta m}_T / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$							
25 °C	30 °C	35 ℃	40 °C	45 ℃	0.5 MPa	1.0 MPa	1.5 MPa	2.0 MPa	2.5 MPa	25℃	30℃	35℃	40℃	45℃
0.270	0.234	0.227	0.199	0.185	0.014 0	0.027 1	0.034 3	0.048 5	0.056 8	0.134 5	0.117 9	0.113 7	0.100 1	0.091 6

压力对 CO<sub>2</sub> 溶解度的影响可根据 Henry 定律来 解释。根据亨利定律<sup>[44]</sup>,溶解度与气体分压之间存在 线性关系,即溶解度 *m* 与 *P* 成正比。数学上可以表 示为

$$m = K_{\rm H} P \tag{6}$$

其中, K<sub>H</sub> 为亨利常数, 是与特定气体和液体组合有关 的常数, 每种气体在每种液体中都有自己的亨利常数, 它与温度相关。温度一定时, 当压力升高时, 这会导 致气体更多地溶解到液体中。而从化学平衡的角度 来看, 当外部条件发生变化时, 系统会倾向于通过相 应的反应来减轻这种变化。在这种情况下, 增加压力 会导致气液界面上的 CO<sub>2</sub> 从气相向液相移动, 以减少 对压力变化的响应反馈。

当环境压力(即 CO<sub>2</sub>分压 P)一定时,随着温度升高,亨利常数 K<sub>H</sub>通常会减小,这是因为在高温下,液体分子的热运动增加,液体分子更容易逸出液体表面,导致气体分子离开液体,因此溶解度降低。

2.2.2 地层水矿化度及阳离子价态对溶解度的影响

该部分开展了不同矿化度 (0.5%、1.0%、1.5%、 2.0%、2.5%) 及不同离子溶液类型 (NaCl、MgCl<sub>2</sub>、KCl、 CaCl<sub>2</sub>) 对 CO<sub>2</sub> 溶解度影响的探究实验, 为了便于对比 分析, 选取 2 个温度梯度 (25、45 ℃) 进行。

如图 10 所示,以 NaCl 溶液为例,环境温压条件 一定时, CO<sub>2</sub> 溶解度随溶液矿化度增大而降低,当温 度 25 ℃、压力 2.5 MPa 时,矿化度由 0.5% 升高至 2.5%, 对应溶解度由 0.675 1 mol/kg 降低为 0.635 3 mol/kg, 降幅达 5.9%。同样可以看出,温压条件对 CO<sub>2</sub> 溶解 度的影响与纯水情况一致,温度与溶解度呈负相关性, 与压力呈正相关性。

矿化度对 CO<sub>2</sub> 溶解度的影响主要体现在电解质 效应、溶解平衡与碳酸平衡等方面<sup>[45]</sup>。如图 11 所示, Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>的存在会增大 *I*<sub>FT</sub>(2.1.2 节已解释),进一步弱 化 CO<sub>2</sub> 的气液扩散传质作用;而采空区水中矿化度的 增加会造成其电导率变化,导致溶液更加电解质化, 影响水分子的极性和氢键形成,进而影响碳酸平衡, 促使 CO<sub>2</sub>转为HCO<sub>3</sub>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,从而影响 CO<sub>2</sub>的溶解 度<sup>[46]</sup>;同时,矿化度的增加会提高溶液的黏度,限制 CO<sub>2</sub>分子在水中的扩散,导致 CO<sub>2</sub>分子更难以从气相 转移到水相。









图 12 为不同类型离子溶液对 CO<sub>2</sub> 溶解度的影响 规律分析。整体而言, CO<sub>2</sub> 在一价阳离子溶液 (NaCl、 KCl) 中的溶解度大于二价阳离子溶液 (CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>), 例如,当环境温度为 25 ℃、压力为 0.5~2.5 MPa 时, CO<sub>2</sub> 在 KCl、NaCl 溶液中的溶解度分别为 0.152 6~ 0.664 7、0.143 4~0.653 6 mol/kg, 而在 CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub> 溶液中的溶解度分别为 0.139 7~0.629 0、0.138 2~ 0.624 5 mol/kg。不同离子溶液对 CO<sub>2</sub> 的吸收率排序 为:  $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 。



离子价态对 CO<sub>2</sub> 溶解度的影响主要体现在电荷 数及离子半径差异方面。首先二价阳离子 (Ca<sup>2+</sup>、 Mg<sup>2+</sup>)所带电荷高于一价阳离子 (Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>),当 CO<sub>2</sub> 吸 附于水表面后,二价阳离子具有 2 个正电荷,可以更 强烈地与 CO<sub>2</sub> 分子中的负电荷部分相互吸引,但也 使 CO<sub>2</sub> 分子在水中更难溶解;其次,K<sup>+</sup>和 Na<sup>+</sup>的电荷 相同,都是+1 电荷。但钾离子的半径 (220 pm)比纳 离子 (190 pm) 大,导致电荷分布较为分散,即电荷密 度较低,这使得钾离子与 CO<sub>2</sub> 分子之间的电荷相互作 用相对较弱,有助于 CO<sub>2</sub> 分子更容易溶解在水中。 2.2.3 CO<sub>2</sub> 溶解度预测模型及误差分析

进一步通过理论模型计算理论数值,以便更好验 证本次实验的准确性。常用的 CO<sub>2</sub> 溶解度计算模型 包括 D-S 模型、PR-HV 模型、Chang 模型和 Furnival 模 型等<sup>[26]</sup>。其中 D-S 模型 (式 (7)) 适用于温度 0~260 ℃、 压力 0~200 MPa、矿化度 0~4 mol/kg 的条件,同时 考虑了不同矿物离子对 CO<sub>2</sub> 溶解度的影响,因此选用 该模型进行理论计算<sup>[30-31]</sup>:

$$\ln \frac{y(\text{CO}_{2})P}{m(\text{CO}_{2})} = \frac{\mu(\text{CO}_{2})^{1(0)}}{RT} - \ln \varphi(\text{CO}_{2}) + \sum_{c} 2\lambda(\text{CO}_{2})_{c} m_{c} + \sum_{a} 2\lambda(\text{CO}_{2})_{a} m_{a} + \sum_{c} \sum_{a} \zeta(\text{CO}_{2})_{c-a} m_{c} m_{a}$$
(7)

式中,  $m(CO_2)$ 为溶解度, mol/kg;  $y(CO_2)$ 为  $CO_2$  在本体相 (气相)中的摩尔分数;  $\rho(CO_2)$ 为逸度系数;  $\mu(CO_2)^{1(0)}/(RT)$ 为无因次标准化学势;  $\lambda$ 为二级交互系数;  $\zeta$ 为三级交互系数;  $m_i$ 为该离子的矿化度, mol/kg; c和 a 分别为不同的阳离子和阴离子。

图 13 为 CO<sub>2</sub> 在纯水以及 NaCl 溶液中溶解度的

预测模型理论值  $(m_1)$ 、实验值  $(m_s)$  分布及偏差率 F 分 析, 纯水条件下的实验偏差率 F 为-1.18%~5.64%, NaCl 溶液条件下的实验偏差率 F 为 2.15%~8.35%, 总体精度较高。纯水条件下不考虑离子交互影响, 简 化模型后主要利用液相化学势  $(\mu(CO_2)^L)$  与气相化学 势  $(\mu(CO_2)^V)$  平衡的关系进行预测。





# 3 CO₂-地层水气液界面效应及溶解传质耦合 机理

界面张力与溶解度分别为束缚气封存及溶解封存的重要评价参量,对阐明 CO<sub>2</sub>-地层水气液界面效应与其溶解传质效应具有重要意义。首先应当进一步明晰采空区 CO<sub>2</sub>-地层水气液界面效应及溶解传质过程,如图 14 所示,当 CO<sub>2</sub> 注入采空区后发生的扩散传质-溶解效应是研究束缚气封存及溶解封存的重要基础,气态 CO<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>(g))克服界面张力通过扩散传质作用进入采空水,转变为溶解态 CO<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>(aq))后进一步溶解反应生成HCO<sub>3</sub>与CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,此过程的封存效率受到环境温度、环境压力、采空水矿化度、采空水阳离子类型等因素影响。

如图 15 所示,为不同自变量与 CO<sub>2</sub>-水界面张力、 溶解度之间的变化规律。采空区碳封存实验条件下, 界面张力与溶解度始终保持负相关关系,压力升高, *I*<sub>FT</sub> 增大, CO<sub>2</sub> 溶解度降低 (图 15(a)); 温度、矿化度以 及溶液阳离子价态升高, *I*<sub>FT</sub> 降低, CO<sub>2</sub> 溶解度增大 (图 15(b)~(d))。

界面张力与溶解度之间的互馈关系可以根据前述 2 个参量的预测模型来初步解释。由式 (3)~(5) 的界面张力预测模型可以发现,界面张力求解的核心 是获取热力学平衡条件下界面中 2 组分的密度分布, 要得到密度分布需要计算 CO<sub>2</sub>-地层水体系的交互作



图 14 采空区 CO<sub>2</sub>-地层水气液界面效应及溶解传质机理

Fig.14 Mechanism of CO<sub>2</sub> diffusion-dissolution across the interface in goaf of closed mine

用因子、亥姆霍兹自由能等参量,这些因素与环境温 压、矿化度、采空水阳离子类型有关;同样由式(6)、 式(7)的预测模型看出,溶解度也受到环境温压、矿化 度、采空水阳离子类型的共同作用,通过溶解度的改 变控制密度分布,进而影响界面张力,反之亦然。而 从物理模型(图 14)、自变量与界面张力-溶解度变化 规律(图 15)可知,界面张力变化会改变气液传质系数 与相界面面积,根据菲克第二定律可得出,以上 2 项 参数会直接作用于气液界面的传质效率(*J*),进而改 变 CO<sub>2</sub>溶解速率、反应时间等,对 CO<sub>2</sub> 在采空水中的 溶解度产生影响;反过来,CO<sub>2</sub>溶解度的改变会对气 液两相密度差 Δρ、剩余亥姆霍兹自由能 *a*<sup>res</sup>产生影 响(短程作用、成链作用、缔合作用、多极作用和离子 作用),从而改变界面张力。 进一步可从分子间作用力角度阐述界面张力与 溶解度之间的影响机理。界面张力是液体表面上分 子间相互作用的结果,界面张力越大,水分子更加紧 密地相互排列,形成一个相对难以渗透的屏障,使 CO<sub>2</sub> 分子较难进入水中并与水分子相互作用,因此溶解度 下降<sup>[47]</sup>。同时可以看出,环境压力对界面张力及溶解 度的影响效应远大于温度、矿化度,当其他环境条件 一致时,压力由 0.5 MPa 升高至 2.5 MPa,对应 *I*<sub>FT</sub> 由 71.1 mN/m 降至 45.1 mN/m,溶解度由 0.157 2 mol/kg 升高至 0.695 2 mol/kg; 而温度由 25 ℃ 升高至 45 ℃, 对应 *I*<sub>FT</sub> 只由 71.1 mN/m 降至 73.1 mN/m,溶解度由 0.152 6 mol/kg 升高至 0.101 4 mol/kg,幅度较小。这 种现象除了实验取值跨度较小之外,还由于压力能够 直接影响 CO<sub>2</sub> 气体分子进入液体的能力,以及液体分





50

60

界面张力/(mN・m<sup>-1</sup>)



自变量与界面张力-溶解度-溶解度变化规律 图 15

Fig.15 Independent variables and interfacial tension-solubility change rule

子在液体--气体界面上的排列, 而温度升高会导致液 体分子动能增加,分子间相互作用减弱,从而增加 CO,分子进入液体的趋势,但这个影响通常不如压力 的影响显著<sup>[48]</sup>;矿化度变化可以影响液体中的离子强 度,从而影响溶解度,但对界面张力的影响较小。因 此,低温、高压、低矿化度能够更有效强化溶解封存效 能,提升采空区碳封存安全性。

从采空区 CO2 地质封存安全性来说,一旦获得较

2024 年第 49 卷

80

73.5

70

0

120

100

80

60

25

72.5

为准确的 CO<sub>2</sub>-地层水界面张力 *I*<sub>FT</sub>,可求解封存地质 体盖层的毛管压力阈值 *p*<sup>c</sup><sub>th</sub>(封存安全性系数),如式 (8) 所示<sup>[24]</sup>,为 CO<sub>2</sub> 注入参数提供依据。其次,CO<sub>2</sub> 在 采空区水中溶解度的大小直接决定化学封存效能,对 安全性评估及化学封存强化机理研究奠定基础。

$$p_{\rm th}^{\rm c} = P - p_0 = \frac{2I_{\rm FT} \cos \theta}{R_1} \tag{8}$$

式中, $p_0$ 为储层流体压力; $R_1$ 为盖层中最大的孔喉或者裂缝的直径; $\theta$ 为接触角。

CO<sub>2</sub>在水中的溶解和扩散影响着 CO<sub>2</sub> 从气相向 采空区水体的迁移,而 CO<sub>2</sub> 与水中溶解的盐类反应则 可能导致地质封存岩层的溶解与岩石结构改变,进而 影响储存系统的完整性和稳定性。此外, CO<sub>2</sub> 溶解还 可能引发地下水的酸化,增加了地层岩石溶解的风险, 从而潜在影响地质封存的安全性。因此,在采空区地 质封存的安全性评估与实施中,必须深入研究 CO<sub>2</sub>-水界面效应与溶解传质的关系,以充分理解这些过程 对封存系统的影响,确保 CO<sub>2</sub>长期稳定储存,最大限 度地减少潜在的环境风险。

# 4 结 论

(1) 采空区碳封存条件下,  $CO_2$  与水之间的  $I_{FT}$  整体上随着压力增大显著减小, 对应的气液两相密度差与环境压力具备负相关性; 随着环境温度由 25 °C 升高到 45 °C 后, 同等压力条件的  $I_{FT}$  稍有增加; 在温压条件一定时, 溶液矿化度与  $I_{FT}$  存在正相关性, 且在本实验范围内, 低压、高温、高矿化度会促使  $I_{FT}$  的升高;  $CO_2$ -盐溶液之间的  $I_{FT}$  呈现出随着阳离子价态升高而增大的现象 (K<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Mg<sup>2+</sup>); 将 SAFT-LJ 状态方程与 DGT 理论结合预测的  $I_{FT}$  理论值, 整体预测精度较高, 纯水条件下的实验偏差率为-2.65%~3.68%, NaCl 溶液条件下的实验偏差率为-5.08%~7.77%。

(2)随着储层环境压力升高, CO<sub>2</sub>溶解度均呈现上 升趋势, 而压力一定时, 温度与 CO<sub>2</sub>溶解度存在负相 关性。环境温压条件一定时, CO<sub>2</sub>溶解度随溶液矿化 度增大而降低, 溶解度作为溶解封存量估算的重要参 数, 低温、高压、低矿化度能够更有效强化溶解封存效 能。整体而言, CO<sub>2</sub>在一价阳离子溶液 (NaCl、KCl) 中的溶解度大于二价阳离子溶液 (CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>), 不 同离子对 CO<sub>2</sub>的吸收率排序为: K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup>。采用 D-S 模型计算了对应 CO<sub>2</sub> 溶解度理论值, 纯水条件下的实验偏差率为-1.18%~5.64%, NaCl 溶 液条件下的实验偏差率为 2.15%~8.35%。 (3) 从采空区 CO<sub>2</sub> 地质封存安全性来说, 界面张 力与溶解度分别为束缚气封存及溶解封存的重要评 价参量。界面张力变化会改变气液传质系数与相界 面面积, 根据菲克第二定律可得出, 以上 2 项参数会 直接作用于气液界面的传质效率, 进而改变 CO<sub>2</sub> 溶解 速率、反应时间等, 对 CO<sub>2</sub> 在采空水中的溶解度产生 影响; 反过来, CO<sub>2</sub> 溶解度的改变会对气液两相密度 差、剩余亥姆霍兹自由能产生影响 (短程作用、成链 作用、缔合作用、多极作用和离子作用), 从而改变界 面张力, 因此, 低温、高压、低矿化度能够更有效强化 溶解封存效能, 提升采空区碳封存安全性。

#### 参考文献(References):

- ROGELJ J, DEN ELZEN M, HÖHNE N, et al. Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 °C[J]. Nature, 2016, 534(7609): 631–639.
- [2] MEINSHAUSEN M, LEWIS J, MCGLADE C, et al. Realization of Paris Agreement pledges may limit warming just below 2 °C[J]. Nature, 2022, 604(7905): 304–309.
- [3] 金智新,曹孟涛,王宏伟."中等收入"与新"双控"背景下煤炭行 业转型发展新机遇[J].煤炭科学技术,2023,51(1):45-58.
  JIN Zhixin, CAO Mengtao, WANG Hongwei. New opportunities for coal industry transformation and development under the background of the level of a moderately developed country and a new "dual control" system[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(1): 45-58.
- [4] 卞正富, 于吴辰, 韩晓彤. 碳中和目标背景下矿山生态修复的路径 选择[J]. 煤炭学报, 2022, 47(1): 449-459.
  BIAN Zhengfu, YU Haochen, HAN Xiaotong. Solutions to mine ecological restoration under the context of carbon[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(1): 449-459.
- [5] 王双明, 申艳军, 宋世杰, 等. "双碳"目标下煤炭能源地位变化与 绿色低碳开发[J]. 煤炭学报, 2023, 48(7): 2599-2612.
  WANG Shuangming, SHEN Yanjun, SONG Shijie, et al. Change of coal energy status and green and low-carbon development under the "dual carbon" goal[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(7): 2599-2612.
- [6] 王双明, 申艳军, 孙强, 等. "双碳"目标下煤炭开采扰动空间 CO<sub>2</sub> 地下封存途径与技术难题探索[J]. 煤炭学报, 2022, 47(1): 45-60.
  WANG Shuangming, SHEN Yanjun, SUN Qiang, et al. Exploration on underground CO<sub>2</sub> storage ways and technical problems in coal mining area under the background of "dual carbon" target[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(1): 45-60.
- [7] ZHANG J, LIN H, LI S, et al. Accurate gas extraction(AGE) under the dual-carbon background: Green low-carbon development pathway and prospect[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 377: 1–13.
- [8] 袁亮,张通,张庆贺,等. 双碳目标下废弃矿井绿色低碳多能互补体 系建设思考[J]. 煤炭学报, 2022, 47(6): 2131-2139.
   YUAN Liang, ZHANG Tong, ZHANG Qinghe, et al. Construction of green, low-carbon and multi-energy complementary system for abandoned mines under global carbon neutrality[J]. Journal of China Coal

Society, 2022, 47(6): 2131-2139

 [9] 桑树勋, 袁亮, 刘世奇, 等. 碳中和地质技术及其煤炭低碳化应用前 瞻[J]. 煤炭学报, 2022, 47(4): 1430–1451.
 SANG Shuxun, YUAN Liang, LIU Shiqi, et al. Geological techno-

logy for carbon neutrality and its application prospect for low carbon coal exploitation and utilization [J]. Journal of China Coal Society. 2022, 47(4): 1430–1451.

- [10] 刘浪, 王双明, 朱梦博, 等. 基于功能性充填的储库构筑与封存方 法探索[J]. 煤炭学报, 2022, 47(3): 1072-1086.
  LIU Lang, WANG Shuangming, ZHU Mengbo, et al. CO<sub>2</sub> storagecavern construction and storage method based on functional backfill[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(3): 1072-1086.
- [11] 李树刚,张静非,尚建选,等. 双碳目标下煤气同采技术体系构想及内涵[J]. 煤炭学报, 2022, 47(4): 1416-1429.
  LI Shugang, ZHANG Jingfei, SHANG Jianxuan, et al. Conception and connotation of coal and gas co-extraction technology system under the goal of carbon peak and carbon neutrality[J]. Journal of
- China Coal Society, 2022, 47(4): 1416-1429.
  [12] 谢和平, 任世华, 谢亚辰, 等. 碳中和目标下煤炭行业发展机遇[J]. 煤炭学报, 2021, 46(7): 2197-2211.
  XIE Heping, REN Shihua, XIE Yachen, et al. Development opportunities of the coal industry towards the goal of carbon neutrality[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(7): 2197-2211.
- [13] 袁亮,姜耀东,王凯,等. 我国关闭/废弃矿井资源精准开发利用的 科学思考[J]. 煤炭学报, 2018, 43(1): 14-20.
  YUAN Liang, JIANG Yaodong, WANG Kai, et al. Precision exploitation and utilization of closed/abandoned mine resources in China[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(1): 14-20.
- [14] PIESSENS K, DUSAR M. Feasibility of CO<sub>2</sub> sequestration in abandoned coal mines in belgium[J]. Geologica Belgica, 2006, 7(3): 165–180.
- [15] JALILI P, SAYDAM S, CINAR Y. CO<sub>2</sub> storage in abandoned coal mines[C]// 11th Underground Coal Operators' Conference. 2011: 355–360.
- [16] 包一翔,李井峰,郭强,等. 二氧化碳用于地质资源开发及同步封 存技术综述[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(6): 84-95.
  BAO Yixiang, LI Jingfeng, GUO Qiang, et al. Review on technologies of geological resources utilization by utilizing bondioxide and its synchronous storage[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(6): 84-95.
- [17] 马铭婧, 郗凤明, 凌江华, 等. 二氧化碳矿物封存技术研究进展[J]. 生态学杂志, 2019, 38(12): 3854-3863.
  MA Mingjing, XI Fengming, LING Jianghua, et al. Research progress on mineral carbonation of carbon dioxide[J]. Chinese Journal of Ecology, 2019, 38(12): 3854-3863.
- [18] DU Y, SANG S, WANG W, et al. Experimental study of the reactions of supercritical CO<sub>2</sub> and minerals in high-rank coal under formation conditions[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(2): 1115–1125.
- [19] 岳高凡, 许天福, 王福刚, 等. 原生矿物组分对 CO<sub>2</sub> 地质储存地球 化学过程的影响[J]. 水文地质工程地质, 2014, 41(2): 98-104.
  YUE Gaofan, XU Tianfu, WANG Fugang, et al. Impact of primary mineral compositions on geochemical processes in a CO<sub>2</sub> geological storage[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2014, 41(2):

98-104.

- [20] GILMORE K A, NEUFELD J A, BICKLE M J. CO<sub>2</sub> dissolution trapping rates in heterogeneous porous media[J]. Geophysical Research Letters, 2020, 47(12): 1–8.
- [21] PORTIER S, ROCHELLE C. Modelling CO<sub>2</sub> solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300 °C and from 1 to 300 bar[J]. Chemical Geology, 2005, 217(3–4): 187–199.
- [22] CHOW Y, MAITLAND G C, TRUSLER J. Interfacial tensions of the (CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O) system at temperatures of (298 to 448) K and pressures up to 40 MPa[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2016, 93: 392–403.
- [23] MUTAILIPU M, JIANG L, LIU X, et al. CO<sub>2</sub> and alkane minimum miscible pressure estimation by the extrapolation of interfacial tension[J]. Fluid Phase Equilibria, 2019, 494: 103–114.
- [24] MUTAILIPU M, LIU Y, JIANG L, et al. Measurement and estimation of CO<sub>2</sub>-brine interfacial tension and rock wettability under CO<sub>2</sub> and super-critical conditions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 534: 605–617.
- [25] 邸梦瑶. CO<sub>2</sub>/NaCl 水溶液界面张力计算模型研究[D]. 西安: 西北 大学, 2023.
   DI Mengyao. An accurate model of interfacial tension of CO<sub>2</sub>/NaCl aqueous solution[D]. Xi'an: Northwest University, 2023.
- [26] 朱宁军, 宋永臣, 张毅, 等. 地质封存中 CO<sub>2</sub> 溶解度的测量与模型 研究进展[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(3): 162-166. ZHU Ningjun, SONG Yongchen, ZHANG Yi, et al. Progress in measurement and model on solubility of CO<sub>2</sub> under geological sequestration conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(3): 162-166.
- [27] 龙震宇, 王长权, 石立红, 等. 基于 KRR 优化算法的油水系统中 CO<sub>2</sub> 溶解度模型[J]. 吉林大学学报 (地球科学版), 2022, 52(1): 194-201.

LONG Zhenyu, WANG Changquan, SHI Lihong, et al. CO<sub>2</sub> solubility model of oil-water system based on KRR optimization algorithm[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2022, 52(1): 194–201.

- [28] 马丽丽,张珍禎,郭锴. 二氧化碳-水体系动态溶解平衡的探索性研究[J]. 北京化工大学学报 (自然科学版), 2009, 36(6): 11-15. MA Lili, ZHANG Zhenzhen, GUO Kai. Explorative research on the dynamic dissolution equilibrium in the carbon dioxide-water system[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2009, 36(6): 11-15.
- [29] 沈树宝, 王延儒, 时钧. 非电解质溶液过量热力学性质研究的最近 进展[J]. 南京工业大学学报 (自然科学版), 1987, 9(4): 94-104. SHEN Shubao, WANG Yanru, SHI Jun. Recent progress in excess thermodynamic properties of non-electrolyte solutions[J]. Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition), 1987, 9(4): 94-104.
- [30] DUAN Z, SUN R. An improved model calculating CO<sub>2</sub> solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar[J]. Chemical Geology, 2003, 193(3-4): 257–271.
- [31] DUAN Z, SUN R, ZHU C, et al. An improved model for the calculation of CO<sub>2</sub> solubility in aqueous solutions containing Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>[J]. Marine Chemistry, 2006, 98(2-4):

第1期

- [32] MAO S, ZHANG D, LI Y, et al. An improved model for calculating CO<sub>2</sub> solubility in aqueous NaCl solutions and the application to CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl fluid inclusions[J]. Chemical Geology, 2013, 347: 43-58.
- [33] LI J, AHMED R, LI X. Thermodynamic modeling of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>brine-carbonates in conditions from surface to high temperature and pressure[J]. Energies, 2018, 11(10): 1–18.
- [34] 孙小辉,孙宝江,王志远,等. 酸性天然气与水体系内超临界-气-液-水合物多相平衡模型[J]. 石油学报, 2021, 42(9): 1212-1223.
   SUN Xiaohui, SUN Baojiang, WANG Zhiyuan, et al. Supercritical-gas-liquid-hydrate multiphase equilibrium model in the sour natural gas and water system[J]. Acta Petrolei Sinica, 2021, 42(9): 1212-1223.
- [35] CHIQUET P, DARIDON J L, BROSETA D, et al. CO<sub>2</sub>/water interfacial tensions under pressure and temperature conditions of CO<sub>2</sub> geological storage[J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(3): 736–744.
- [36] BIKKINA P K, SHOHAM O, UPPALURI R. Equilibrated interfacial tension data of the CO<sub>2</sub>-water system at high pressures and moderate temperatures[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(10): 3725–3733.
- [37] A C C, A M R, A J M L, et al. Interfacial tension measurements and wettability evaluation for geological CO<sub>2</sub> storage[J]. Advances in Water Resources, 2009, 32(1): 98–109.
- [38] 李星.强化泡沫体系气液界面流变性对驱油效果的影响[J].石油 地质与工程,2021,35(2):72-75,79.
   LI Xing. Effect of enhanced rheological behavior of gas liquid interface on displacement efficiency of foam system[J]. Petroleum Geo-
- [39] WANG C, OU L. Molecular dynamics investigation of the liquidgas interface behavior: Simulations of the sodium oleate/sodium abietate/water system[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 635: 128086.

logy and Engineering, 2021, 35(2): 72-75,79.

[40] 孙长宇,王文强,陈光进,等.注 CO<sub>2</sub>油气藏流体体系油/水和油/ 气界面张力实验研究[J].中国石油大学学报(自然科学版),2006, 30(5): 109-112.

SUN Changyu, WANG Wenqiang, CHEN Guangjin, et al. Interfacial tension experiment of oil and water, oil and gas for  $CO_2$  injected reservoir fluid system[J]. Journal of China University of Petroleum, 2006, 30(5): 109–112.

- [41] ZHANG J, FENG Q, WANG S, et al. Estimation of CO<sub>2</sub>-brine interfacial tension using an artificial neural network[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2016, 107: 31–37.
- [42] DI M, SUN R, GENG L, et al. An accurate model to calculate CO<sub>2</sub> solubility in pure water and in seawater at hydrate–liquid water two-phase equilibrium[J]. Minerals, 2021, 11(4): 393.
- [43] PEREIRA L M C, CHAPOY A, BURGASS R, et al. Interfacial tension of CO<sub>2</sub>+brine systems: Experiments and predictive modelling[J]. Advances in Water Resources, 2017, 103(5): 64–75.
- [44] JEON P R, Kim D W, LEE C H. Dissolution and reaction in a CO<sub>2</sub>brine-clay mineral particle system under geological CO<sub>2</sub> sequestration from subcritical to supercritical conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 347: 1–11.
- [45] 张春会, 靳静, 黄鹂. CO<sub>2</sub> 注入咸水层的动力弥散--对流--溶解计 算模型[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2012, 31(1): 42-45.

ZHANG Chunhui, JIN Jing, HUANG Li. Model of dispersion-advection-solution for CO<sub>2</sub> injection into salty strata[J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science), 2012, 31(1): 42–45.

- [46] LI W, NAN Y, YOU Q, et al. CO<sub>2</sub> solubility in brine in silica nanopores in relation to geological CO<sub>2</sub> sequestration in tight formations: Effect of salinity and pH[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411(1): 1–10.
- [47] WANG J, HE B, XIE L, 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] CHI Y, XU Y, ZHAO C, et al. In-situ measurement of interfacial tension: Further insights into effect of interfacial tension on the kinetics of CO<sub>2</sub> hydrate formation[J]. Energy, 2022, 239: 122143

<sup>131-139.</sup>