

基于 PHREEQC 研究不同敏感性因子对碳封存的影响

李宁昱 江洋 许宇铭

长江大学资源与环境学院, 湖北武汉, 430100;

摘要: 基于 PHREEQC 软件, 分析了不同 CO₂ 分压、温度和 MgCl₂ 溶液浓度对白云石和镁橄榄石矿化封存 CO₂ 的影响。结果表明, CO₂ 分压升高促进 CO₂ 溶解, 增加 H⁺ 浓度, 驱动矿物溶解并生成 MgHCO₃⁺ 和 CaHCO₃⁺。低温有利于碳化反应, 而高温降低 CO₂ 溶解度并改变反应路径。MgCl₂ 通过同离子效应抑制白云石溶解, 白云石因较低活化能导致反应速率较快, 而镁橄榄石需要更长时间达到平衡。研究为实际碳封存提供了优化条件, 并为矿物-流体相互作用的长期行为提供理论依据, 有助于推动碳捕集与封存技术的发展。

关键词: PHREEQC; 矿物; 碳封存; 水岩作用; 动力学模拟

DOI: 10.64216/3080-1508.25.06.024

引言

减少大气中 CO₂ 的最稳定和最环保的方法之一是将其储存为热力学稳定的硅酸盐矿物。镁橄榄石溶解会从镁橄榄石中释放出 Mg²⁺ 和硅酸, 或者产生游离二氧化硅和水。Mg²⁺ 可以与 HCO₃⁻ 反应产生 MgHCO₃⁺, 用于进一步的矿物水解。白云石溶解后产生的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 可以与 CO₂ 反应生成碳酸钙和碳酸镁, 本研究主要比较不同敏感性因子对以上两种矿物的影响, 为实际情况下 CO₂ 的矿化条件提供依据。

近年来, 研究人员对碳封存过程中 CO₂-盐水-岩石相互作用进行了多项研究, 包括实验室实验和数值模拟。俞宏伟^[1]研究了在盐水层中进行碳封存时的主控因素。通过数值模拟分析了影响碳封存效果的关键因素, 如盐水的岩性、孔隙度、渗透性、温度、压力、CO₂ 注入速率等。朱辰^[2]关注在碳封存过程中, 水镁石 (Mg₂CO₃ (OH)₂) 反应的动力学特性。水镁石作为一种潜在的 CO₂ 矿化矿物, 在封存过程中能够与 CO₂ 发生反应, 促进 CO₂ 的矿化固定。周蒂^[3]等人介绍了玄武岩二氧化碳矿化封存技术, 其通过 CO₂ 与玄武岩中的矿物反应, 形成稳定的矿物碳酸盐, 有效封存 CO₂。该技术具有较高的稳定性和较快的反应速率, 尤其在高温、高压的地质条件下效果更好。

虽然前人对 CO₂ 地质封存过程中 CO₂-盐水-岩相互作用和 CO₂ 矿化作用进行了大量的研究, 但对于白云石和镁橄榄石两种矿物的模拟情况还需要进一步的研究。为此, 本实验采用 PHREEQC 来研究不同敏感性因子对白云石和镁橄榄石固定 CO₂ 的影响, 可以为实际情况下 CO₂ 的矿化条件提供依据。

1 PHREEQC 热力学模拟

CO₂-盐水-岩石相互作用的实验室实验最多只能持续几个月或几年, 而实际上, 地球化学反应发生在一个地质时间尺度上。因此, 可以通过地球化学模拟来评估碳封存过程中 CO₂-盐水-岩石相互作用的长期影响^[4]。PHREEQC 是一个通用的地球化学软件程序, 可应用于大多数水文地球化学环境, 因此, 我们选用 PHREEQC 软件来研究不同敏感因素对 CO₂-盐水-岩石相互作用的影响。相关的热力学公式和参数来源于 PHREEQC 的 1 ln1.dat 数据库, 其中相关热力学公式在 25°C 下的平衡常数如表 1 所示。

表 1 相关热力学公式在 25°C 下的平衡常数

反应方程式	log_k	delta_h
CO _{2(g)} + H ₂ O ↔ H ₂ CO ₃	-1.468	-4.77
CO _{2(aq)} + H ₂ O = 2H ⁺ + CO ₃ ²⁻	-16.681	-5.738
CO _{2(aq)} + H ₂ O = H ⁺ + HCO ₃ ⁻	-6.351	-2.247
CaMg(CO ₃) ₂ = Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + 2 CO ₃ ²⁻	-16.54	-11.09
Mg ₂ SiO ₄ + 4H ⁺ = 2Mg ²⁺ + H ₄ SiO ₄	28.306	-48.57
Mg ²⁺ + 2 CO ₃ ²⁻ = MgCO ₃	2.98	2.713
Ca ²⁺ + 2 CO ₃ ²⁻ = CaCO ₃	3.224	3.545
Ca ²⁺ + 2HCO ₃ ⁻ = CaHCO ₃ ⁺	1.035	2.154
Mg ²⁺ + 2HCO ₃ ⁻ = MgHCO ₃ ⁺	1.106	2.69

1.1 CO₂ 分压

CO₂ 矿化是一种长期和安全的地质 CO₂ 储存解决方案, 主要依赖于 CO₂ 在地下地层中封存期间的 CO₂-盐水-岩石相互作用^[5]。结合实际情况来封存 CO₂ 时, 地下环境近似恒压, 为了能保证反应在稳定压强下进行, 使反应环境更接近实际应用场景, 我们使用 GAS_PHASE 关键词, 选择恒压条件即开放体系。在这种体系中, CO₂ 能持续以稳定分压参与反应, 更有利于研究反应的长期趋

势和最终平衡状态，因为不会因压强变化干扰反应平衡。

向 1kg 纯水中分别加入 2mol 的白云石和镁橄榄石，再通入不同分压的 CO2 时，溶液中 C(4)、MgHCO3+、CaHCO3+、碳酸钙、碳酸镁浓度的变化如图 1 所示，随着 CO2 分压的升高，白云石-CO2-H2O 体系中的 C(4) 浓度逐渐增加，因为 CO2 分压的升高会促使更多 CO2 溶解并参与反应，最终达到平衡。CO2 气体逐渐由不饱和状态变为饱和状态；CO2 溶于水会生成碳酸，电离出的 H+ 增多，使溶液酸性增强，白云石-CO2-H2O 体系中 pH 值逐渐降低；结合热力学数据分析，白云石的溶解在标准状态下难自发，但随着 CO2 分压升高，CO2 溶解平衡向右移动生成 H2CO3，并迅速解离为 H+ 和 HCO3-，根据勒夏特列原理，高 H+ 浓度会强烈抑制 CO32- 的生成，HCO3- 进一步解离被抑制，所以 MgHCO3+、CaHCO3+ 的浓度不断升高后基本保持不变。CO2 分压升高也会消耗 CO32- 将其转化为 HCO3-，导致碳酸钙和碳酸镁的浓度逐渐降低后保持不变。

通过下图可以观察到，随着 CO2 分压的升高，镁橄榄石-CO2-H2O 体系中的 pH 先降低后达到平衡，气体饱和指数不断升高后保持不变，镁橄榄石-CO2-H2O 体系中的 C(4) 浓度逐渐增加。镁橄榄石在酸性条件下会剧烈溶解，释放大量的 Mg2+，CO2 分压升高会通过增加 H+ 浓度，使溶液中 HCO3- 成为主要碳物种，而 CO32- 浓度显著降低，因此 Mg2+ 更倾向于以 MgHCO3+ 形式存在，导致其浓度随 CO2 分压上升。

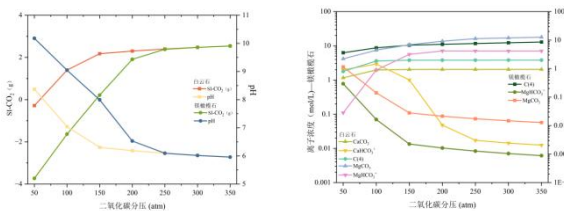


图 1 不同 CO2 分压对白云石和镁橄榄石吸收 CO2 的影响

1.2 反应温度

从图 2 可以看出，CO2 在含白云石的溶液中的溶解会导致碳酸钙和碳酸镁的沉淀，并生成 CaHCO3+ 和 MgHCO3+ 离子。在高 CO2 分压情况下，根据亨利定律，温度升高会降低 CO2 溶解度，减少溶液中 H2CO3 的生成，从而减少 H+ 释放，间接提高 pH；高温还可能加速白云石溶解，会消耗 H+，导致 pH 上升。

根据亨利定律，高 CO2 分压时 CO2 溶解度会急剧下降，气相 CO2 比例增加，CO2 的平衡常数会随温度升高显著增大，进而导致气体饱和指数下降；高温也会促使溶解的 CO2 从溶液中逸出。其中气体饱和指数 > 0 代表溶液过饱和，有 CO2 逸出倾向；水的自耦电离 (Kw) 随

温度升高显著增强，溶液的 pH 会升高。CO32- 与 H+ 结合重新生成 HCO3-，导致白云石中碳酸钙和碳酸镁浓度升高，MgHCO3+ 和 CaHCO3+ 的浓度基本不变。

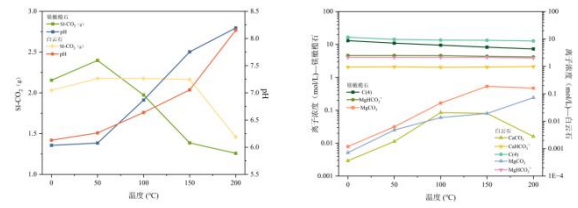


图 2 不同温度对白云石和镁橄榄石吸收 CO2 的影响

1.3 不同浓度的 MgCl2 和 NaHCO3 溶液的影响

本研究模拟了在恒温 25°C、CO2 分压为 100 atm 的开放体系中，向纯水同步加入 2 mol 白云石和 2 mol 镁橄榄石，并设置五组不同 MgCl2 背景浓度 (0、0.5、1、1.5、2 mol/L) 以探究镁离子对矿物溶解的调控作用，体系初始 pH 为 7.0。根据图 3 的实验结果显示，随着 MgCl2 背景溶液浓度的增加，对于白云石，随着 MgCl2 浓度从 0 逐渐增加到 2 mol/L，会通过同离子效应促进矿物的溶解。Mg2+ 离子与 CO32-、HCO3- 的反应，增加了 MgHCO3+ 的浓度。；对于镁橄榄石，实验中溶解度随着 MgCl2 浓度的增加呈现平缓上升趋势，但同样可以看出高浓度的镁离子对其溶解也起到了促进作用，表明在高浓度镁离子背景下，矿物溶解性确实得到增强，尤其是含镁矿物的反应更为显著。因此，研究结果表明，镁离子对矿物溶解的调控作用是显著的，这也进一步支持了利用矿物溶解过程来促进 CO2 矿化封存的可能性。将上述条件下的 MgCl2 溶液改为 NaHCO3 溶液，结果表明 NaHCO3 对矿物溶解和沉淀平衡的调控作用，NaHCO3 的添加有利于天然地下水体系中碳酸盐缓冲系统。

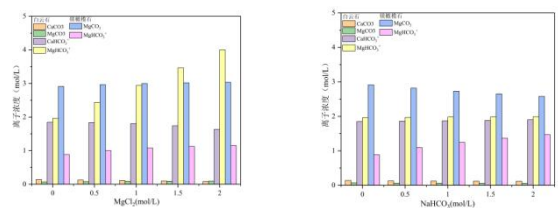


图 3 不同浓度 MgCl2 和 NaHCO3 溶液对矿物吸收 CO2 的影响

2 PHREEQC 动力学模拟

软件中的 RATES 关键字用于定义白云石和镁橄榄石的动力学反应的数学速率表达式。KINETICS 关键词用于定义反应传输计算中的动力学反应及其参数，可以输入两种矿物的初始物质的量以及动力学反应运行的时间^[6]。建立动力学模拟的数据来自于由 Zhang Y^[7]建立的 PHREEQC 模拟地球化学反应速率的 BASIC 脚本库。具体输入参数如表 2 所示。

表 2 矿物动力学模型的输入参数

矿物	比表面积 (m ² /g)	动力学速率参数					
		酸性条件下			碱性条件下		
		K25 (mol/m ² /s)	Ea (kJ/mol)	n	K25 (mol/m ² /s)	Ea (kJ/mol)	n
白云石	0.02	3.21×10 ⁴	46	0.5	4.33×10 ²	31	0.5
镁橄榄石	0.02	8.38×10 ⁴	67.2	0.47	1.00×10 ⁻⁷	56.6	0.6

图 4 是白云石和镁橄榄石随时间变化的动力学结果，根据图中展示的具体数据，我们可以更加直观地分析白云石和镁橄榄石在不同时间点固定二氧化碳的差异。白云石的溶解度在初期（约 0.1 天）迅速下降，随后随着时间的推移，溶解度开始逐渐趋于平稳。这表明，白云石在最初阶段快速释放钙和镁离子，与 CO₂ 发生反应，固定二氧化碳。然而，随着反应的进行，矿物表面的反应物逐渐消耗，矿化速率减缓，最终趋于饱和，这使得白云石在长期二氧化碳封存中的能力受到限制。镁橄榄石的溶解过程较为缓慢，CO₂ 的固定过程不会在短时间内达到饱和，矿化反应能够在较长时间内持续进行。图中的数据表明，镁橄榄石在长期反应中表现出较为稳定的矿化行为，这使得其在长期 CO₂ 封存中更具优势。

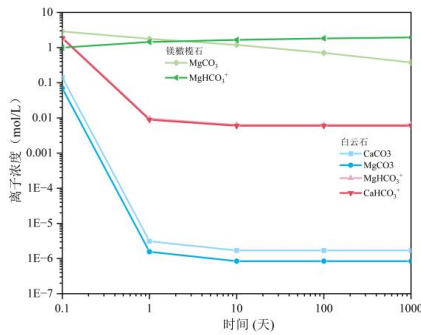


图 4 白云石和镁橄榄石随时间变化的动力学结果

3 结论

本研究通过 PHREEQC 软件模拟了 CO₂-盐水-岩石相互作用的热力学和动力学过程，揭示了白云石和镁橄榄石在 CO₂ 矿化封存中的不同表现。白云石适合在短期矿化过程中快速固定 CO₂，但其在长期封存中表现出较低稳定性，主要由于溶解速率随着时间推移逐渐减缓。

相反，镁橄榄石具有较低的溶解度，矿化反应较为缓慢，因此能够在较长时间内持续吸收 CO₂，适用于长期二氧化碳封存。在反应温度、CO₂ 分压及 MgCl₂ 溶液浓度的控制下，白云石和镁橄榄石均能够在一定条件下实现高效的 CO₂ 矿化。

然而，本研究仍有待进一步深入，尤其是在复杂地质环境下的矿物-流体相互作用及多物理场耦合模型的研究。未来的工作可以结合现场实验和模拟，探索更为复杂的封存条件，为实际碳封存项目提供技术支持。此外，研究还可拓展到其他矿物体系的比较，进一步优化二氧化碳矿化封存技术，推动碳中和目标的实现。

参考文献

[1] 俞宏伟, 李实, 陈兴隆. 盐水层二氧化碳封存主控因素数值模拟研究[J]. 科学技术与工程, 2012, 12(28): 7314-7317.

[2] 朱辰, 赵良, 高雄, 等. 基于二氧化碳封存的水镁石反应动力学研究[J]. 第四纪研究, 2011, 31(03): 438-446.

[3] 周蒂, 夏菡佑, 李鹏春, 等. 玄武岩二氧化碳矿化封存(I): 技术特点及适用条件[J]. 环境工程学报, 2024, 18(10): 2708-2718.

[4] 赵童, 闫志为, 张进成, 等. 基于 PHREEQC 模拟温度、CO₂ 对长石矿物溶解度的影响分析[J]. 轻工科技, 2016, 32(03): 84-86.

[5] 贾祎轲. 二氧化碳地质封存过程中水-气-岩反应实验及模拟研究[D]. 中国地质大学(北京), 2013.

[6] 美合日阿依·穆太力普. CO₂ 地质封存气-液-固相界面特性及其对渗流的影响研究[D]. 大连理工大学, 2020. DOI: 10.26991/d.cnki.gdllu.2020.003815.