



高温高压条件下非纯 CO₂-水体系的 pH 原位测量和预测模型

高启荣^{1,2}, 雷宏武^{2*}, 蔡雨娜³, 白冰², 李静¹

1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430078;

2. 中国科学院武汉岩土力学研究所, 岩土力学与工程安全全国重点实验室, 武汉 430071;

3. 武汉大学, 武汉 430071

第一作者, E-mail: 2661638966@qq.com

* 通信作者, E-mail: hongwulci2008@aliyun.com

2024-07-30 收稿; 2024-09-18 修回; 2024-09-19 接受

基金项目: 国家重点研发青年科学家项目(2023YFB4104100); 国家自然科学基金联合重点基金项目(U2344226); 国家自然科学基金项目(42472364); 中国石油科技创新基金项目(2021 D002-1102)

中图分类号: O655; X701

文章编号: 2096-8523(2025)04-0116-13

doi: 10.19509/j.cnki.dzkq.tb20240421

摘要: 含 CO₂ 的气体注入到深部含水层中会溶解形成碳酸, 导致含水层的 pH 值下降, 进而造成矿物的溶解或沉淀, 影响 CO₂ 地质利用与封存的安全性和有效性。pH 值作为能表征溶液化学性质的重要参数, 因此通过实验测量纯/非纯 CO₂ 饱和溶液体系的 pH 值, 并结合模型预测可以评估 CO₂ 地质封存条件下的化学变化。在原位条件下通过电势法和光谱法测量了温度范围 35~93℃、压力范围 0.38~18 MPa 时, 纯 CO₂-H₂O 体系和非纯 CO₂-H₂O 体系的 pH 值; 并建立了基于溶解度校准的组分化学平衡模型, 对纯/非纯 CO₂-H₂O 体系的 pH 值进行了计算和预测评价。结果表明: N₂ 和 CH₄ 均会对 CO₂ 饱和体系产生影响, 使 CO₂ 在水中的溶解度降低, pH 值增大, 且 CH₄ 的影响大于 N₂。模型能较好地进行纯 CO₂-水体系的 pH 值预测, 最大偏差不超过 0.05 个 pH; 在非纯 CO₂-H₂O 体系中有一定的偏差, 主要为 50℃ 以及 CO₂ 和杂质气体比例为 1:9 的条件下, 偏差在 0.15 个 pH 值以内。电势法和光谱法能进行高温高压条件下的原位 pH 值测量, 纯/非纯 CO₂-H₂O 体系的 pH 预测模型具有较好的准确性, 本文的研究成果为非纯 CO₂ 注入地层产生的化学变化提供了理论参考, 对提高碳封存的安全性和有效性具有重要意义。

关键词: 非纯 CO₂; CO₂ 饱和溶液体系; 非纯 CO₂-水体系; 原位 pH 测量; pH 值预测

工业革命以来, 大量化石燃料的开采和使用使得大气中 CO₂ 浓度急剧升高, 截至 2020 年全球大气 CO₂ 质量浓度高达 412 mg/L^[1-3], 导致气候变化多端, 引发诸如冰川融化、海平面上升、极端恶劣天气等一系列的自然灾害^[1-2, 4-5]。中国作为以煤炭为主要能源的全球碳排放大国, 2019 年 CO₂ 排放量约占全球碳排放总量的 28%, 位居世界首位^[6-9]。因此, 如何减少 CO₂ 排放和降低大气中的 CO₂ 浓度, 是应对环

境问题、实现“双碳”目标的当务之急^[10-13]。碳捕集、利用与封存(CCUS)技术是指将工业和有关能源产业所生产的 CO₂ 分离、利用、输送至封存地点并长期与大气隔绝的过程, 是最具潜力、最具实效的碳处理技术^[14-16]。然而工业捕集的 CO₂ 往往含有许多杂质气体^[17], 进一步提纯将大幅增加成本, 因此考虑将含有一定比例杂质的非纯 CO₂ 进行封存。

相比于纯 CO₂ 地质封存, 非纯 CO₂ 注入地层会

著录信息: 高启荣, 雷宏武, 蔡雨娜, 等. 高温高压条件下非纯 CO₂-水体系的 pH 原位测量和预测模型 [J]. 地质科技通报, 2025, 44(4): 116-128.

GAO Qirong, LEI Hongwu, CAI Yuna, et al. In situ pH measurement and prediction modelling of the impure CO₂-water system under high-temperature and high-pressure conditions [J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2025, 44(4): 116-128.

引起更复杂的物理化学作用过程。首先, CO₂ 注入地层会改变地层水的酸碱平衡环境。当 CO₂ 溶解形成碳酸时, 体系环境的 pH 值下降, 可能会引起井筒中金属材料的腐蚀以及矿物的溶解或沉淀^[18-20], 影响 CO₂ 地质封存的安全和效率。因此, 有必要探究纯或非纯 CO₂ 咸水溶液的 pH 值变化规律。其次, 在对井筒等深储层环境进行常规取样 pH 测量时, 取样过程中的温压变化会导致水样的 pH 值也发生变化, 使得测量结果失真, 故有必要对原位 pH 测量技术进行探究^[21]。电势法和光谱法都能进行高温高压条件下的原位 pH 值测量, 两者各有优缺点。电势法采用玻璃电极直接对溶液 pH 值进行测量, 测量方法简便直接, 但由于扩散电势的影响, 电极需要进行频繁标定, 并且当溶液的盐度较高时, 可能会产生液接电位使 pH 的测量不准确造成误差^[22], 采用 SHIBATA 等^[23] 和 YAMADA 等^[24] 提出的方法可以有效减小这种误差。光谱法借助酸碱指示剂进行 pH 值测量, 需要选择所需 pH 值范围的指示剂, 标定过程比较复杂, 但一个条件下只用标定一次, 并且光谱法测量稳定、抗干扰能力较强。

电势法 pH 测量研究在不同温度、压力及盐溶液上的应用相比光谱法更加广泛。MEYSSAMI 等^[25] 在高达 35 MPa 的压力和 305 ~ 315 K 的温度下进行了 CO₂-纯水的 pH 值测量; TODDSCHAEF 等^[26] 在高达 11 MPa 的压力和高达 343 K 的温度下, 分别测定了 CO₂ 饱和水和饱和 NaCl 体系的 pH 值, 其中 NaCl 溶液的摩尔浓度从 1 ~ 4.49 mol/kg 不等。在更高的温度范围下(100℃ 以上时), PENG 等^[27] 在温度 308 ~ 423 K 和压力高达 15 MPa 条件下测量了 CO₂-H₂O 系统的 pH 值; TRUCHE 等^[28] 在温度为 473 ~ 553 K、压力高达 15 MPa 的情况下, 测定了 CO₂-H₂O 体系和 CO₂-H₂O-1.4 mol/L NaCl 体系的 pH 值。而对于不同 CO₂ 饱和咸水体系的 pH 值测量也有许多研究, LI 等^[29] 进行了 308 ~ 373 K 的温度和高达 15.3 MPa 的压力下不同浓度的 CO₂ 饱和 NaCl 和 CO₂ 饱和 NaHCO₃ 溶液的 pH 值测量; MUTAILIPU 等^[30] 测量了 298 ~ 403 K 的温度和高达 13.5 MPa 的压力下 CO₂ 饱和 KCl 溶液的 pH 值。对于利用光谱法进行 CO₂ 饱和体系的 pH 值测量研究, 多集中在 100℃ 以下的温度范围 and 不同压力及盐度的条件下。如 SHAO 等^[31] 通过光谱法测量了 40℃ 和 75℃ 以及压力为 0 ~ 18 MPa 时 CO₂-H₂O-NaCl 体系的 pH 值; HAGHI 等^[32] 测量了 CO₂ 饱和水和 NaCl 体系在压力达 6 MPa、温度范围为 293 ~ 353 K、盐度高达

3 mol/kg 下的 pH 值。可见, 高温高压原位 pH 值测量方法在 CO₂ 饱和溶液体系 pH 值的实验研究上已有诸多应用, 但关于非纯 CO₂ 饱和溶液体系 pH 值测量的报道较少。

能用于 CO₂ 饱和溶液 pH 值预测的模拟器有许多, 如: Phreeqc、EQ3NR、TOUGHREACT 等。模拟器 Phreeqc 采用了 PENG-ROBINSON 方程^[33] 和 PITZER 模型^[34] 计算 CO₂ 在水或盐水中的相互溶解度和活度系数, 使其成为估计 CO₂ 饱和溶液 pH 值最常用的方法之一。模拟器 EQ3NR^[35] 利用标准状态热力学数据和热力学活度系数方程来计算 CO₂ 酸化水或盐水的 pH 值, 得出高度准确的预测。PENG 等^[27] 基于化学反应平衡建立了 CO₂ 饱和水体系的 pH 预测模型, 该模型使用不对称方法(活度-逸度模型)来计算 CO₂ 在液相中的溶解度, 从而能够预测饱和和不饱和 CO₂-H₂O 体系的 pH 值。HAGHI 等^[32] 通过耦合 CPA EoS 状态方程和 Pitzer 模型来预测高温高压条件下 CO₂ 在水相中的溶解度以及计算每种离子的活度系数, 与所有不同流体系统的实验结果进行比较, 模型的预测结果与实验数据一致。LI 等^[36] 提出了能在大的 *T-P-m* 范围内准确预测 CO₂ 纯水饱和和下的 pH 值, DUAN 等^[37] 提出的热力学模型能够预测 CO₂ 在其他体系中的溶解度, TRUCHE 等^[28] 将实验数据与两者模型结果比较发现非常吻合。

综上所述, 目前关于非纯 CO₂ 饱和体系原位条件下 pH 测量的研究非常有限, 因此研究非纯 CO₂ 体系在不同温度压力条件下的 pH 值, 能提高我们对非纯 CO₂ 注入地层后体系环境 pH 值变化规律的认识, 为了解后续产生的化学影响的变化过程提供理论基础。本研究的主要内容有: (1) 采用电势法测量温度分别为 35, 50, 70℃ 和压力为 0 ~ 6 MPa 的条件下的 CO₂-H₂O 和 CO₂-N₂-H₂O 体系的 pH 值; 采用光谱法测量温度分别为 50, 75, 93℃ 和压力为 0 ~ 18 MPa 的条件下的 CO₂-H₂O、CO₂-N₂-H₂O 及 CO₂-CH₄-H₂O 体系的 pH 值, 分析非纯 CO₂ 注入的 pH 变化规律。(2) 建立纯/非纯 CO₂-H₂O 体系的 pH 预测模型, 将实验结果和模型计算结果进行对比, 验证模型的准确性。

1 pH 原位测量

1.1 实验原理及仪器装置

电势法测定溶液 pH 值的原理是基于电化学中的原电池概念。其核心是利用一个工作电极(通常

为玻璃电极)和一个参比电极组成一套电池系统,通过测量该电池系统产生的电势差来间接推算溶液的 pH 值。测量时电极的电势差与待测溶液的氢离子活度之间存在线性关系,遵循 Nernst 方程^[38],即:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha, \quad (1)$$

式中: E 为测量电势, mV; E_0 为标准电势, mV; R 为气体常数, $8.3144 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度, K; n 为电极反应中电子转移数, 无量纲; F 为法拉第常数, 96.485 kC/mol ; α 为 H^+ 活度, mol/kg 。

电势法原位测量溶液 pH 值的实验装置(图 1a)主要包括反应与测量模块、温压控制模块和数据采集模块 3 部分。反应与测量模块主要包括高温高压反应釜、装配于反应釜上的高温高压 pH 电极组及酸度计。其中反应釜材质为 316L, 釜盖设置有电极装配接口及一进一出 2 个阀门, 釜内可用容积 250 mL, 最高耐压 30 MPa, 最高耐温 300°C ; 高温高压 pH 电极组选用美国 Corr Instrument 公司生产的 T85-P2000 高压玻璃基 pH 电极与 T200-P2200-R 高温高压 Ag/AgCl 参比电极, 最高耐温 80°C , 最高耐压 13.7 MPa; 酸度计选用 JENCO-6250。温压控制模块包括加热器和配套于釜内的温度电偶, 以及 ISCO 注射泵和压力传感器。反应过程中的电极组测得的电势差数据由 JENCO-6250 配套软件实时监测并存储于计算机中, 压力数据由 NI USB-6241 数据采集卡采集并存储。

光谱法测定溶液 pH 值需要在酸碱指示剂的辅助下进行, 其测量原理主要基于溶液中酸碱指示剂各离子之间的化学平衡及其酸基和碱基形式对可见光的选择性吸收。当溶液中氢离子浓度不同时, 酸碱指示剂电离程度就会不同, 酸基和碱基浓度不同, 对特定波长可见光的吸收程度就不同, 最终导致溶

液颜色不同。光谱法通过测量添加酸碱指示剂的溶液的吸光度, 进而计算溶液的 pH 值。溶液 pH 值与吸光度之间的相关关系为:

$$\text{pH} = \text{p}K' + \lg \left(\frac{R - e_1}{e_2 - R e_3} \right), \quad (2)$$

式中: pH 为待测溶液的 pH 值; $\text{p}K'$ 为反应平衡常数与离子活度系数的函数; R 为实验测得的在两个波长的吸光度的比值; e_1 , e_2 , e_3 为各吸光系数的比值。

光谱法原位测量 pH 实验装置(图 1b)主要包括反应模块、温度压力控制模块与光谱测量及数据采集模块。反应模块主要包括一设置对立平行视窗的微型高温高压反应釜, 釜内可用容积为 100 mL, 对侧设置两个直径 40 mm 的圆形蓝宝石视窗, 该反应釜最高耐压 20 MPa, 最高耐温 200°C 。反应系统温度由反应釜配套加热器联合装配于釜内的温度电偶共同控制, 压力由 ISCO 注射泵(ISCO-500D)及装配于反应釜上的压力传感器共同控制。光谱测量及数据采集模块主要由光谱仪、光源、光纤及数据采集计算机构成, 其中光谱仪选用美国海洋光学微型光谱仪 OCEAN-HDX-UV-VIS, 光谱范围为 $200 \sim 800 \text{ nm}$, 分辨率为 0.37 nm , 光源选用美国海洋光学氙钨灯 DH-2000, 光纤选用美国海洋光学 QP300-1-SR-BX。反应过程中的光谱数据由海洋光学配套软件 Ocean View 实时监测并存储于计算机中。

1.2 实验方案及步骤

本实验采用电势法分别在 $35, 50, 70^\circ\text{C}$ 的温度和 $0.38 \sim 6 \text{ MPa}$ 的压力下, 对 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 及 $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的 pH 值进行了测量, 实验操作步骤如下:

(1) 首先配制 pH 标准缓冲溶液, 本实验选用雷磁生产的 pH 值分别为 4.00, 6.86, 9.18 (25°C 条件下) 的标准缓冲粉剂, 采用超纯水进行现配现用。测量

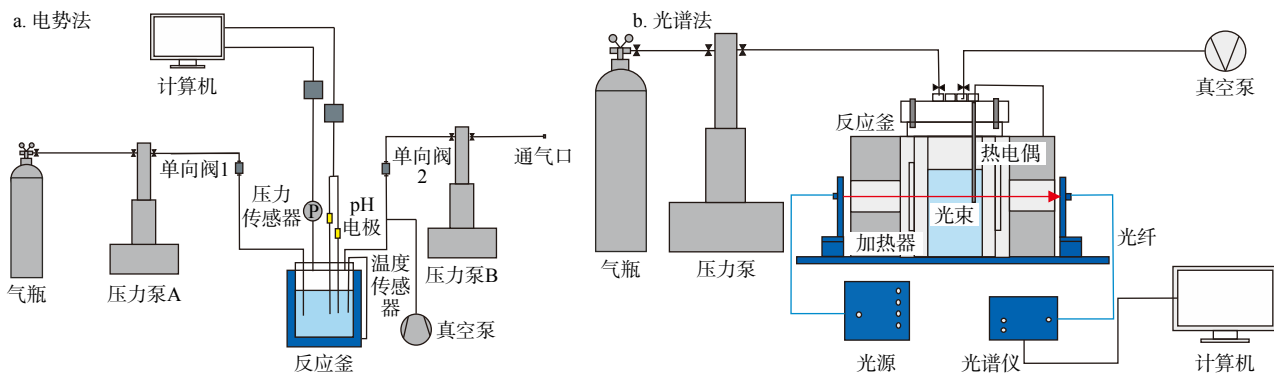


图 1 电势法 (a) 和光谱法 (b) 原位测量 pH 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup for in situ measurement of pH by potentiometric method (a) and spectroscopic method (b)

不同温度下 pH 标准缓冲溶液的电势差, 结合已知 pH 值标定不同温度下 pH 值与电势差的线性关系。

(2) 用 N₂ 吹洗整个实验系统管路, 在反应釜中装载反应溶液, 本实验主要使用超纯水。将真空泵接入实验系统抽真空约 20 min, 然后用反应气体吹扫整个实验系统约 5 min, 最后密封整个实验系统。

(3) 加热系统至反应温度后再开始加压, 启动磁力转子以 30 r/min 的转速进行搅拌, 以在不产生干扰气泡的前提下加速气液溶解反应, 使反应体系尽早达到平衡。以 1 h 内电势差测量值的变化小于 1 mV 作为判别反应体系达到平衡(即溶液达到饱和状态)为依据, 体系平衡后停止搅拌, 静置 5 min 以消除搅拌带来的影响, 取此时的电势差值代入标定时的线性关系中计算得到待测溶液的 pH 值。

采用光谱法分别在 50, 75, 93℃ 的温度和压力为 0.38 ~ 18 MPa 的条件下, 对 CO₂-H₂O、不同混合气体体积比例的 CO₂-N₂-H₂O 和 CO₂-CH₄-H₂O 体系的 pH 值进行了测量, 实验操作步骤如下:

(1) 选择 pH 范围在 3.0 ~ 4.6 内、颜色由黄色变为蓝色的溴酚蓝钠盐指示剂, 其酸基在波长 430 nm 处有吸收峰, 碱基在波长 590 nm 处有吸收峰。并配制浓度 0.2 mol/L 磷酸氢二钠-磷酸二氢钠溶液作为缓冲液, 并用浓度 1 mol/L 的盐酸调节柠檬酸溶液的 pH 值至 2.0 左右作为极酸溶液, 将 pH 值约为 8.0 的柠檬酸钠溶液作为极碱溶液进行标定。

(2) 向反应釜中装载反应溶液, 加热至反应温度后, 获取参考光谱, 然后向反应溶液中加入酸碱指示剂, 将真空泵接入实验系统抽真空约 20 min, 然后用反应气体吹扫实验系统约 5 min, 最后密封整个实验系统。

(3) 给系统加压至目标压力, 并进行慢速搅拌, 以不产生干扰气泡的前提下加速反应, 使反应体系尽早达到平衡。实验过程中每 10 min 测量一次溶液吸光度, 以 1 h 内溶液吸光度无明显变化作为判别反应体系达到平衡为依据, 体系平衡后停止搅拌, 静置 5 min, 取此时酸基和碱基对应的特征波长处的吸光度计算得到待测溶液的 pH 值。

1.3 实验结果

本实验在原位条件下进行光谱法测量溶液 pH 的标定过程借鉴了 SHAO 等^[31] 和 HAGHI 等^[32] 的方法, 在 50℃ 和常压条件下的不同 pH 缓冲溶液中溴酚蓝指示剂的紫外-可见光光谱如图 2 所示, 在实验条件下(50, 75, 93℃)的各标定参数 (pK' 和 e_1 、 e_2 、 e_3) 见表 1。其中 50℃ 时的标定参数与

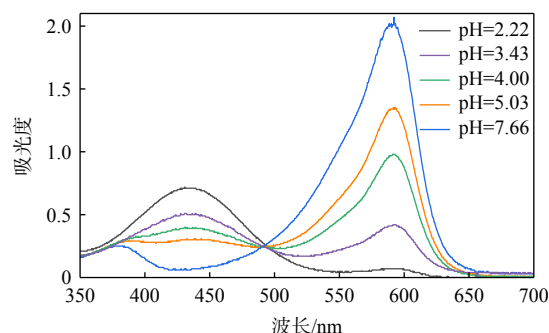


图 2 50℃ 下磷酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲液中溴酚蓝指示剂的紫外-可见光光谱

Fig. 2 UV-vis spectra of bromophenol blue in disodium hydrogen phosphate-sodium dihydrogen phosphate buffer at 50℃

表 1 不同温度下溴酚蓝指示剂的 pK' 和 e_1 、 e_2 、 e_3

Table 1 Measured pK' and e_1 , e_2 , e_3 of bromophenol blue at different temperatures

温度/℃	pK'	e_1	e_2	e_3
50	4.186	0.0161	2.984	0.0484
75 ^[31]	4.275	0.0053	3.126	0.0311
93 ^[31]	4.376	0.0051	3.331	0.0387

pK' 反应平衡常数与离子活度系数的函数; e_1 , e_2 , e_3 各吸光系数的比值

HAGHI 等^[32] 的实测值相近, 75℃、93℃ 的标定参数借鉴了 SHAO 等^[31] 的实测值。

本实验在原位条件下针对两种 pH 测量方法, 在不同温度和压力条件下对 CO₂-H₂O 体系、不同气体比例的 CO₂-N₂-H₂O 以及 CO₂-CH₄-H₂O 体系的 pH 测量值列于表 2。

图 3 将两种原位 pH 测量方法在 50℃ 下测得的 CO₂-H₂O 和 CO₂-N₂-H₂O 饱和体系的 pH 值进行了对比, 结果表明在低压(小于 1 MPa)下, 电势法实测值会略小于光谱法实测值, 最大偏差表现在 CO₂-N₂-H₂O 体系中压力为 1 MPa 时两者相差 0.09 个 pH, 在较高压力(大于 6 MPa)下, 电势法实测值略大于光谱法实测值, 在 CO₂-H₂O 体系中压力约为 6.3 MPa 时相差了 0.05 个 pH。总体而言, 电势法和光谱法在相同条件下测得的 pH 值相差不大, 最大不超过 0.1 个 pH, 表明 2 种方法对于原位条件下测量高温高压条件下的纯 CO₂-H₂O 和非纯 CO₂-H₂O 的 pH 均适用。

图 4, 5 对比了原位条件下 CO₂-H₂O、CO₂-N₂-H₂O 和 CO₂-CH₄-H₂O 饱和体系在不同温度压力下的实测 pH 值。纯 CO₂-H₂O 体系中, 同等压力下温度升

表 2 原位条件下纯/非纯 CO₂-水饱和体系的 pH 测量结果

Table 2 Measured pH for pure/impure CO₂-water saturated systems under in situ conditions

方法	体系	总压力/MPa	CO ₂ 分压/MPa	35℃ pH	总压力/MPa	CO ₂ 分压/MPa	50℃ pH	总压力/MPa	CO ₂ 分压/MPa	70℃pH
电 势 法	CO ₂ -H ₂ O	0.38	0.38	3.66	0.36	0.36	3.70	0.37	0.37	3.79
		0.60	0.60	3.59	0.61	0.61	3.62	0.60	0.60	3.73
		1.01	1.01	3.48	1.00	1.00	3.48	1.01	1.01	3.56
		2.43	2.43	3.35	2.42	2.42	3.34	2.42	2.42	3.40
		6.28	6.28	3.21	6.28	6.28	3.22	6.28	6.28	3.25
	CO ₂ -N ₂ -H ₂ O (1 : 1)	0.79	0.40	3.62	0.77	0.39	3.68	0.78	0.39	3.88
		1.20	0.60	3.58	1.18	0.59	3.62	1.20	0.60	3.60
		2.00	1.00	3.47	2.01	1.01	3.50	2.01	1.01	3.53
		4.79	2.40	3.37	4.80	2.40	3.39	4.80	2.40	3.45
		12.01	6.01	3.24	12.00	6.00	3.27	12.00	6.00	3.36
方法	体系	总压力/MPa	CO ₂ 分压/MPa	50℃ pH	总压力/MPa	CO ₂ 分压/MPa	75℃ pH	总压力/MPa	CO ₂ 分压/MPa	93℃ pH
光 谱 法	CO ₂ -H ₂ O	0.38	0.38	3.75	0.38	0.38	3.93	0.38	0.38	3.98
		0.60	0.60	3.61	0.60	0.60	3.71	0.60	0.60	3.86
		1.00	1.00	3.55	1.00	1.00	3.65	1.00	1.00	3.69
		2.42	2.42	3.36	2.42	2.42	3.41	2.42	2.42	3.47
		6.30	6.30	3.17	6.30	6.30	3.21	6.30	6.30	3.24
		9.00	9.00	3.13	9.00	9	3.17	9	9	3.23
		12.00	12.00	3.11	12	12	3.15	12	12	3.19
		15.00	15.00	3.10	15	15	3.12	15	15	3.14
		18.00	18.00	3.08	18	18	3.10	18	18	3.13
	CO ₂ -N ₂ -H ₂ O (1 : 1)	0.76	0.38	3.76	0.76	0.38	3.80	0.76	0.38	3.89
		1.20	0.60	3.68	1.20	0.60	3.69	1.20	0.60	3.78
		2.00	1.00	3.59	2.00	1.0	3.59	2.00	1.00	3.69
		4.80	2.40	3.36	4.80	2.40	3.45	4.80	2.40	3.50
		12.00	6.00	3.25	12.00	6.00	3.28	12.00	6.00	3.37
	CO ₂ -CH ₄ -H ₂ O (1 : 1)	0.76	0.38	3.78	0.76	0.38	3.83	0.76	0.38	3.87
		1.20	0.60	3.69	1.20	0.60	3.75	1.20	0.60	3.79
		2.00	1.00	3.59	2.00	1.00	3.62	2.00	1.00	3.69
		4.80	2.40	3.48	4.80	2.40	3.48	4.80	2.40	3.53
		12.00	6.00	3.32	12.00	6.00	3.35	12.00	6.00	3.39
	CO ₂ -N ₂ -H ₂ O (3 : 7)	1.30	0.39	3.78	1.30	0.39	3.80	1.30	0.39	3.91
		2.00	0.60	3.66	2.00	0.60	3.71	2.00	0.60	3.80
		3.00	0.90	3.60	3	0.90	3.62	3	0.90	3.73
		6.00	1.80	3.50	6	1.80	3.53	6	1.80	3.60
		16.00	4.80	3.33	16	4.80	3.40	16	4.80	3.43
	CO ₂ -CH ₄ -H ₂ O (3 : 7)	1.30	0.39	3.74	1.30	0.39	3.78	1.30	0.39	3.91
		2.00	0.60	3.69	2.00	0.60	3.70	2.00	0.60	3.79
		3.00	0.90	3.58	3	0.90	3.62	3	0.90	3.70
		6.00	1.80	3.47	6	1.80	3.54	6	1.80	3.60
		16.00	4.80	3.41	16	4.80	3.40	16	4.80	3.48
	CO ₂ -N ₂ -H ₂ O (1 : 9)	3.90	0.39	3.76	3.90	0.39	3.88	3.90	0.39	3.91
		6.00	0.60	3.68	6	0.6	3.78	6.0	0.60	3.82
		9.00	0.90	3.60	9	0.9	3.69	9	0.90	3.74
		18.00	1.80	3.51	18	1.8	3.61	18	1.80	3.63
	CO ₂ -CH ₄ -H ₂ O (1 : 9)	3.90	0.39	3.78	3.90	0.39	3.84	3.90	0.39	3.93
		6.00	0.60	3.71	6	0.6	3.76	6.00	0.60	3.86
		9.00	0.90	3.63	9	0.9	3.67	9	0.90	3.77
		18.00	1.80	3.56	18	1.8	3.59	18	1.80	3.66

注: 反应系统中气体比例为摩尔比, 下同

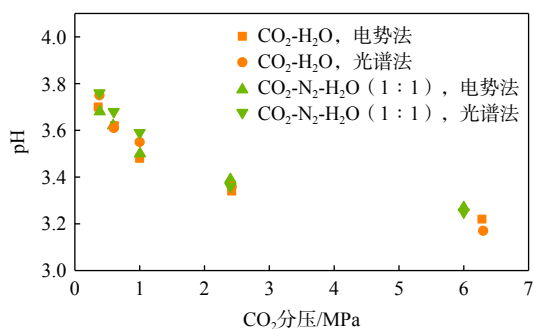


图3 50℃时纯和非纯 CO₂-水体系的 2 种测量方法 pH 实测值

Fig. 3 Measured pH by two methods for pure and impure CO₂-water system at 50℃

高 pH 值增大,这是由于温度对溶解度的影响。150℃以下时, CO₂ 在水中的溶解度随温度的升高而减小^[39],因此溶液的 pH 值增大。温度相同时, pH 值随压力的增加而降低,并且这种降低在低压下(6 MPa 以内)更显著,在高压下降低比较平缓。如在本实验中, 50℃ 的温度下,压力从 0.38 MPa 升至 6.3 MPa 时 pH 值从 3.75 降低至 3.17,而当压力从 6.3 MPa 升至 18 MPa 时仅降低了 0.09 个 pH, PENG 等^[27]、TRUCHE 等^[28]、HAGHI 等^[32] 在实验中也观察到了类似的趋势,导致这一现象的原因是因为 CO₂ 溶解

度的变化在低压下更大。非纯 CO₂-H₂O 体系的 pH 值与纯 CO₂-H₂O 体系有着相同的变化趋势,均随着压力的增大和温度的减小而减小。在较低压(小于 1 MPa)的情况下,有 N₂ 和 CH₄ 参与的溶液体系达到饱和后的 pH 值与纯 CO₂-H₂O 饱和体系的 pH 值相差不大,压力逐渐增大后,相比之下 CO₂-H₂O 饱和体系的 pH 值下降得更明显。温压条件相同时,在较高压力下 CO₂-CH₄-H₂O 饱和体系的 pH 值高于 CO₂-N₂-H₂O 饱和体系的 pH 值,而纯 CO₂-H₂O 饱和体系的 pH 值最小。这表明 N₂ 和 CH₄ 的存在会影响 CO₂ 在水中的溶解度,使 CO₂ 在水中的溶解度变小,溶液的 pH 值增大,且这种影响在较高压之下更显著。由图 5 所示, N₂ 和 CH₄ 的浓度越高,体系的 pH 值越大,同样这种差异在较高的压力下更明显。

2 pH 预测模型

2.1 模型建立

纯/非纯 CO₂-H₂O 体系的 pH 预测模型基于化学平衡法,其包括两部分:气-水平衡和水溶液中的化学组分平衡,具体化学平衡方程见表 3。气相中参与反应的主要包括 CO_{2(g)}、N_{2(g)} 和 CH_{4(g)},液相中

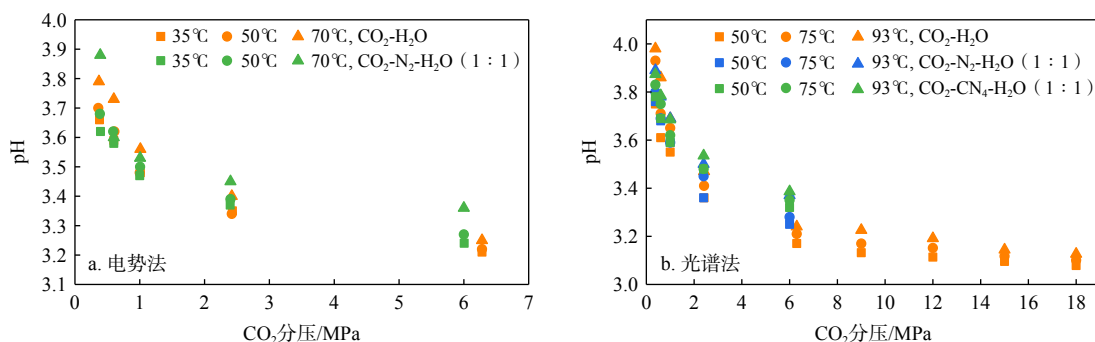


图4 原位条件下纯和非纯 CO₂-水体系的 pH 实测值

Fig. 4 Measured pH for pure and impure CO₂-water system under in situ conditions

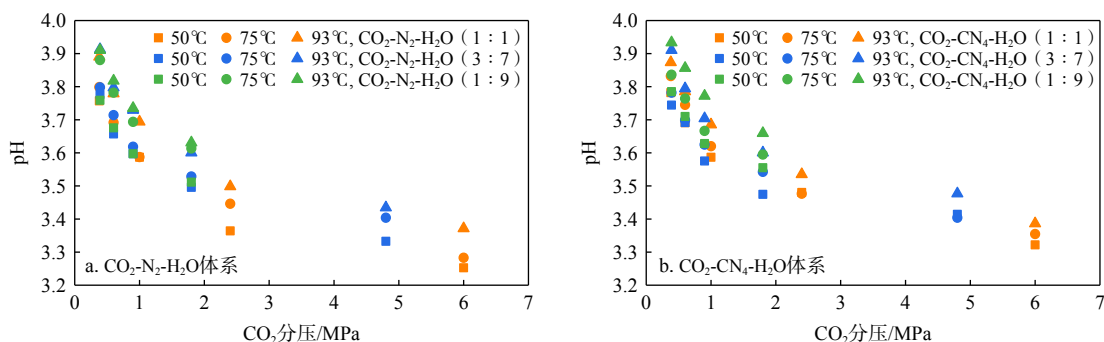


图5 原位条件下不同气体比例的非纯 CO₂-水体系的光谱法 pH 实测值

Fig. 5 Measured pH by spectroscopic method for impure CO₂-water systems with different gas ratios under in situ conditions

表 3 纯/非纯 CO₂-水体系的 pH 预测模型Table 3 pH prediction models for pure/impure CO₂-water systems

化学反应式	数学表达式
气-液平衡:	
$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$y_g P \phi_g K_g = \prod_{j=1}^{N_g} c_j^{v_{gj}} \gamma_j^{v_{gj}}, g = 1, \dots, N_g$
$\text{N}_{2(g)} \leftrightarrow \text{N}_{2(aq)}$	式中: y_g 为气体组分在气相中的摩尔浓度; ϕ_g 为气体逸度系数; P 为压力; K_g 为气-液平衡常数; c_j 为主要组分浓度; γ_j 为活度系数; v_{gj} 为气体组分与主要组分的反应系数; N_c , N_g 分别为主要组分和气体组分数目
$\text{CH}_{4(g)} \leftrightarrow \text{CH}_{4(aq)}$	
水溶液中化学组分平衡:	
$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$	$c_k = K_k^{-1} \gamma_k^{-1} \prod_{j=1}^{N_g} c_j^{v_{kj}} \gamma_j^{v_{kj}}, k = 1, \dots, N_a$
$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(aq)} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	式中: c_k 为次要组分; K_k 为液相中化学反应平衡常数; v_{kj} 为次要组分与主要组分的反应系数; N_a 为液相中次要组分数目
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	

参与反应的主要包括 H_2O 、 H^+ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 OH^- 、 $\text{CO}_{2(aq)}$, 其中液相中的 H^+ 、 HCO_3^- 和 H_2O 作为主要组分, 其他组分均可以表示为主要组分的函数。

根据元素质量守恒, 反应前后物质变化为 0, 即:

$$c_j^0 + \sum_{k=1}^{N_a} v_{kj} c_k^0 + \sum_{g=1}^{N_g} v_{gj} c_g^0 = c_j^t + \sum_{k=1}^{N_a} v_{kj} c_k^t + \sum_{g=1}^{N_g} v_{gj} c_g^t, \quad j = 1, \dots, N_c, \quad (3)$$

式中: 等号左边为反应前 j 物质浓度, 第一项为水相主成分贡献, 第二项为水相次要组分贡献, 第三项为气相贡献。等号右边为反应后 j 物质浓度。 c_g 为气体摩尔浓度。 c_k^t 可以显示表示为 c_j^t 的函数, c_g^t 没法显示表示为 c_j^t 的函数, 但需要求解的有 $N_c + N_g$ 个未知数, 却只有 N_c 个方程, 因此还需要 N_g 个方程, 即需要加上 N_g 个气体质量作用方程。

活度系数的计算采用扩展的 Debye-Huckel 模型。非线性方程组非求解采用经典的 Newton-Raphson 方法。

气相中的逸度系数 ϕ_i 受温度、压力、气体组分和浓度的综合影响, 一般需要根据状态方程计算, 常用的是 PENG-ROBINSON 状态方程^[33]。PENG-ROBINSON 模型中实际气体混合物的压缩因子满足以下关系式:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0, \quad (4)$$

式中: 参数 A 和 B 是温度和压力的函数, $A = \frac{aP}{(RT)^2}$, $B = \frac{bP}{RT}$ 。 A 和 B 中的 $a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T)$, $b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$ 和 $\alpha(T) = [1 + (0.37646 + 1.4522\omega - 0.26992\omega^2)(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}})]^2$ 。 T_c 、 P_c 和 ω 分别为气体

组分的临界温度、临界压力和偏心因子, 这些参数可以通过美国国家标准与技术研究所的网站查询。 T 为温度, K; R 为气体常数, J/(mol·K)。对于混合气体, 可以利用简单的混合定律得到相关参数:

$$\begin{aligned} a &= \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij}, \\ a_{ij} &= \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}), \\ b &= \sum_i b_i y_i. \end{aligned} \quad (5)$$

式(5)中, 组分二元作用参数 k_{ij} 对气体逸度的计算非常重要, 根据前人^[40-41]研究成果, 本研究中 $k_{\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}} = 0.19014$, $k_{\text{CO}_2-\text{CH}_4} = 0.1196$, $k_{\text{CO}_2-\text{N}_2} = -0.007$, $k_{\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}} = 0.47893$, $k_{\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}} = 0.32547$ 。

化学平衡常数是预测模型中的又一重要参数, 对于水溶液中的化学组分平衡, 其平衡常数考虑仅受温度的影响, 其表达式和系数直接来源 TOUGHREACT 的数据库。而气-液平衡常数明显受温度和压力的综合影响, 需要重新确定。由于 $\text{N}_{2(g)}$ 和 $\text{CH}_{4(g)}$ 为非反应性组分, 其存在仅通过影响 CO_2 的浓度和逸度系数来影响 CO_2 的溶解, 因此, 方程(3)中可以不考虑这 2 种气体对组分的贡献。由于气体溶解度的实验和模型预测数据均相对较多, 因此本研究根据大量 CO_2 溶解度数据, 结合模型计算的溶解度(即 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 $\text{CO}_{2(aq)}$ 浓度之和)反演确定。 CO_2 溶解度数据根据校正的模型^[40]产生, 考虑的温度范围为 20 ~ 97℃, 压力范围为 0.15 ~ 57.2 MPa。反演的 CO_2 气-液平衡(图 6)以表格的形式提供给模型进行其他温压条件下的插值。

根据确定的 CO_2 气-液平衡常数, 预测 CO_2 的溶解度结果见图 7, 可以看到本研究结果与 LEI 等^[41]的结果非常一致, 而 TOUGHREACT/ECO2N 的计算结果与本研究的对比发现在压力低于 10 MPa 时结

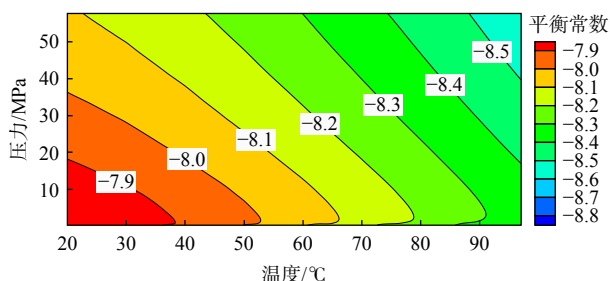


图 6 CO₂ 气-液平衡常数 (取 log₁₀) 随温度和压力的变化
Fig. 6 Variation of CO₂ gas-liquid equilibrium constant (log₁₀) with temperature and pressure

果较一致,但随着压力的增加,二者的差异越来越大,在接近 60 MPa, TOUGHREACT/ECO2N 计算结果是本研究结果的 1.6 ~ 1.9 倍。造成二者差异的主要原因是 TOUGHREACT/ECO2N 的气-液平衡常数仅考虑了温度的影响,而忽略了压力的影响。

2.2 验证评价

为了验证预测模型的可靠性,采用基于溶解度校准的模型计算纯/非纯 CO₂-H₂O 体系的 pH 值,并与实验测试结果进行对比。根据图 8 ~ 10,观察到 pH 计算值也呈随温度的降低和压力的增加而降低的趋势,并且在压力较低的情况下, pH 值下降得更为显著,之后下降缓慢直至变得平稳,这与实验测得的 pH 值的变化趋势一致。

2.2.1 纯 CO₂-H₂O 体系

在纯 CO₂-H₂O 体系中,将本研究的 pH 实测值和文献 [27, 31] 中的实验数据与模型计算值进行对比(图 8)。从图 8a ~ c 可以看出,本研究光谱法 pH

实测值与文献 [27, 31] 的实测值整体基本一致。在相同的温度条件下,本研究的光谱法 pH 实测值与 PENG 等 [27] 和 SHAO 等 [31] 的实测值在较低压力下吻合较好,而随着压力增大至 6 MPa 以上时,本研究光谱法实测值略微高于二者的实测值,最大偏差仅为 0.06 个 pH。同时,本研究模型计算值与实测值吻合良好,而 TOUGHREACT/ECO2N 计算值在大于 6 MPa 的压力下会逐渐向下偏离,并随着压力增大偏离也增大。如图 8d,笔者进行了 20 MPa 以上压力条件下的 pH 计算,发现两者模型的计算值在高压下偏离更明显,这也验证了图 8 中 TOUGHREACT/ECO2N 计算 CO₂ 的溶解度偏大,使得其计算的 pH 值偏小而造成差异。

2.2.2 非纯 CO₂-H₂O 体系

对于非纯 CO₂-H₂O 体系,将 3 种不同气体摩尔比的 CO₂-N₂-H₂O 和 CO₂-CH₄-H₂O 体系的 pH 实测值与计算值进行对比(图 9, 10),可以看出:在 CO₂-N₂-H₂O 体系中,温度为 93 °C 时 3 种不同气体比例体系的实测值与计算值比较吻合,温度为 75 °C 时在 CO₂: N₂ 摩尔比为 1 : 9 条件下的吻合较差,实测值大于计算值,在温度为 50 °C 时三者的实测值与计算值均有偏差。而对于不同压力的情况,在较高压力下实测值与计算值吻合较好。对比 3 种不同气体摩尔比的 CO₂-N₂-H₂O 体系的 pH 实测值与计算值,在 CO₂: N₂ 摩尔比为 1 : 1 时吻合情况最好,最大偏差为温度 50 °C 和压力 1 MPa 条件下的 0.07 个 pH,在 CO₂: N₂ 摩尔比为 1 : 9 时吻合情况较差。在 CO₂-

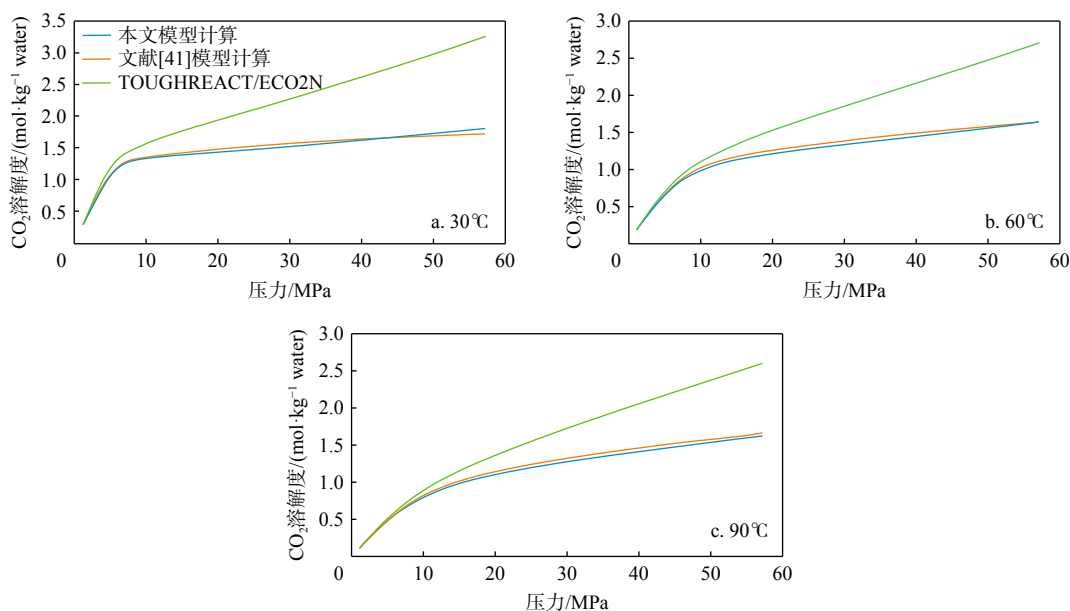
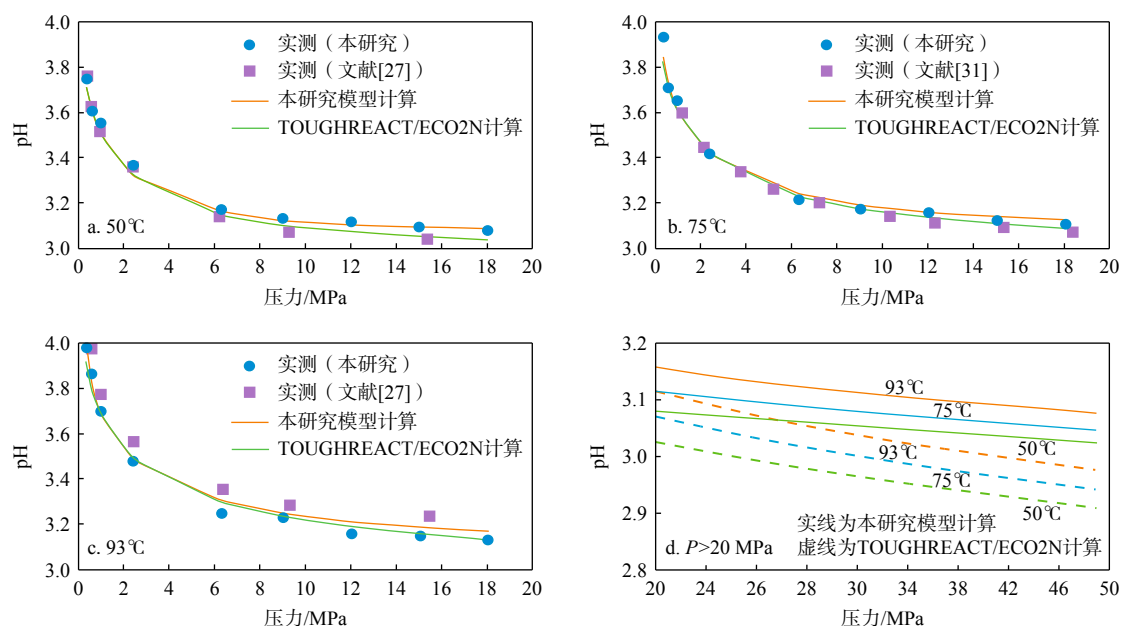
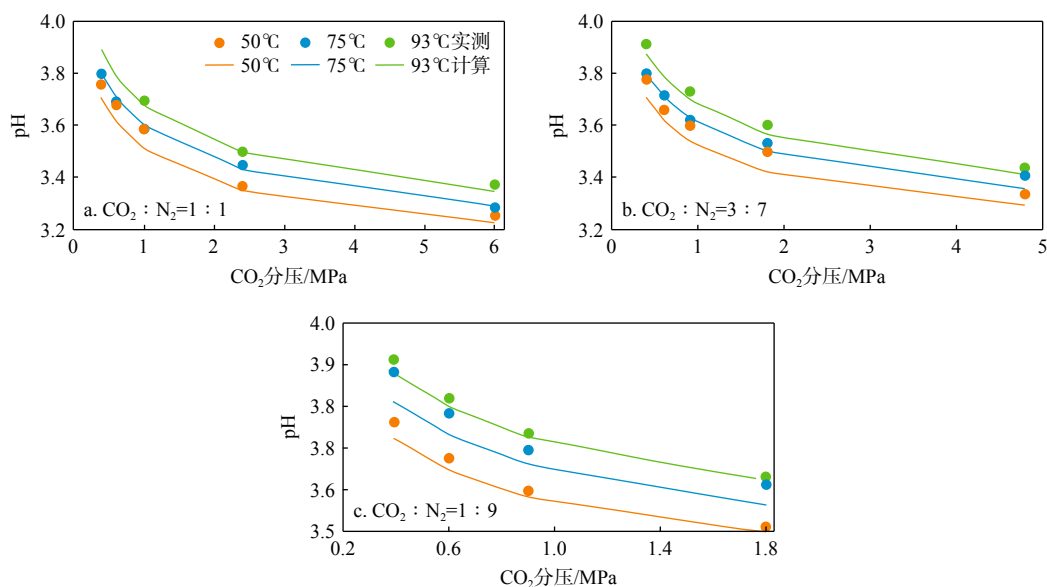


图 7 不同温度下的各模型 CO₂ 溶解度计算值随压力的变化

Fig. 7 Calculated values of CO₂ solubility as a function of pressure for each model at different temperatures

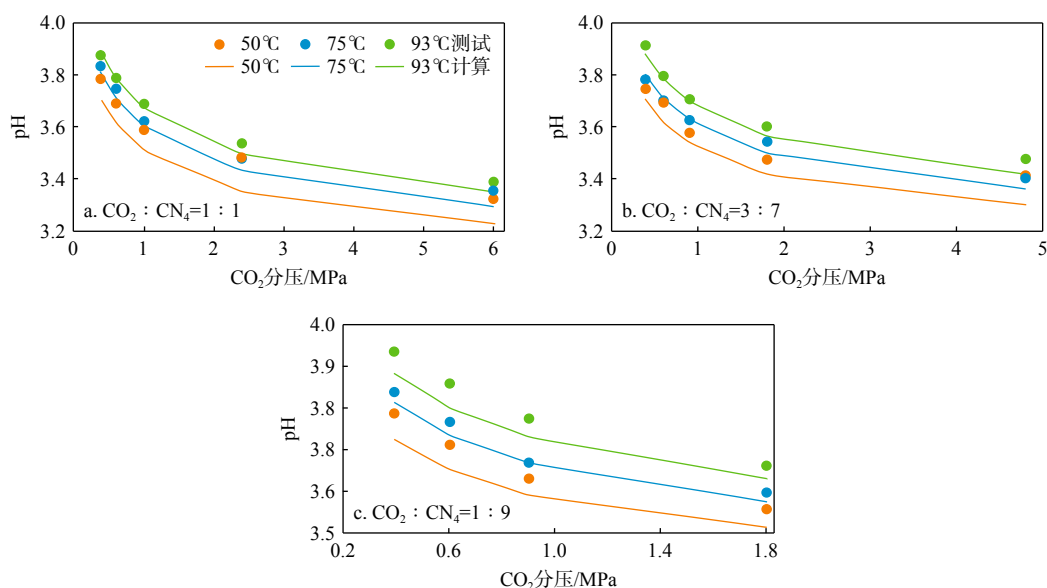
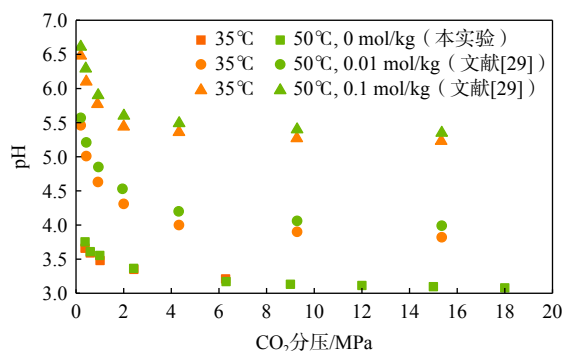
图 8 纯 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的 pH 实测值与计算值随压力的变化Fig. 8 Measured and calculated pH for the pure $\text{CO}_2\text{-water}$ system as a function of pressure图 9 不同气体摩尔比的 $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的 pH 实测值与计算值随压力的变化Fig. 9 Measured and calculated pH for $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-water}$ system with different gas ratios as a function of pressure

$\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中, 气体摩尔比为 1 : 1 和 3 : 7 条件下的 pH 实测值和计算值在低压力和较高温度下比较吻合, 但在较高压力和低温(50℃)下两者的差距增大, 实测值高于计算值; 而对于 $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$ 摩尔比为 1 : 9 的 $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系, 实测值和计算值的吻合情况较差。整体来看, 对于非纯 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的 pH 值, 其偏差都表现在实测值大于计算值, 但不超过 0.15 个 pH。

2.2.3 水溶液中 HCO_3^- 的影响

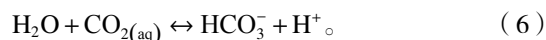
由于 CO_2 水溶液中本身会涉及到 HCO_3^- 的反应

平衡, 因此外来 HCO_3^- 的存在会对 pH 值产生影响。将本研究纯 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的实测值与 LI 等^[29] 不同浓度的 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaHCO}_3$ 体系的 pH 实测值比较(图 11), 可以看出外来 HCO_3^- 的存在会使 pH 值明显升高, 并且 NaHCO_3 浓度越大 pH 值就越大。因此, 水溶液中 HCO_3^- 的存在会抑制反应(6)向右进行, 使 CO_2 在水溶液中的溶解度降低, pH 值增大。通过模型计算了不同浓度的 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaHCO}_3$ 体系在不同温压条件下的 pH 值与实测值对比(图 12), 可以看出: 当 NaHCO_3 质量浓度为 0.01 mol/kg 时, 计算

图 10 不同气体摩尔比的 CO₂-CH₄-H₂O 体系的 pH 实测值与计算值随压力的变化Fig. 10 Measured and calculated pH for CO₂-CH₄-water system with different gas ratios as a function of pressure图 11 不同浓度下 CO₂-H₂O-NaHCO₃ 体系的 pH 实测值Fig. 11 Measured pH of CO₂-H₂O-NaHCO₃ system at different salinities

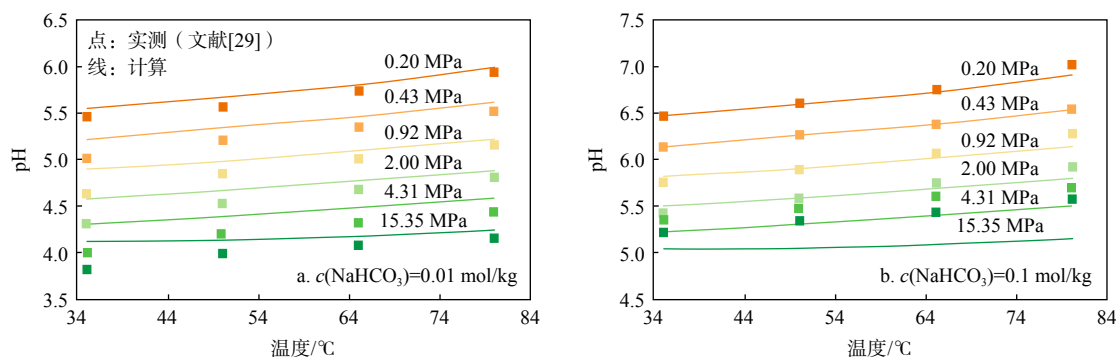
值均大于实测值,在低温时偏差最大达到了 0.3 个 pH;在 NaHCO₃ 质量浓度为 0.1 mol/kg 时,低压条件下的计算值与实测值比较吻合,但在较高压力下差异较大,并且随着温度升高差异增大,如在 80℃、

4.31 MPa 的条件下实测值比计算值高了 0.2 个 pH,在 80℃、15.35 MPa 的条件下实测值比计算值高了 0.4 个 pH。实测值和模型计算值之间的偏差在 0.01 mol/kg 的 NaHCO₃ 质量浓度下随温度的减小呈现轻微的正偏差,在 0.1 mol/kg 时则相反,随温度的升高产生轻微的正偏差。



3 结 论

(1)电势法和光谱法均适用于高温高压条件下的纯/非纯 CO₂-H₂O 体系的原位 pH 测量,两者的 pH 实测值在相近温度压力下比较一致。同时,各体系等温线的 pH 值变化趋势一致,随压力的增加和温度的减小, pH 值逐渐减小。非纯 CO₂-H₂O 体系的 pH 值会高于同等条件下纯 CO₂-H₂O 体系的 pH 值,

图 12 CO₂-H₂O-NaHCO₃ 体系的 pH 实测值与计算值在不同压力下随温度的变化Fig. 12 Measured and calculated pH of CO₂-H₂O-NaHCO₃ system as a function of temperature at different pressures

说明 N_2 和 CH_4 影响了 CO_2 在水中的溶解, 使 CO_2 的溶解度降低, pH 值增大, 且 CH_4 的影响程度大于 N_2 。另外, N_2 和 CH_4 的浓度越高, 对 CO_2 溶解的影响越大, 使得 pH 值越大。

(2) 基于化学平衡法建立的纯/非纯 CO_2 - H_2O 体系的 pH 预测模型描述了 CO_2 在液相中的溶解度, 其预测结果与文献 [27, 31] 中的结果一致。采用基于溶解度校准的模型计算纯/非纯 CO_2 - H_2O 体系的 pH 值, 与实验结果进行了对比, 验证了预测模型的可靠性。对于纯 CO_2 - H_2O 体系, 预测结果良好, 而在不同气体比例的非纯 CO_2 - H_2O 体系中发现了小的偏差。另外, 外来 HCO_3^- 的存在会使 pH 值明显升高, 在低压力下模型的预测结果较好。

所有作者声明不存在利益冲突。

The authors declare that no competing interests exist.

参考文献:

- [1] 谢和平, 刘涛, 吴一凡, 等. CO_2 的能源化利用技术进展与展望 [J]. 工程科学与技术, 2022, 54(1): 145-156.
XIE H P, LIU T, WU Y F, et al. Progress and prospect of CO_2 energy utilization technology[J]. Advanced Engineering Sciences, 2022, 54(1): 145-156. (in Chinese with English abstract)
- [2] 郭克星, 闫光龙, 张阿显, 等. CO_2 捕集、利用与封存技术及 CO_2 管道研究现状与发展 [J]. 天然气与石油, 2023, 41(1): 28-40.
GUO K X, YAN G L, ZHANG A Y, et al. Status quo and development of the research on CO_2 capture, utilization and storage technology and CO_2 pipeline[J]. Natural Gas and Oil, 2023, 41(1): 28-40. (in Chinese with English abstract)
- [3] 王延欣. 枯竭油气藏储集库储热供暖耦合 CO_2 封存性能分析 [J]. 地质科技通报, 2024, 43(3): 12-21.
WANG Y X. Performance analysis of thermal energy storage for space heating and CO_2 sequestration in depleted oil and gas reservoirs[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2024, 43(3): 12-21. (in Chinese with English abstract)
- [4] 赵震宇, 姚舜, 杨朔鹏, 等. “双碳”目标下: 中国 CCUS 发展现状、存在问题及建议 [J]. 环境科学, 2023, 44(2): 1128-1138.
ZHAO Z Y, YAO S, YANG S P, et al. Under goals of carbon peaking and carbon neutrality: Status, problems, and suggestions of CCUS in China[J]. Environmental Science, 2023, 44(2): 1128-1138. (in Chinese with English abstract)
- [5] 吴江, 任思源, 孙一景, 等. 基于“双碳”背景的 CCUS 技术研究与应 [J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2022, 50(7): 89-100.
WU J, REN S Y, SUN Y J, et al. Research and application of CCUS technology based on "double carbon" background[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2022, 50(7): 89-100. (in Chinese with English abstract)
- [6] IEA. Explore energy data by category, indicator, country or region[EB/OL]. <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser/>
- country=WORLD&fuel=CO2%20emissions&indicator=TotCO2. 2021-03-02.
- [7] 许毛, 张贤, 樊静丽, 等. 我国煤制氢与 CCUS 技术集成应用的现状、机遇与挑战 [J]. 矿业科学学报, 2021, 6(6): 659-666.
XU M, ZHANG X, FAN J L, et al. Status quo, opportunities and challenges of integrated application of coal-to-hydrogen and CCUS technology in China[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2021, 6(6): 659-666. (in Chinese with English abstract)
- [8] 孙旭东, 张蕾欣, 张博. 碳中和背景下我国煤炭行业的发展与转型研究 [J]. 中国矿业, 2021, 30(2): 1-6.
SUN X D, ZHANG L X, ZHANG B. Research on the coal industry development and transition in China under the background of carbon neutrality[J]. China Mining Magazine, 2021, 30(2): 1-6. (in Chinese with English abstract)
- [9] 谢昂均, 杨正军, 徐钢, 等. 我国能源行业实现碳中和的产业链情景分析 [J]. 动力工程学报, 2024, 44(11): 1733-1740.
XIE A J, YANG Z J, XU G, et al. Scenario analysis of the industrial chain for achieving carbon neutrality in China's energy industry[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2024, 44(11): 1733-1740. (in Chinese with English abstract)
- [10] 罗亚南, 蒋坤卿, 黄思浩, 等. 地热水回灌耦合 CO_2 地质封存系统安全性分析 [J]. 地质科技通报, 2024, 43(3): 59-67.
LUO Y N, JIANG K Q, HUANG S H, et al. Safety analysis of geothermal water recharge coupled with CO_2 geological storage system[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2024, 43(3): 59-67. (in Chinese with English abstract)
- [11] 郑长远, 雷宏武, 崔银祥, 等. 西宁盆地南部天然 CO_2 泄漏和浅部含水层响应 [J]. 地质科技通报, 2023, 42(6): 223-232.
ZHENG C Y, LEI H W, CUI Y X, et al. Natural CO_2 leakage and responses of shallow aquifers in the southern Xining Basin[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2023, 42(6): 223-232. (in Chinese with English abstract)
- [12] 严刚, 郑逸璇, 王雪松, 等. 基于重点行业/领域的我国碳排放达峰路径研究 [J]. 环境科学研究, 2022, 35(2): 309-319.
YAN G, ZHENG Y X, WANG X S, et al. Pathway for carbon dioxide peaking in China based on sectoral analysis[J]. Research of Environmental Sciences, 2022, 35(2): 309-319. (in Chinese with English abstract)
- [13] ZHANG X, FAN J L, WEI Y M. Technology roadmap study on carbon capture, utilization and storage in China[J]. Energy Policy, 2013, 59: 536-550.
- [14] 张凯, 陈掌星, 兰海帆, 等. 碳捕集、利用与封存技术的现状及前景 [J]. 特种油气藏, 2023, 30(2): 1-9.
ZHANG K, CHEN Z X, LAN H F, et al. Status and prospects of carbon capture, utilization and storage technology[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2023, 30(2): 1-9. (in Chinese with English abstract)
- [15] 胡其会, 李玉星, 张建, 等. “双碳”战略下中国 CCUS 技术现状及发展建议 [J]. 油气储运, 2022, 41(4): 361-371.
HU Q H, LI Y X, ZHANG J, et al. Current status and development suggestions of CCUS technology in China under the "Double Carbon" strategy[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2022, 41(4): 361-371. (in Chinese with English abstract)

- [16] JIANG K, ASHWORTH P, ZHANG S Y, et al. China's carbon capture, utilization and storage (CCUS) policy: A critical review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 119: 109601.
- [17] 崔国栋, 胡哲, 宁伏龙, 等. 咸水层毛管圈闭机制及对非纯 CO₂ 封存效率的影响 [J]. *煤炭学报*, 2023, 48(7): 2791-2801.
CUI G D, HU Z, NING F L, et al. Local capillary entrapment and its effect on sequestration efficiencies during impure CO₂ injection into saline aquifers[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(7): 2791-2801. (in Chinese with English abstract)
- [18] 杨国刚, 蔡明玉, 张坤峰, 等. CO₂-水-岩相互作用对 CO₂ 地质封存体物性影响研究进展及展望 [J]. *油气地质与采收率*, 2023, 30(6): 80-91.
YANG S G, CAI M Y, ZHANG K F, et al. Research progress and prospect of CO₂-water-rock interaction on petrophysical properties of CO₂ geological sequestration[J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2023, 30(6): 80-91. (in Chinese with English abstract)
- [19] 李义曼, 庞忠和. 二氧化碳地质封存中的水-岩反应动力学模拟: 进展及问题 [J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2012, 42(增刊 2): 352-360.
LI Y M, PANG Z H. Development and issue on kinetic model of water-rock interaction in CO₂ geological sequestration[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2012, 42(S2): 352-360. (in Chinese with English abstract)
- [20] 任岚, 于志豪, 赵金洲, 等. 碳酸溶蚀对致密砂岩储层流动特征的影响: 以鄂尔多斯盆地长 6 致密砂岩为例 [J]. *大庆石油地质与开发*, 2023, 42(2): 50-58.
REN L, YU Z H, ZHAO J Z, et al. Impact of carbonic acid dissolution on flow characteristics of tight sandstone reservoir: Taking Chang 6 tight sandstone in Ordos Basin as an example[J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 2023, 42(2): 50-58. (in Chinese with English abstract)
- [21] 郭琦, 吴欣强, 韩恩厚, 等. 高温水溶液 pH 值原位测量系统与机理 [J]. *应用化学*, 2016, 33(11): 1329-1336.
GUO Q, WU X Q, HAN E H, et al. In-situ pH measurement system and mechanism for high temperature aqueous solutions[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2016, 33(11): 1329-1336. (in Chinese with English abstract)
- [22] KAKIUCHI T. Salt bridge in electroanalytical chemistry: Past, present, and future[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, 15(7): 1661-1671.
- [23] SHIBATA M, SAKAIDA H, KAKIUCHI T. Determination of the activity of hydrogen ions in dilute sulfuric acids by use of an ionic liquid salt bridge sandwiched by two hydrogen electrodes[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(1): 164-168.
- [24] YAMADA A, MOHRI S, NAKAMURA M, et al. A simple method for decreasing the liquid junction potential in a flow-through-type differential pH sensor probe consisting of pH-FETs by exerting spatiotemporal control of the liquid junction[J]. *Sensors*, 2015, 15(4): 7898-7912.
- [25] MEYSSAMI B, BALABAN M O, TEIXEIRA A A. Prediction of pH in model systems pressurized with carbon dioxide[J]. *Biotechnology Progress*, 1992, 8(2): 149-154.
- [26] TODDSCHAEF H, PETER MCGRIL B. Direct measurements of pH and dissolved CO₂ in H₂O-CO₂ brine mixtures to supercritical conditions[J]. *Greenhouse Gas Control Technologies*, 2005, 15(4): 2169-2173.
- [27] PENG C, CRAWSHAW J P, MAITLAND G C, et al. The pH of CO₂-saturated water at temperatures between 308 K and 423 K at pressures up to 15 MPa[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2013, 82: 129-137.
- [28] TRUCHE L, BAZARKINA E F, BERGER G, et al. Direct measurement of CO₂ solubility and pH in NaCl hydrothermal solutions by combining in situ potentiometry and Raman spectroscopy up to 280°C and 150 bar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 177: 238-253.
- [29] LI X L, PENG C, CRAWSHAW J P, et al. The pH of CO₂-saturated aqueous NaCl and NaHCO₃ solutions at temperatures between 308 K and 373 K at pressures up to 15 MPa[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2018, 458: 253-263.
- [30] MUTAILIPU M, LIU Y, SONG Y C, et al. The pH of CO₂-saturated aqueous KCl solutions at temperatures between 298 K and 423 K at pressures up to 13.5 MPa[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 234: 116434.
- [31] SHAO H B, THOMPSON C J, QAFOKU O, et al. In situ spectrophotometric determination of pH under geologic CO₂ sequestration conditions: Method development and application[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(1): 63-70.
- [32] HAGHI R K, CHAPOY A, PEIRERA L M C, et al. pH of CO₂ saturated water and CO₂ saturated brines: Experimental measurements and modelling[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 66: 190-203.
- [33] PENG D Y, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976, 15(1): 59-64.
- [34] PITZER K S. Thermodynamics of electrolytes: I. Theoretical basis and general equations[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1973, 77(2): 268-277.
- [35] WOLERY T J. EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (Version 7.0, Part 3) [R]. [S.1]: [s.n.], 1992.
- [36] LI D D, DUAN Z H. The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the H₂O-CO₂-NaCl system from 0 to 250°C, from 0 to 1000 bar, and from 0 to 5 molality of NaCl[J]. *Chemical Geology*, 2007, 244(3/4): 730-751.
- [37] DUAN Z H, SUN R. An improved model calculating CO₂ 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.
- [38] BATES R G, VIJH A K. Determination of pH: Theory and practice[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1973, 120(8): 263C.
- [39] ARNÓRSSON S. Deposition of calcium carbonate minerals from geothermal waters: Theoretical considerations[J]. *Geothermics*, 1989, 18(1/2): 33-39.
- [40] LEI H W, LI J, LI X C, et al. EOS7Cm: An improved TOUGH2

module for simulating non-isothermal multiphase and multicomponent flow in CO₂-H₂S-CH₄-brine systems with high pressure, temperature and salinity[J]. Computers & Geosciences, 2016, 94: 150-161.

[41] LEI H W, LI J, LI X C, et al. Numerical modeling of co-injection of N₂ and O₂ with CO₂ into aquifers at the Tongliao CCS site[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, 54: 228-241.

Summary for “高温高压条件下非纯 CO₂-水体系的 pH 原位测量和预测模型”

In situ pH measurement and prediction modelling of the impure CO₂-water system under high-temperature and high-pressure conditions

GAO Qirong^{1,2}, LEI Hongwu^{2*}, CAI Yuna³, BAI Bing², LI Jing¹

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430078, China;

2. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering Safety, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China;

3. Wuhan University, Wuhan 430071, China

First author, E-mail: 2661638966@qq.com

* Corresponding author, E-mail: hongwulei2008@aliyun.com

Abstract: The dissolution of CO₂-containing gases into deep aquifers results in the formation of carbonic acid, which lowers the pH value of the aquifer and may cause the dissolution or precipitation of minerals, thereby affecting the safety and effectiveness of CO₂ geological utilization and storage. **[Objective]** pH is a key parameter for characterizing the chemical properties of a solution. Experimental measurement and model prediction of the pH values of pure and impure CO₂-saturated systems can be used to evaluate the chemical changes under CO₂ geological storage conditions. **[Methods]** In this study, the pH values of pure and impure CO₂-water systems were measured in situ using potentiometric and spectroscopic methods, under temperatures conditions ranging from 35 to 93 °C and pressure conditions ranging from 0.38 to 18 MPa. A component chemical equilibrium model calibrated using solubility data, was developed to calculate and predict the pH values of pure and impure CO₂-water systems. **[Results]** The results show that that N₂ and CH₄ influence the CO₂-saturated systems by reducing CO₂ solubility in water and increasing the pH value, with CH₄ having a greater effect than N₂. The model can accurately predict the pH values of pure CO₂-water systems, with a maximum deviation within 0.05 pH units. In impure CO₂-water systems, deviations are mainly observed under the condition of 50 °C and a CO₂-to-impurity gas ratio of 1 : 9, with deviations within 0.15 pH units. **[Conclusion]** The potentiometric and spectroscopic methods are applicable for in situ pH measurements under high-temperature and high-pressure conditions, and the pH prediction model for pure and impure CO₂-water systems shows good accuracy. The findings provide theoretical support for understanding the chemical changes induced by the injection of impure CO₂ into geological formations, which is of great significance for enhancing the safety and effectiveness of carbon storage.

Key words: impure CO₂; CO₂-saturated system; impure CO₂-water system; in situ pH measurement; pH prediction

Received: 2024-07-30; Revised: 2024-09-18; Accepted: 2024-09-19

doi: [10.19509/j.cnki.dzkg.tb20240421](https://doi.org/10.19509/j.cnki.dzkg.tb20240421)