



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117065546 B

(45) 授权公告日 2025. 01. 03

(21) 申请号 202310991046.3

(22) 申请日 2023.08.08

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 117065546 A

(43) 申请公布日 2023.11.17

(73) 专利权人 中国地质大学(北京)  
地址 100083 北京市海淀区学院路29号  
专利权人 山东省中地易采石油技术有限责  
任公司

(72) 发明人 陈文滨 师少桓 王硕亮 李言言  
蔡晨婧

(74) 专利代理机构 北京和信华成知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11390  
专利代理师 杨应明

(51) Int.Cl.

B01D 53/78 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

B65G 5/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103648615 A, 2014.03.19

CN 112839728 A, 2021.05.25

审查员 刘博

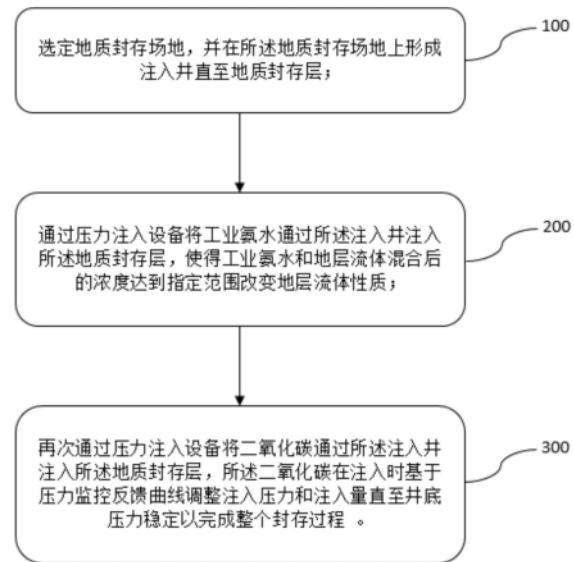
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种工业氨水的应用及二氧化碳封存方法

(57) 摘要

本发明提供了一种工业氨水的应用及二氧化碳封存方法,将工业氨水注入地层,使地层流体改质以增加二氧化碳的埋存量,并提供了具体的封存方法,包括:选定地质封存场地,并形成注入井连通地质封存层;通过压力注入设备将工业氨水通过注入井注入地质封存层,使工业氨水和地层流体混合后的浓度达到指定范围,改变地层流体性质;再次通过压力注入设备将二氧化碳通过注入井注入地质封存层,在注入时基于压力监控反馈曲线调整注入压力和注入量控制井底压力,最终完成二氧化碳封存过程。本发明对满足条件的地质封存层,能够利用工业氨水及相关工艺,使地层流体对二氧化碳的吸收量增加3-5倍,提高封存效率,解决了二氧化碳封存空间与埋存量的平衡问题。



1. 一种工业氨水的应用,其特征在於,将工业氨水注入地层流体中以加强二氧化碳的埋存量,选择高含水层或深部咸水层为地质封存层,且所述地质封存层的上覆盖层为各种岩层,基于工业氨水,结合所述地质封存层中的地层流体以强化二氧化碳封存;

所述二氧化碳处于超临界态,并基于二氧化碳与工业氨水的反应场所的温度压力是否超过二氧化碳的临界温度和压力来实现二氧化碳的吸收或封堵。

2. 一种二氧化碳埋存方法,其特征在於,包括如下步骤:

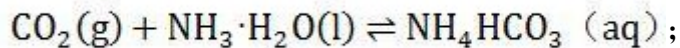
步骤100、选定地质封存场地,并在所述地质封存场地上形成注入井直至地质封存层;

步骤200、通过压力注入设备将工业氨水通过所述注入井注入所述地质封存层,使得工业氨水和地层流体混合后的浓度达到指定范围改变地层流体性质;

步骤300、再次通过压力注入设备将二氧化碳通过所述注入井注入所述地质封存层,所述二氧化碳在注入时基于压力监控反馈曲线调整注入压力和注入量直至井底压力稳定以完成整个封存过程;

在二氧化碳注入的过程中,所述地质封存层的温度和压力大于二氧化碳的临界温度和临界压力,使得注入的二氧化碳处于超临界态;

其中,处于超临界态的二氧化碳与所述工业氨水发生化学反应,具体反应为:



且反应物工业氨水和二氧化碳与生成物碳酸氢铵的物质的量之比为1:1:1;

所述地质封存层为高含水层或深部咸水层,且所述地质封存层的上覆盖层为各种岩层;

其中,所述地质封存层的温度为大于60°C的高温高压环境。

3. 根据权利要求2所述的一种二氧化碳埋存方法,其特征在於,所述工业氨水和地层流体混合后的流体浓度为4%~8%,且在完成工业氨水注入后通过少量水冲洗井筒和井底残留的工业氨水。

4. 根据权利要求2所述的一种二氧化碳埋存方法,其特征在於,在步骤300中,通过所述压力注入设备注入二氧化碳时,二氧化碳始终处于持续注入状态。

5. 根据权利要求4所述的一种二氧化碳埋存方法,其特征在於,所述二氧化碳通过注入井注入所述地质封存层后围绕所述注入井由近至远形成浓度梯度,且在注入压力作用下由近至远形成扩散带;

其中:

所述二氧化碳在注入后先与所述工业氨水反应形成碳酸氢钠溶液,在运移的过程中,所述二氧化碳和所述碳酸氢钠溶液同步运移时逐步脱离二氧化碳的临界温度和压力,此时所述二氧化碳和所述碳酸氢钠溶液所处的环境温度和压力均低于二氧化碳的临界温度和压力,所述碳酸氢钠溶液逐渐析出结晶以堵塞运移通道。

6. 根据权利要求5所述的一种二氧化碳埋存方法,其特征在於,所述扩散带随着二氧化碳的注入量在所述地质封存层内顺着所述浓度梯度向外延伸。

## 一种工业氨水的应用及二氧化碳埋存方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于二氧化碳的埋存领域,具体涉及一种工业氨水的应用及二氧化碳埋存方法。

### 背景技术

[0002] 在CCUS捕集领域中,工厂排放的废气常通过工业氨水来捕集二氧化碳,其原理、工艺已较为成熟,但是现有技术中未提及将工业氨水用于二氧化碳封存。

[0003] 有关二氧化碳埋存,封存主要场所包括:深部咸水层、枯竭油气藏、深部不可采煤层等,目前的二氧化碳埋存方法多依托于地层流体原始条件,埋存效率较低。

[0004] 当下我国正在开展多个二氧化碳埋存项目,但即使是我国规模最大的封存项目-中国神华CO<sub>2</sub>地质封存项目,累计CO<sub>2</sub>注入量也仅30余万吨,每年10<sup>9</sup>t的CO<sub>2</sub>减排量目标相当于3000多个该项目的埋存规模。国内外正探索能够在有限空间提高二氧化碳埋存量的技术方法。

[0005] 目前有关二氧化碳强化埋存的方法较少,主要包括:CO<sub>2</sub>多层协同抽注技术、外部电场增强CO<sub>2</sub>地质储存、微生物强化CO<sub>2</sub>封存。表1列出了各二氧化碳强化埋存方法。

[0006] 表1二氧化碳强化埋存方法的有关参数

强化埋存方法	特点	提高注入量百分比
CO <sub>2</sub> 多层协同抽注	需要注入井注入CO <sub>2</sub> ,和采水井采出咸水	12%-20% (数值模拟条件下)
外部电场增强CO <sub>2</sub> 地质储存	需要垂直电场穿过地层到达封存层,破坏水分子与粘土表面之间的氢键	15.58% (数值模拟条件下)
微生物强化CO <sub>2</sub> 封存	需要保持封存层微生物活性	23.33% (数值模拟条件下)

[0007] 由表1可知,上述各种二氧化碳强化埋存方法均能提高CO<sub>2</sub>注入量,具有一定的强化埋存效果。但是,CO<sub>2</sub>多层协同抽注方法中:对于二氧化碳咸水层封存来说,需要打采出井采出咸水并处理,成本较高;并且CO<sub>2</sub>是以分子状态埋存于排出咸水后的储层空间中,分子状态的CO<sub>2</sub>极易流动,会增加CO<sub>2</sub>泄露风险。外部电场增强CO<sub>2</sub>地质储存方法中:CO<sub>2</sub>地质埋存通常位于地面800m以下,使磁场精准地垂直于CO<sub>2</sub>封存储层,且能达到预期的磁场强度,是实际应用的难点。微生物强化CO<sub>2</sub>封存方法中:地下微生物培养成本较高,存活难度较大,并且在微生物作用下,仅能增加五分之一的CO<sub>2</sub>埋存量,强化埋存效果一般。

[0009] 所以,目前的二氧化碳强化埋存方法在技术层面具有很大的实施难度,并且几乎都需要处理二氧化碳封存层中的水体,增加了埋存成本,缺乏合适的兼容水体强化二氧化碳埋存的方法。

## 发明内容

[0010] 本发明提供了一种工业氨水的应用及二氧化碳封存方法,以解决目前的封存方法缺乏兼容封存层中的水体强化二氧化碳封存的问题。

[0011] 在本发明的第一个方面,提供一种工业氨水的应用,将工业氨水注入地层流体中以加强二氧化碳的埋存量。

[0012] 进一步地,选择高含水层或深部咸水层为地质封存层,且所述地质封存层的上覆盖层为各种岩层,基于工业氨水,结合所述地质封存层中的地层流体以强化二氧化碳封存。

[0013] 进一步地,所述二氧化碳处于超临界态,并基于二氧化碳与工业氨水的反应场所的温度压力是否超过二氧化碳的临界温度和压力来实现二氧化碳的吸收或封堵。

[0014] 在本发明的第二个方面,还提供了一种二氧化碳封存方法,包括如下步骤:

[0015] 步骤100、选定地质封存场地,并在所述地质封存场地上形成注入井直至地质封存层;

[0016] 步骤200、通过压力注入设备将工业氨水通过所述注入井注入所述地质封存层,使得工业氨水和地层流体混合后的浓度达到指定范围改变地层流体性质;

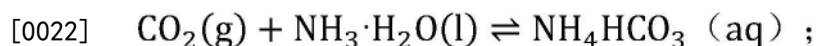
[0017] 步骤300、再次通过压力注入设备将二氧化碳通过所述注入井注入所述地质封存层,所述二氧化碳在注入时基于压力监控反馈曲线调整注入压力和注入量直至井底压力稳定以完成整个封存过程。

[0018] 进一步地,所述工业氨水和地层流体混合后的流体浓度为4%~8%,且在完成工业氨水注入后通过少量水冲洗井筒和井底残留的工业氨水。

[0019] 进一步地,在步骤300中,通过所述压力注入设备注入二氧化碳时,二氧化碳始终处于持续注入状态。

[0020] 进一步地,在二氧化碳注入的过程中,所述地质封存层的温度和压力大于二氧化碳的临界温度和临界压力,使得注入的二氧化碳处于超临界态;

[0021] 其中,处于超临界态的二氧化碳与所述工业氨水发生化学反应,具体反应为:



[0023] 且反应物工业氨水和二氧化碳与生成物碳酸氢铵的物质的量之比为1:1:1。

[0024] 进一步地,所述地质封存层为高含水层或深部咸水层,且所述地质封存层的上覆盖层为各种岩层;

[0025] 其中,所述地质封存层的温度为大于60°C的高温高压环境。

[0026] 进一步地,所述二氧化碳通过注入井注入所述地质封存层后围绕所述注入井由近至远形成浓度梯度,且在注入压力作用下由近至远形成扩散带;

[0027] 其中:

[0028] 所述二氧化碳在注入后先与所述工业氨水反应形成碳酸氢钠溶液,在运移的过程中,所述二氧化碳和所述碳酸氢钠溶液同步运移时逐步脱离二氧化碳的临界温度和压力,此时所述二氧化碳和所述碳酸氢钠溶液所处的环境温度 and 压力均低于二氧化碳的临界温度和压力,所述碳酸氢钠溶液逐渐析出结晶以堵塞运移通道。

[0029] 进一步地,所述扩散带随着二氧化碳的注入量在所述地质封存层内顺着所述浓度梯度向外延伸。

[0030] 本发明和现有技术相比具有如下有益效果:

[0031] 1. 本发明基于氨水和二氧化碳的化学反应,将工业氨水用于二氧化碳埋存,工业氨水注入地质封存层的地层流体中,可以利用封存层中的水体,减少处理排出水体的成本。同时利用封存层中二氧化碳超临界状态特性,基于工业氨水能够增加3-5倍的二氧化碳的埋存量。

[0032] 2. 本发明结合地质封存层的环境特性,可以实现只采用注入井依次注入工业氨水和二氧化碳(水体足够大时地层压力基本不变),结合封存层中的流体使二氧化碳主要以化合物碳酸氢铵的形式埋存在封存层中,能够增强封存层的安全性。而且即使发生二氧化碳泄露,随运移通道上移,碳酸氢铵溶液同步运移,随运移通道上移距离增加、温度压力进一步降低,碳酸氢铵会逐渐析出结晶封堵运移通道,使得封存层同样稳定安全。

[0033] 3. 基于氨水吸收二氧化碳原理,并不局限于高纯度二氧化碳埋存,也可对工业烟道气进行埋存处理,不需要对烟道气进行提纯二氧化碳的复杂工艺,用于工业烟道气直接埋存,在增加工业烟道气的埋存量的同时,节省了CCUS捕集环节的高昂成本。

### 附图说明

[0034] 为了更清楚地说明本发明的实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍。显而易见地,下面描述中的附图仅仅是示例性的,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图引申获得其它的实施附图。

[0035] 图1为本发明实施例中一种二氧化碳埋存方法的流程示意图。

### 具体实施方式

[0036] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0037] 在二氧化碳捕集领域,工厂废气中主要通过工业氨水捕集二氧化碳,但是基于氨水和二氧化碳的化学反应,可以将工业氨水应用于二氧化碳埋存领域。

[0038] 所以本发明提供了一种工业氨水的应用,将工业氨水注入地层流体中以加强二氧化碳的埋存量。其中,二氧化碳处于超临界状态,并基于二氧化碳与工业氨水的反应场所的温度压力变化,即根据反应场所的温度压力是否超过二氧化碳的临界温度和压力来实现二氧化碳的吸收或封堵。处于超临界状态的二氧化碳能够提高工业氨水的化学反应吸收量,随温度的降低,二氧化碳和工业氨水的反应物碳酸氢铵会析出结晶,能封堵运移通道防止溶液继续运移和二氧化碳逸出。

[0039] 有关二氧化碳埋存场所,可以选择高含水层或深部咸水层为地质封存层,且地质封存层的上覆盖层为各种岩层,基于工业氨水,能够改变地质封存层中的流体性质,综合性利用封存层中的流体的同时可以强化二氧化碳封存。

[0040] 因为我国80%的原油产量来自注水开发,部分油田已进入含水大于95%的特高含水后期开发阶段,并且还有深部咸水层等大量水体,所以选择水驱开发后期或废弃的高含水油气藏等高含水层或深部咸水层为地质封存层,采用基于工业氨水的埋存方法可以充分

利用这些水体,能够增加二氧化碳在储层中的溶解封存,提高埋存总量和封存安全性。

[0041] 本发明公开了一种具体的二氧化碳埋存方法,如图1所示,包括如下步骤:

[0042] 步骤100、选定地质封存场地,并在地质封存场地上形成注入井直至地质封存层。

[0043] 地质封存层为高含水层或深部咸水层,且地质封存层的上覆盖层为各种岩层,一般为页岩、泥岩、板岩等致密、完整连续、低渗透的岩层。该方法适用于深部咸水层或水驱开发后期或废弃的含有较多水体的油藏,封存层中的水体利于CO<sub>2</sub>地质埋存。

[0044] 步骤200、通过压力注入设备将工业氨水通过注入井注入地质封存层,使得工业氨水和地层流体混合后的浓度达到指定范围改变地层流体性质。

[0045] 工业氨水和地层流体混合后的流体浓度为4%~8%,一般优选工业氨水混合后的流体浓度为6%,可以根据封存层中的水体体积,计算达到6%浓度氨水所需工业氨水的量,通过压力注入设备将工业氨水通过注入井注入封存层。其中,注入井中的压力需要高于地层压力。

[0046] 在完成工业氨水注入后,通过少量水冲洗井筒和井底残留的工业氨水,以防止CO<sub>2</sub>和残留在井筒中的氨水发生反应,在较低温情况下析出碳酸氢铵结晶,堵塞甚至破坏井筒。所以在向封存层注入氨水后,先注入少量水,冲洗井筒中残留的氨水,再进行CO<sub>2</sub>注入。

[0047] 步骤300、再次通过压力注入设备将二氧化碳通过注入井注入地质封存层,二氧化碳在注入时基于压力监控反馈曲线调整注入压力和注入量直至井底压力稳定以完成整个封存过程。

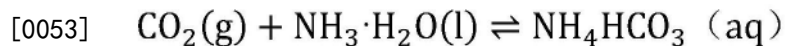
[0048] 通过压力注入设备注入二氧化碳时,为增加二氧化碳埋存量,最大化利用地下储层空间,二氧化碳处于持续注入状态。

[0049] 在二氧化碳注入的过程中,地质封存层的温度和压力分别大于二氧化碳的临界温度和临界压力,使得注入的二氧化碳处于超临界态。

[0050] 需要说明的是,地质封存层内部环境复杂,部分孔隙吼道半径很小,存在明显的压力梯度,局部少量二氧化碳不一定处于超临界态,但是孔隙吼道的二氧化碳溶解量相比于封存层整体的溶解量来说可忽略不计,所以二氧化碳大体上处于超临界态。

[0051] 超临界CO<sub>2</sub>的密度接近于液体,扩散系数接近于气体,当氨水与超临界CO<sub>2</sub>反应时,先进行混溶,氨水和CO<sub>2</sub>更易接触,因此与常温常压条件下相比,储层条件下氨水和CO<sub>2</sub>的反应程度会更高。

[0052] 其中,处于超临界态的二氧化碳与所述工业氨水发生化学反应,具体反应为:



[0054] 且反应物工业氨水和二氧化碳与生成物碳酸氢铵的物质的量之比为1:1:1。

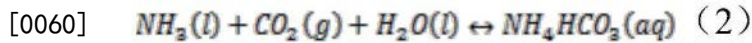
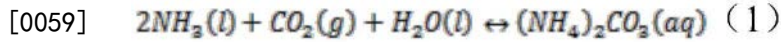
[0055] 二氧化碳通过注入井注入地质封存层后,围绕注入井由近至远形成浓度梯度,且在注入压力作用下由近至远形成扩散带,扩散带随着二氧化碳的注入在地质封存层内顺着浓度梯度向外延伸。持续注入CO<sub>2</sub>时会引起地层压力上升,当地层压力达到安全压力P1(小于地层破裂压力)时,停止注入CO<sub>2</sub>,等待CO<sub>2</sub>和氨水发生反应,使得地层压力下降,再继续注入CO<sub>2</sub>,直至地层压力稳定在P1。

[0056] 其中,二氧化碳在注入后先与工业氨水反应形成碳酸氢钠溶液,在运移的过程中,二氧化碳和碳酸氢钠溶液同步运移时逐步脱离超临界环境,此时二氧化碳和碳酸氢钠溶液所处的温度和压力均低于超临界环境的温度和压力,碳酸氢铵溶液逐渐析出结晶以堵塞运

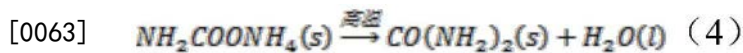
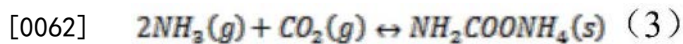
移通道。基于地质封存层的环境参数,工业氨水和二氧化碳随温度压力的变化,可以自动封堵运移通道。

[0057] 上述二氧化碳埋存方法的工作原理为:

[0058] 氨水,即氨的水溶液,主要成分为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,属于弱碱。一般工业氨水浓度为25%-28%,指氨的质量分数为25%-28%。氨水与 $\text{CO}_2$ 反应的化学方程式主要为以下两式:



[0061] 氨水具有强挥发性,易挥发出氨气。而氨气也会和二氧化碳发生反应,生成氨基甲酸铵,如化学方程式(3),该反应为可逆反应。氨基甲酸铵受热生成尿酸和水,如化学反应式(4),工业上利用该反应制备尿素。



[0064] 氨水与 $\text{CO}_2$ 的反应属于化学反应,影响反应的主要参数是反应物浓度和反应温度。但是该类研究主要针对 $\text{CO}_2$ 捕集领域,氨法捕集 $\text{CO}_2$ 多处于常温常压状态。

[0065] 而 $\text{CO}_2$ 地质埋存为高温高压环境。当压力高于7.38MPa、温度高于31.1°C时, $\text{CO}_2$ 便进入超临界状态,此时气液界面消失。 $\text{CO}_2$ 地下埋存深度一般大于800m,此时储层的温度压力通常大于 $\text{CO}_2$ 的临界温度和临界压力,因此 $\text{CO}_2$ 处于超临界态。与气态 $\text{CO}_2$ 不同,超临界 $\text{CO}_2$ 的密度接近于液体,扩散系数接近于气体。当氨水与超临界 $\text{CO}_2$ 反应时,类似于原油和 $\text{CO}_2$ 接触,会先进行混溶,氨水和 $\text{CO}_2$ 更易接触,因此与常温常压条件下相比,储层条件下氨水和 $\text{CO}_2$ 的反应程度更高。

[0066] 表2气体、液体和超临界流体性质的比较

物理特性	气体(常温、常压)	液体(常温、常压)	超临界流体
密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.0006-0.02	0.6-1.6	0.2-0.9
黏度( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )	$10^{-2}$	0.2-3.0	0.03-0.1
扩散系数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$10^{-1}$	$10^{-3}$	$10^{-1}$

[0068] 在 $\text{CO}_2$ 地质封存条件下, $\text{CO}_2$ 在水中的溶解度约为30:1,而1ml浓度为6%的氨水可以吸收约100-160ml $\text{CO}_2$ ,即氨水强化 $\text{CO}_2$ 埋存可以提高3-5倍的 $\text{CO}_2$ 埋存量。本发明基于此原理,利用地质封存层的地层流体提高二氧化碳埋存效率,以解决二氧化碳埋存空间与埋存量的平衡问题。

[0069] 在80°C时,氨的饱和蒸汽压为4.078MPa,水的饱和蒸汽压为0.027MPa,根据拉乌尔或亨利定律,可以计算不同浓度氨水的饱和蒸汽压,但不会大于纯氨的饱和蒸汽压,且温度越低,饱和蒸汽压越小,只要压力大于4MPa,氨水基本不会挥发出气态氨。而一般油藏符合该条件,所以可以不用考虑氨气与二氧化碳的反应(3)和(4)式。

[0070] 在 $\text{CO}_2$ 地质埋存中,注入 $\text{CO}_2$ 时,在两相界面附近, $\text{CO}_2$ 是过量的。并且为最大化利用地下储层空间,增加 $\text{CO}_2$ 埋存量,会持续向储层注入 $\text{CO}_2$ 。因此在 $\text{CO}_2$ 埋存中,主要考虑反应(2)式,反应产物为碳酸氢铵,反应物氨、 $\text{CO}_2$ 和反应产物碳酸氢铵物质的量之比为1:1:1。

[0071] 在氨水强化 $\text{CO}_2$ 埋存过程中,在用压力注入设备将 $\text{CO}_2$ 通过注入井注入地质封存层

时,超临界CO<sub>2</sub>与井底附近地层的氨水接触发生反应,生成碳酸氢铵。当井底附近地层局部碳酸氢铵达到过饱和时,由于储层温度较高,不会生成碳酸氢铵结晶,但此时再注入CO<sub>2</sub>不会与井底附近地层的氨水发生反应,地层压力升高。

[0072] 所以此时停止注入CO<sub>2</sub>,防止地层压力过高引起地层或井壁破裂。井底附近地层中未反应的CO<sub>2</sub>会随着压力降低,反向向封存层深处沿扩散带运移,脱离碳酸氢铵过饱和区域后,与封存层深处的氨水接触发生反应。与此同时,井底附近地层由于CO<sub>2</sub>的运移,压力下降,可以继续注入CO<sub>2</sub>,如此反复。直到停止注入CO<sub>2</sub>后,井底压力保持不变,说明封存层中氨水基本与CO<sub>2</sub>反应完毕,碳酸氢铵处于近饱和态,可以停止整个封存过程。

[0073] 假设封存层上覆盖层发生破裂,封存层中的CO<sub>2</sub>发生泄漏,封存层中的近饱和碳酸氢铵溶液也会向上泄漏,随着向上泄漏距离增加,地层温度降低,碳酸氢铵溶液逐渐析出结晶,堵塞泄漏路径,从而阻止CO<sub>2</sub>继续泄漏。

[0074] 由于碳酸氢铵在大于60°C的环境下能够全部溶解于混合溶液,所以地质封存层的温度环境可以优选温度大于60°C的高温高压环境,在保证强化二氧化碳封存的基础上,进一步明确地质封存层的可选择范围。

[0075] 以上实施例仅为本申请的示例性实施例,不用于限制本申请,本申请的保护范围由权利要求书限定。本领域技术人员可以在本申请的实质和保护范围内,对本申请做出各种修改或等同替换,这种修改或等同替换也应视为落在本申请的保护范围内。

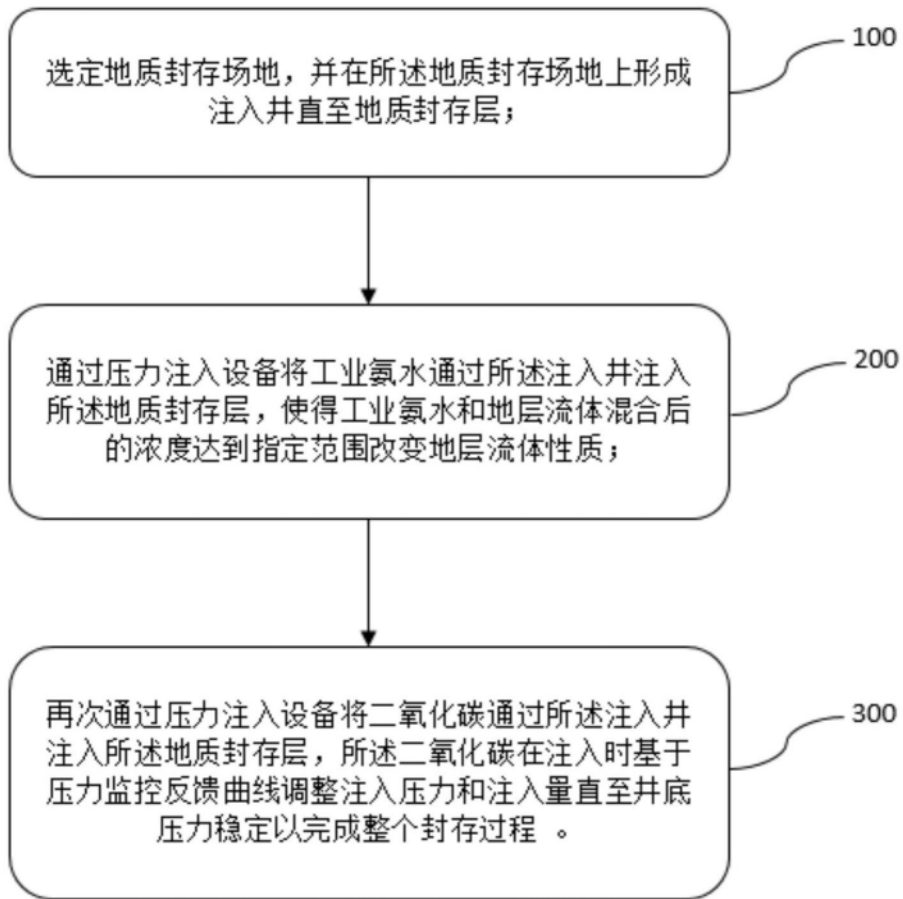


图1