

# CO<sub>2</sub> 地质埋存后的逃逸问题研究进展\*

张旭辉<sup>1,†</sup> 郑 委<sup>1</sup> 刘庆杰<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 中国科学院力学研究所, 北京 100190

<sup>2</sup> 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

**摘 要** 中国的温室气体排放目前已排世界第一, 对环境是严重的威胁. CO<sub>2</sub> 地质埋存是温室气体资源化利用及减少大气温室气体排放量的有效途径之一, 但是在地质埋存后, CO<sub>2</sub> 一旦逃逸会引起地表的隆起或凹陷、污染水源、破坏海洋生态系统等系列灾害, 并使温室气体埋存效果毁于一旦. 本文在对 CO<sub>2</sub> 埋存问题简要介绍的基础上, 重点对埋存后 CO<sub>2</sub> 逃逸问题的研究现状作综述. 阐述了 CO<sub>2</sub> 埋存后通过盖层渗流和扩散、废弃井的渗透等逃逸方式, 以及主要的控制参数, 包括盖层渗透逃逸、扩散逃逸、油井及裂隙逃逸等方面的参数. 通过分析, 提出了需要进一步研究的问题, 主要有: (1) 控制 CO<sub>2</sub> 逃逸的主要参数需要通过模型实验确定; (2) 需要建立考虑化学反应、地层特征和井口分布特征的多相渗流模型; (3) 在 CO<sub>2</sub> 逃逸方面除要考虑扩散、渗流效应外, 还要考虑井口分布、高压引起的劈裂导致的渗透性急剧增加的效应等因素的影响.

**关键词** CO<sub>2</sub> 埋存, 逃逸, 渗透, 扩散, 地层破坏

## 1 引 言

由于全球对化石燃料的依赖, 工业和人类生活过程中产生的废气排放量日益增加, 由此而导致的空气污染和温室效应已严重地威胁人类赖以生存的地球环境. 于是减少温室气体的排放就成为人类共同关注的热点问题. 我国 CO<sub>2</sub> 气体排放总量目前已居世界第一位. 因此我们必须尽快开展 CO<sub>2</sub> 气体的资源化利用和储存技术研究, 使我国的经济具有可持续性. 地质埋存 CO<sub>2</sub> 是一个重要的选择<sup>[1~6]</sup>, 即将 CO<sub>2</sub> 以气体或超临界液体形式注入到具有适当封闭条件的深部地层中储存起来. CO<sub>2</sub> 地质埋存包括油藏 (陆地和海洋) 埋存、深部盐水层埋存和无开采价值的煤层埋存. 要保证 CO<sub>2</sub> 的长期储存, 必须解决 CO<sub>2</sub> 的逃逸和盖层稳定性问题以防止 CO<sub>2</sub> 返回地表或者向其他层位迁移, 这样就需要密封整个储存空间, 时间跨度至少为数千年甚至上万年<sup>[7]</sup>.

我国的许多油藏 (尤其是低渗透油藏) 具有发育较好的天然裂缝, 连通的天然裂缝构成了窜流

通道; 同时我国多数主要油藏已经历了十几年至几十年的注水开发, 油藏经长期注水冲刷后形成了连通水井和油井的、比原始孔道大几十倍甚至数百倍的大型窜流通道, 这使得 CO<sub>2</sub> 更容易通过井口或裂隙逃逸<sup>[8]</sup>. 因此 CO<sub>2</sub> 除了通过岩土孔隙逃逸外, 还可能通过废弃的油井和裂隙逃逸.

埋存 CO<sub>2</sub> 的逃逸造成的影响主要有以下几个方面<sup>[9]</sup>: (1) 引发地表的隆起或凹陷, 损毁建筑物, 给人类造成生命安全; (2) 逃逸的 CO<sub>2</sub> 进入临近的饮用水层, 污染饮用水; (3) 如果 CO<sub>2</sub> 逃逸发生在海洋中, 会改变水域的 pH 值, 破坏该区域的海洋生态和沉积物特性; (4) 大量的 CO<sub>2</sub> 逃逸使得减少温室气体效应的初衷毁于一旦.

由于 CO<sub>2</sub> 的逃逸与埋存的方式和机制密切相关, 下面将首先简要介绍一下 CO<sub>2</sub> 的埋存方式和机制, 然后阐述 CO<sub>2</sub> 的逃逸问题研究进展.

## 2 CO<sub>2</sub> 的地质埋存方式

CO<sub>2</sub> 的地质埋存应具备一定的地质、温度和

收稿日期: 2009-03-03, 修回日期: 2010-07-07

\* 国家重点基础研究发展计划 (2006CB705800) 资助项目

† E-mail: zxh424@163.com

压力条件: (1) 在埋存深度上, 一般是保证  $\text{CO}_2$  以超临界状态埋存, 以保持其稳定性和安全性. 从热力学角度来看,  $\text{CO}_2$  在一定的温度和压强下处于气液不分的状态——临界状态, 这个温度为临界温度, 对应的压强为临界压强, 当温度为临界温度, 压强高于临界压强时,  $\text{CO}_2$  处于气液不分状态, 而压强低于临界压强时,  $\text{CO}_2$  处于气态; 当温度高于临界温度时, 无论处在多大的压强,  $\text{CO}_2$  处于气态.  $\text{CO}_2$  的超临界状态是指压力和温度均高于临界值的状态,  $\text{CO}_2$  处于气态. 由于  $\text{CO}_2$  的临界点为温度  $31^\circ$  和压力  $7.38\text{ MPa}$ , 并且地

热梯度为  $(25\sim 35)^\circ\text{C}/\text{km}$ , 地层压力近似为静水压力, 如图 1(宽线条表示地下静水压力和温度梯度  $(25\sim 35)^\circ\text{C}/\text{km}$  的近似  $P$ - $T$  路径) 所示, 那么以超临界状态埋存  $\text{CO}_2$  的地层的理论深度是地面  $800\text{ m}$  以下, 理想深度在  $(1200\sim 1500)\text{ m}$  之间, 而且需要保证上覆页岩或其他低渗透的盖层以防止泄漏; (2) 埋存  $\text{CO}_2$  的地层需要有足够大的孔隙度, 渗透性较好; (3) 必须与饮用水源隔离, 以避免  $\text{CO}_2$  泄漏而污染水源; (4) 埋存  $\text{CO}_2$  的岩层具有较好的稳定性, 不能有明显导致  $\text{CO}_2$  泄漏的古断层或活动断层 [8,10,11].

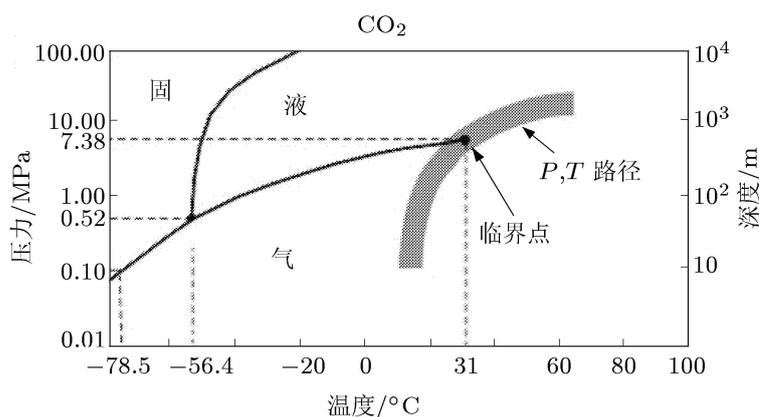


图 1  $\text{CO}_2$  的相图与埋存状态 [10]

目前正在研究或已采用的用于储存  $\text{CO}_2$  的主要地质体包括: (1) 开采的和经济的或已耗竭的油气藏; (2) 陆上或海上深部盐水层; (3) 深部不宜开采煤层. 气田、油田和深部煤层作为常规的地质圈闭,  $\text{CO}_2$  在这些地质体内以超临界方式埋存, 能够在足够长的时间内保持隔离状态, 同时, 不同的地质体有着各自的封存  $\text{CO}_2$  的有利条件, 使得  $\text{CO}_2$  埋存后不会被释放到大气中去. 另外,  $\text{CO}_2$  水合物也是一种有效的埋存方式.  $\text{CO}_2$  水合物是水和  $\text{CO}_2$  在低温高压下形成的包络化合物, 是不易流动的固体, 有利于防止逃逸而永久封存.  $\text{CO}_2$  水合物可以存在于深水中, 也可以存在于深部地层中 [12~14]. 但是如果由于环境条件改变,  $\text{CO}_2$  水合物就会发生分解, 分解后的气体和水在孔隙中或深水中流动, 可能逃逸.

## 2.1 在油气藏中埋存

在油井中注入  $\text{CO}_2$  起源于油藏的二次和三次开采, 因为利用油气藏埋存  $\text{CO}_2$  的同时, 还可以提

高采油率. 人们使用  $\text{CO}_2$ -EOR (enhanced oil recovery) 的方法将  $\text{CO}_2$  注入地下油层中驱动油气流动, 同时  $\text{CO}_2$  也会混入原油中降低原油黏度, 从而能使濒临废弃的油田进一步增产 [15,16]. 在这种方法中, 注入的  $\text{CO}_2$  约有 30% 将长期以溶解状态稳定储存于油藏中. 但是, 一般而言, 在注入  $\text{CO}_2$  之前会先采用注水法提高石油采收率, 这使得  $\text{CO}_2$  在已经浸水的废弃油藏中埋藏的机理类似于在深层盐水层中的埋藏机理. 由于注水的影响, 一些  $\text{CO}_2$  还会被封闭在一些孔隙中, 提供了额外的  $\text{CO}_2$  埋藏潜力, 同样, 在盐水层中埋藏  $\text{CO}_2$  时也会出现类似的情况.

气藏不同于普通油藏, 在第一次开采时就有较高的采出率, 水驱的方法对提高采收率贡献很小. 因此, 在封闭性的气藏中,  $\text{CO}_2$  将会取代采出气的体积, 以超临界气体状态存在; 而在开放式的气藏中, 由于气藏压力由地层中流入的水来提供, 废弃气田可以认为是水饱和状态, 从而使得  $\text{CO}_2$  在其中的埋藏方式相同于在盐水层中的埋藏.

## 2.2 CO<sub>2</sub> 在盐水层中的埋存

盐水层分布广,且盐水层中的水不可用,故将 CO<sub>2</sub> 埋存于其中不会带来危害. CO<sub>2</sub> 在盐水层中的埋存有超临界态(不溶解且无化学反应)、溶解(即溶解于盐水中)和地球化学(即通过化学反应生成固体盐类)埋存 3 种方式<sup>[17,18]</sup>. 目前最不清楚的是 CO<sub>2</sub> 与盐水和地层中矿物的反应及反应动力学问题<sup>[19,20]</sup>.

CO<sub>2</sub> 注入盐水层后的运移是一个相当复杂的问题. CO<sub>2</sub> 在盐水中的扩散系数、地层的水平和垂向的渗透系数、残余饱和度、盐度、井距、地层非均匀性、裂隙分布等因素对 CO<sub>2</sub> 的埋存有重要的影响<sup>[21]</sup>. 研究表明,砂岩和碳酸岩盖层都不会与 CO<sub>2</sub> 发生化学反应,因此当 CO<sub>2</sub> 注入此类深层盐水层后,短期内(5~25 年)只有少量的 CO<sub>2</sub>(2%~8%)与盐水中的矿物质作用而溶于水中,之后进一步反应的速率会大大降低,其他大部分 CO<sub>2</sub> 基本处于游离状态<sup>[12]</sup>. 在此后的数千年间,由于注入的 CO<sub>2</sub> 的密度比水要轻,浮力作用使 CO<sub>2</sub> 上升,从而积聚在含水层顶部岩冠下面,并沿着岩冠的下表面逐渐扩散成为一个薄层<sup>[22,23]</sup>. 这种扩散使得 CO<sub>2</sub> 与水的接触表面不断扩大,从而有利于 CO<sub>2</sub> 溶解于水中. 据估计,在注入完成后的 25 年中,大约会有 10%~25% 的 CO<sub>2</sub> 以此种方式溶解于水中<sup>[23,24]</sup>. 这个过程会持续数千年的时间,直到所有的 CO<sub>2</sub> 都溶解于盐水层中为止. 对 Sleipner 地区的 Utsira 岩层进行的模拟研究表明,CO<sub>2</sub> 薄层的扩散会持续 3000 年左右的时间,之后由于 CO<sub>2</sub> 的不断溶解,薄层的范围会有所减小<sup>[23]</sup>. 因此,在相当长的一段历史时期大部分 CO<sub>2</sub> 将处于一个不稳定的游离的超临界状态<sup>[25]</sup>.

## 2.3 CO<sub>2</sub> 在不宜开采煤层中的埋存

利用不适于开采的煤层进行 CO<sub>2</sub> 埋存也是非常具有吸引力的<sup>[12]</sup>. CO<sub>2</sub> 在煤层中的埋藏主要有两种方式,一种是利用煤层的强吸附能力,将 CO<sub>2</sub> 吸附于煤表面(同体积下埋存量是通常油气藏的几倍),CO<sub>2</sub> 注入后还会与吸附在煤表层的 CH<sub>4</sub> 发生置换,置换出来的 CH<sub>4</sub> 可作为燃料使用;另一种是物理充填于煤层结构中微小的孔隙和裂隙中. 无论哪种方式,CO<sub>2</sub> 埋藏后,倘若煤层不被开发,就会被永久保留于煤层中.

综上所述,在大多数的埋存体中(盐水层、废弃油气藏),CO<sub>2</sub> 将主要以超临界状态存在数千年

的时间,之后才能逐渐溶解;以 CO<sub>2</sub>-EOR 方式存储的 CO<sub>2</sub> 长期溶解于地下原油中,稳定性较好,“自由态”较少;埋藏于煤层中的 CO<sub>2</sub> 或者物理封闭在煤炭结构中或者化学吸附在表面,稳定性最好,极具吸引力.

## 3 CO<sub>2</sub> 地质埋存机理

地质埋存 CO<sub>2</sub> 的过程是 CO<sub>2</sub> 溶解和转化的过程. CO<sub>2</sub> 在注入废弃的油气藏或煤层过程中,逐渐向盖层附近扩散,一方面逐渐与岩层中的油气或煤层中的 CH<sub>4</sub> 形成多相流<sup>[26]</sup>,另一方面可能由于化学反应生成的固体盐类导致孔隙堵塞. 由于 CO<sub>2</sub> 比油水更易吸附,因此在废弃油气藏中注 CO<sub>2</sub> 时大部分水-油间薄膜会被水-CO<sub>2</sub> 间薄膜所替代,促使油被驱除. 处于超临界状态下的 CO<sub>2</sub> 相对不活泼,但在富钙地层水的环境下,则可能形成方解石和其他碳酸盐岩的沉淀. 这样的化学反应为我们提供了一种在地下固定 CO<sub>2</sub> 的方法,大大增加了 CO<sub>2</sub> 的埋存量 and 稳定性,实现长期埋存. 但是在 CO<sub>2</sub> 注入点附近的矿物沉淀又可使渗透性降低而阻止进一步的注入<sup>[27]</sup>.

CO<sub>2</sub> 地质埋存的基本过程包括: (1) CO<sub>2</sub> 注入点附近 CO<sub>2</sub> 在水中气泡式的增长; (2) 浮力驱动的 CO<sub>2</sub> 向盖层的移动; (3) CO<sub>2</sub> 通过渗漏而从盖层的逃逸; (4) 注入和移动过程中以及生成的碳酸溶液中 CO<sub>2</sub> 的溶解; (5) CO<sub>2</sub> 与岩土骨架作用而溶解矿物导致的碳质量交换; (6) 由于矿物溶解、地层损伤、可注入性降低和断裂引起的水文地质特性的变化<sup>[28]</sup>.

Pruess 等<sup>[29]</sup>用 Tough2 分析了 CO<sub>2</sub> 的注入和埋存问题. 一些人采用解析和半解析的方法研究不同井操作时的情况,如气体注入、产生的水的重新注入、井模拟情况等<sup>[18]</sup>.

为了探究深部盐水层储存 CO<sub>2</sub> 的机理, Nordbotten 等<sup>[30]</sup>研究了 CO<sub>2</sub> 在盐水层中的扩散过程,提出了估计 CO<sub>2</sub> 在含水层中的最大扩散空间及扩散前缘位置演进的方法. 研究表明,CO<sub>2</sub> 在水和盐水中的溶解度、焓等参数明显受到温度、压力和盐度的影响. Plug 等<sup>[31]</sup>研究了 CO<sub>2</sub> 注入盐水层后对岩石毛细压力和润湿性的影响, Xu 等<sup>[32]</sup>分析了盐水层中 CO<sub>2</sub> 长期埋存时密度驱动的、依赖于时间的对流过程. 结果表明,对流可以大大加速 CO<sub>2</sub> 溶解于盐水层中的过程,渗透性的各相异

性对对流失稳条件、出现的时间影响较大. Andre 等<sup>[33]</sup>的研究表明, CO<sub>2</sub> 饱和水具有高活性, 对储存库地层结构将产生大的伤害; 而超临界态 CO<sub>2</sub> 活性小. Zerai 等<sup>[34]</sup>进行了 CO<sub>2</sub>- 盐水- 矿物的平衡、反应路径和动力学模拟. 结果表明, 钠长石、钾长石、海绿石、片钠铝石沉积、菱铁矿对矿物存储 CO<sub>2</sub> 影响很大. Rosenbauer 等<sup>[35~37]</sup>的研究表明, CO<sub>2</sub> 饱和含低硫酸岩成分的盐水能使 10% 的钙溶解, 使孔隙增加 2.6%.

相对而言, 人们对于 CO<sub>2</sub> 在深层地下盐水层和煤层中的埋藏显得信心不足, 因为: (1) 这些地域大都缺乏像油气藏那样完好的地质勘探资料, 非常难于确定含水层的范围及周围地质缺陷情况, 进行详细的勘探又会耗资巨大; (2) 对于煤层埋藏 CO<sub>2</sub> 的认识更加有限, 已知的还有煤层中注入 CO<sub>2</sub> 后发生膨胀阻塞渗透通道的问题, 以及因为高压注射和煤层膨胀导致的地质缺陷的问题<sup>[38]</sup>; (3) 煤层埋存技术的发展也远远落后于油气藏中的埋藏技术. 尽管如此, 一旦选定了条件良好的盐水层用于保存 CO<sub>2</sub>, 使其不会通过泄漏通道发生泄漏, 则这种方法就是相当安全的. 研究表明, 如果仅通过扩散方式发生 CO<sub>2</sub> 的逃逸的话, CO<sub>2</sub> 要达到地表或者海底, 需要数千年的时间, 而这么长时间之后 CO<sub>2</sub> 已经完全溶于含水层中了<sup>[39,40]</sup>.

#### 4 CO<sub>2</sub> 埋存后逃逸涉及关键力学问题

从力学角度来看, CO<sub>2</sub> 埋存后逃逸主要包括以下几个过程: CO<sub>2</sub> 与盐水或者其他流体在高压多层岩土多孔介质中的多相渗流过程、流体与岩石间热交换的化学反应和相变过程、地层应力变化过程等.

多相渗流过程主要分为两种情况: 一种情况是渗透率较低的储层以及渗透率很低的盖层中微孔隙内的渗流, 这种渗流是一个缓慢长期的过程, 以千年为计量单位, 是现场注入 CO<sub>2</sub> 设计和进行 CO<sub>2</sub> 逃逸分析的重要因素; 另一种情况是盖层中存在裂隙时的高渗透, 它取决于 CO<sub>2</sub> 的黏滞性、裂隙尺度、裂隙周围的应力条件、裂隙渗透率、压差等<sup>[41]</sup>, 在高压条件下还涉及岩层劈裂或者小裂缝扩展贯通、气体爆发性突出等问题. 一般地, CO<sub>2</sub> 在埋存深度 800 m 以下开始以超临界气体形式存在, 当气体向上方渗流时, 随着温度和压力的变化, 超临界气体可发生特殊的相变形式, 即 CO<sub>2</sub> 可能

瞬间从气体全部转化液体, 而不经气液共存的过程, 这对于压力的分布变化和相变热交换的影响不可忽视. 最后当 CO<sub>2</sub> 渗透接近地表时, 又从液态转变为气态, CO<sub>2</sub> 密度、黏度系数、相对渗透率等发生剧烈的变化, 因此, 在 CO<sub>2</sub> 埋存逃逸过程中, CO<sub>2</sub> 有着不同阶段的相变过程, 这对埋存量的评估、气体渗透逃逸以及地层破坏都有很大的影响, 而目前在这方面的研究资料很少.

在地层变形-破坏方面, 地层(包括盖层和储层)中的孔隙压力将随着 CO<sub>2</sub> 的注入而增加. 过大的孔隙压力会导致地层应力重分布, 大大降低地层的承载能力, 导致上覆层隆起或者塌陷. 盖层一般是非均匀的, 存在着一些小裂缝, 甚至有长达上千米的大裂隙, 这些缺陷使得 CO<sub>2</sub> 埋存后盖层的稳定性大大降低, 主要体现在: (1) 若注入压力过大, 裂隙会产生扩张甚至贯通, 渗透率大大增加; (2) 应力沿扩张裂隙的重分布会引起进一步的应力集中, 导致地层内部增生裂隙甚至滑裂面的出现; (3) 若岩石的活性较强易于酸性的 CO<sub>2</sub> 进行一些化学反应, 那么裂隙也会进一步加大, 降低地层的力学性质. 这样必然会减少 CO<sub>2</sub> 的埋存年限, 甚至引起地质灾难. 因此, 针对 CO<sub>2</sub> 的埋存和逃逸问题, 还需要针对地层中裂隙的扩展及贯通过程和机理、贯通后渗透性的变化规律等问题开展更深入的研究. 下面围绕渗流、地层变形等对 CO<sub>2</sub> 埋存逃逸问题的研究现状进行总结阐述.

##### 4.1 CO<sub>2</sub> 渗流逃逸

埋存在地下的 CO<sub>2</sub> 在数千年间都会处于一种超临界状态, 因此它的安全性问题也引起学者的广泛关注.

一般认为埋存在油气藏中的 CO<sub>2</sub> 是比较安全的, 因为已经开采的油气田在亿万年的地质历史时期都完好地保存了其中的油气资源, 而且开采过的油气田一般也都有完好的地质勘探资料, 更有利于 CO<sub>2</sub> 埋藏层的选址和安全性评估. 但是注意到 CO<sub>2</sub> 与水间的界面张力远低于油气与水间的界面张力, 盖层的封存能力实际上大大减弱.

###### 4.1.1 均匀渗透的逃逸方式

不论埋存 CO<sub>2</sub> 的盖层区域的气密性多么好, 仍然需要对 CO<sub>2</sub> 逃逸进行研究, 从而告诉人们盖层的突破压力以及盖层被突破后的处理方法.

CO<sub>2</sub> 的逃逸方式一般有: 通过地层或已有井口的渗透和扩散; 通过裂隙的渗透等. 如果在埋存

区域存在废弃的井口或大的裂隙, 则逃逸问题显得更为重要<sup>[42]</sup>. Ebigbo 等<sup>[9]</sup> 利用数值模拟方法计算了 CO<sub>2</sub> 的逃逸问题, 比较了数值模拟结果与半解析分析的结果, 试图为今后的这类计算提供一个验证的标准. 研究表明, 由于 CO<sub>2</sub>/水界面张力较油气/水界面张力小很多, CO<sub>2</sub> 逃逸时盖层的自封能力大大减弱, 因此不能阻止注入的 CO<sub>2</sub> 的连续逃逸. 故在设计时应考虑 CO<sub>2</sub> 的自封压力.

由于埋存区存在较大的孔压, 很容易形成劈裂破坏, 导致渗透性急剧增加. Li 等<sup>[42]</sup> 研究了 CO<sub>2</sub> 饱和水注入后岩石破裂的发展过程. 进行了三轴实验, 研究了孔压和声发射的变化, 提出了一个时间相关的孔隙变化分析方法, 用于预测岩层突然的失效过程. 分析表明, CO<sub>2</sub> 的存在使得岩土膨胀时孔压增大, 导致有效应力快速降低, 从而引起地层突然失效.

在压力差作用下, 天然气进入盖层层面的最大孔隙达到层面孔隙体积的 10% 时, 天然气在盖层中的渗透开始. 这个最大孔隙对应的毛细管半径  $r$  称为盖层的渗透半径, 它所对应的毛细管压力  $p$  称为盖层突破压力. 计算公式为

$$p = 2\sigma \cos \theta / r \quad (1)$$

式中,  $\sigma$  为界面张力,  $\theta$  为润湿角. 因此影响盖层突破压力的因素有总孔隙度、渗透率、含砂量、厚度以及有效孔隙度等. 但是由于  $\sigma$  与  $\theta$  的测量不现实, 且根据统计资料盖层突破压力与盖层孔隙度呈现线性关系, 因此确定突破压力主要由盖层孔隙度确定<sup>[43]</sup>.

Rutqvist 等<sup>[44]</sup> 的研究表明, CO<sub>2</sub> 埋存需考虑盖层的地质形成条件并与油气藏实验结果相对比, 才能获得较符合实际的认识. 一般来说, 盖层或者是不连续的, 或者存在尺度不同的断层、裂隙等, 而且这些断层和裂隙会随着 CO<sub>2</sub> 注入后压力的变化而变化. 因此对盖层的评价需要对孔隙中多相渗流、热、岩土骨架等的耦合变形进行一系列的分析.

#### 4.1.2 通过废弃油气井和裂隙的逃逸方式

渗漏井的来源多是一些废弃了的油气井, 虽然这些油气井经过混凝土堵塞, 但是随着时间的增长, 井壁、堵塞混凝土甚至井口附近的岩石都可能出现缺陷, 造成 CO<sub>2</sub> 的渗漏. CO<sub>2</sub> 通过渗漏井的渗漏主要是通过以下几个途径发生的: 井壁外围混凝土和含水层岩石之间的裂隙缺陷、井壁外围

混凝土或者堵井混凝土自身的缺陷和裂隙、混凝土和井壁之间的裂隙、井壁腐蚀后产生的孔隙和缺陷等. 通过这些渗漏通道, 注入的 CO<sub>2</sub> 可能进入到临近的含水层中甚至渗漏到地面, 造成损失. 另外, 处于超临界状态的 CO<sub>2</sub> 密度小于水, 其所受到的浮力也会加剧渗漏的发生<sup>[45,46]</sup>. Gasda 等<sup>[47]</sup> 分析了井口存在时的 CO<sub>2</sub> 逃逸问题. 研究表明: 废弃井口的密度显著影响 CO<sub>2</sub> 的埋存效果; 井口之间的相互影响使得该问题成为一个复杂的非线性问题, 故只有在很简单的情况下才能得到解析解.

在废弃的油气田注入 CO<sub>2</sub> 时, 地层中既有的裂缝和废弃的油气井、勘探井都有可能成为渗透通道. 以加拿大的 Alberta 盆地为例, 油气井的密度达 4 口/km<sup>2</sup>, 如果注入的 CO<sub>2</sub> 扩散至距离注入井 5 km 半径范围, 则 CO<sub>2</sub> 扩散体至少会遭遇到数百口井<sup>[47]</sup>. 因此, 研究 CO<sub>2</sub> 通过废弃油气井和裂隙的逃逸, 需要首先研究注入 CO<sub>2</sub> 的扩散过程和扩散范围.

人们常用非亲水流体注入亲水流体饱和层中的过程来模拟超临界状态的 CO<sub>2</sub> 注入盐水层的过程. 这个问题包含两个时间尺度. 一个时间尺度反映了从注射井中通过亲水流体反馈出来的短暂压力脉冲的行进过程, 该脉冲外沿的行进位置与  $\sqrt{t}$  成正比; 另一个时间尺度反映了 CO<sub>2</sub> 扩张前缘的行进过程, 在轴对称流动中 CO<sub>2</sub> 扩张前缘的位置也与  $\sqrt{t}$  成正比<sup>[48]</sup>.

对此, Nordbotten 等<sup>[30]</sup> 通过理论分析, 在不考虑浮力影响的情况下, 建立了含水层中流体的控制方程如下

$$-kB\nabla \cdot (\lambda \nabla \bar{p}) = Q_{\text{well}} \delta(x - x_{\text{well}}) \quad (2)$$

式中,  $k$  是渗透系数, 为常数;  $B$  是含水层总厚度, 也是常数;  $\bar{p}$  是控制着各组分含量的分压的平均数;  $Q_{\text{well}}$  是以体积计算的注射率;  $\delta$  代表 Dirac 概率分布函数;  $x$  代表关心点的位置;  $\lambda$  代表两种流体的加权渗透性指标, 由以下公式来计算

$$\lambda = \frac{b}{B} \lambda_c + \frac{B-b}{B} \lambda_w \quad (3)$$

式中,  $b$  代表 CO<sub>2</sub> 层的厚度,  $\lambda_\alpha = k_{r\alpha}/\mu_\alpha$ ,  $\alpha$  取  $c$  或  $w$ ,  $k_{r\alpha}$  和  $\mu_\alpha$  分别是  $\alpha$  相的相对渗透率和黏滞系数.

为了获得解析解, 按照图 2 和图 3 中所示, 将 CO<sub>2</sub> 前缘进行阶梯状近似, 以模拟图 1 所示的前

缘形状, 得到如下的解析结果

$$a_i(t) = \sqrt{\frac{\lambda_c \lambda_w V(t)}{\varphi \pi [b_{i-1} \lambda_c + (B - b_{i-1}) \lambda_w] [b_i \lambda_c + (B - b_i) \lambda_w]}}$$

$$\frac{b(r, t)}{B} = \frac{1}{\lambda_c - \lambda_w} \left[ \sqrt{\frac{\lambda_c \lambda_w V(t)}{\varphi \pi B r^2}} - \lambda_w \right] \quad (4)$$

式中,  $a_i(t)$  表示前缘位置;  $b(r, t)$  表示相应位置的  $\text{CO}_2$  层厚度;  $V(t)$  表示以体积计算的  $\text{CO}_2$  注入总量, 在固定注入速度的情况下,  $V(t)$  是  $t$  的线性函数,  $\varphi$  为孔隙度. 由此可见,  $\text{CO}_2$  前缘的推进位置与  $\sqrt{t}$  是密切相关的.

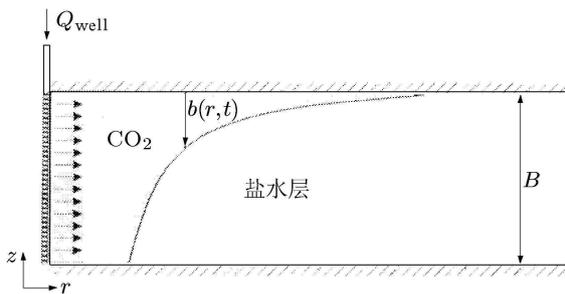


图 2  $\text{CO}_2$  演进的切面

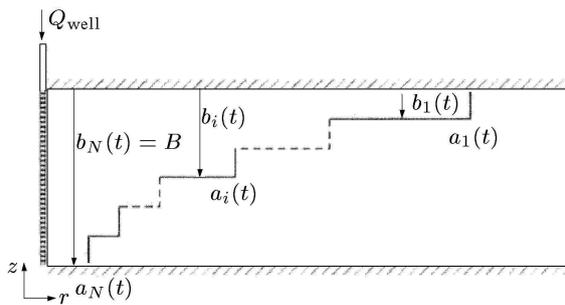


图 3 进行阶梯状近似后的  $\text{CO}_2$  演进切面

为了进一步考虑浮力影响以及确定  $\text{CO}_2$  前缘推进位置与  $\sqrt{t}$  的关系, Nordbotten 等<sup>[30]</sup> 用数值运算结果同理论分析相结合得到体现浮力影响的重要无量纲数为

$$\Gamma = \frac{2\pi \Delta \rho g \lambda_w k B^2}{Q_{\text{well}}} \quad (5)$$

该无量纲数在大于 0.5 时才必须计入浮力影响, 低于 0.5 时以上忽略浮力的理论分析结果足够精确. 浮力的影响仅限于  $\text{CO}_2$  的注入率很低、渗透性很高或者含水层很厚的情况, 大多数情况下浮力可以忽略不计.

$\text{CO}_2$  注入后的扩散范围随时间的变化关系为

$$r_{\text{max}}(t) = \sqrt{\frac{\lambda_c Q_{\text{well}} t}{\varphi \pi \lambda_w B}} = C_{\text{max}} \sqrt{t} \quad (6)$$

由上式可见扩散半径  $r_{\text{max}}$  跟  $\sqrt{t}$  成正比.

$\text{CO}_2$  注入盐水层之后, 前缘按照轴对称形态推进, 但当前缘到达某一渗漏井时, 轴对称形态就会被打破. 由于  $\text{CO}_2$  前缘前后饱和度骤变的影响, 渗漏井的渗漏过程不是一个逐渐增大的过程, 而是在前缘经过渗漏井后发生  $\text{CO}_2$  渗漏率的突增;  $\text{CO}_2$  前缘经过后, 在有限边界条件下, 由于有限边界对盐水层压力升高的限制作用和后期渗透压力的减小, 渗漏率会在后期缓慢下降, 而在无限边界条件下则不会出现此种情况.

此外, 毛细作用未在解析解中考虑, 但毛细作用对  $\text{CO}_2$  埋存有重要影响, 它能够阻止  $\text{CO}_2$  侵入良好的岩石, 同时延伸气液界面保持渗透通道畅通, 利于  $\text{CO}_2$  注入; 毛细突破压力还可以阻止  $\text{CO}_2$  入侵良好的水层. 但是这些毛细影响还没有一个很好的定量计算方法, 需要作进一步研究<sup>[28]</sup>.

$\text{CO}_2$  在岩石微孔隙中的多相流体中的分布形式和微观渗流特性以及在岩石裂隙中的渗流特性, 是埋存潜力和埋存年限评估, 以及引起的地层应力变形等问题分析的关键. 但是目前对  $\text{CO}_2$  在超临界或气体状态下的低渗透以及沿裂隙渗透的微观机理尚不清楚. 针对  $\text{CO}_2$  的埋存, 需要重点研究在尽可能多地注入  $\text{CO}_2$  而又对地层损害尽量小的注入方式, 也即保持足够高的注入压力, 并使  $\text{CO}_2$  快速分散到地层中, 同时又防止高压  $\text{CO}_2$  导致地层开裂甚至盖层的贯通性裂隙. 针对  $\text{CO}_2$  的逃逸, 则需要重点研究  $\text{CO}_2$  与地层存在化学反应的油气水多相介质在低渗和特低渗地层中的渗流规律, 获得相对渗透率、绝对渗透率、润湿性等基本渗流参数; 获得  $\text{CO}_2$  通过盖层发生渗漏的条件和时间的分析方法, 以及防止渗漏的措施.

#### 4.2 $\text{CO}_2$ 渗流逃逸的主要控制参数

Wood 等<sup>[49]</sup> 通过分析得到了  $\text{CO}_2$  注入与埋存过程中的无量纲控制参数, 并应用于 Gulf Coast 油气藏  $\text{CO}_2$  注入埋存的预测模型, 接下来着重分析  $\text{CO}_2$  埋存后逃逸的无量纲控制参数. 实际上,  $\text{CO}_2$  的逃逸与盖层的突破压力、孔隙度、渗透率、密度、比表面积、微孔隙结构等有关. 突破压力是由孔喉半径和弯曲度大小决定的, 并受孔隙度、密度和比表面等因素的影响. 突破压力越大, 则封闭

能力越强。盖层的孔隙结构是决定封闭性能好坏的关键因素,利用孔径和比表面积可描述盖层微孔隙结构特征。平均孔径、比表面积和总孔体积随深度的变化规律大约以深度 4000 m 为界,其上平均孔径分布在 (3.5~5.5) μm,较为分散,其下平均孔径分布在 (3.0~4.5) μm,相对集中,只有少数样品(占 11%)孔径偏大,在 (5.5~16) μm。其中小于 5 μm 的孔隙占 80%,总以微孔径占优势。

考虑 CO<sub>2</sub> 逃逸问题,需要考虑盖层渗透逃逸、扩散逃逸、油井及裂隙逃逸等方面的参数,共有 13 个影响参数,可表示为

$$Q = f(p, p_c, \mu_g, g, h, H, A, K_g, K_f, T, T_0, \phi, D) \quad (7)$$

式中,  $p_c$  为盖层的突破压力;  $Q$  为单位时间逃逸量;  $p$  为注气压力(减去大气压力),一般封闭性较好的盖层的突破压力 (1~10) MPa,注气压力在 8 MPa 以上且大于地层初始压力;  $\mu_g$  为气体黏滞系数,CO<sub>2</sub> 气体的黏滞系数在 10<sup>-5</sup> Pa·s;  $g$  为重力加速度;  $h$  为盖层厚度,盖层厚度一般在 10 m 以上;  $H$  为储层厚度,储层厚度一般大于盖层厚度;  $A$  为盖层横截面,主要取决于盖层的地质构造以及油井裂隙分布等;  $\phi$  为盖层孔隙率;  $K_g$  为气体渗透率,一般良好盖层的气体渗透率小于 10<sup>-17</sup> m<sup>2</sup>;  $K_f$  为油井或者裂隙渗透率;  $D$  为气体扩散系数,其数量级一般低于 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s;  $T$  和  $T_0$  分别为盖层温度和储层温度,地层存在温度梯度,但在盖层厚度范围内,温度变化不大,  $T/T_0$  基本保持恒定,可看成常量;由于  $p/p_c \gg \rho_g g h/p_c$ ,其中  $\rho_g = M_g p/RT \times 10^{-3}$ ,因此重力的影响可以忽略不计。

选取  $p_c, \mu_g, h$  为基本未知量,得到如下的无量纲表示形式

$$\frac{Q}{h^3 p_c / \mu_g} = f\left(\frac{p}{p_c}, \frac{\phi A}{h^2}, \frac{K_g}{h^2}, \frac{K_f}{h^2}, \frac{D}{h^2 p_c / \mu_g}\right) \quad (8)$$

式中,  $\frac{p}{p_c}$  为注气压力与突破压力的比值,它是逃逸量及逃逸速度的直接因素,若  $\frac{p}{p_c} \leq 1$ ,盖层具备良好的封闭性,若  $\frac{p}{p_c} \geq 1$ ,超临界状态 CO<sub>2</sub> 气体会逐渐突破盖层,逃逸到上部地层或水体中;  $\frac{\phi A}{h^2}$  为盖层渗透或扩散的形状因子,主要由埋存地区的盖层特征决定;  $\frac{K_g}{h^2}$  定义为气体渗透率无量纲数,量级为 10<sup>-20</sup>,它在  $\frac{p}{p_c} \geq 1$  或者存在地层裂隙扩展过程中将起到主要作用,  $\frac{p}{p_c} \leq 1$  时突破压力使得盖

层具备很好的封闭能力,逃逸主要依靠溶解 CO<sub>2</sub> 气体或扩散控制;  $\frac{K_f}{h^2}$  为油井或者裂隙的渗透无量纲数;  $\frac{D}{h^2 p_c / \mu_g}$  为气体扩散系数无量纲数,量级为 10<sup>-22</sup> 左右,长期影响不可忽略。

各个无量纲参数或者它们的组合参数控制着逃逸过程。在上述各量中,  $\frac{D}{h^2 p_c / \mu_g} / \frac{K_g}{h^2} = D \mu_g / (K_g p_c) \approx 10^{-5}$ ,渗透的作用在短时间内大于扩散作用,但 1000 年以后,扩散作用逃逸的 CO<sub>2</sub> 的量必须考虑。

若有油井或裂隙,油井裂隙等渗流大大增加了盖层 CO<sub>2</sub> 的逃逸,  $K_f/K_g$  将成为最主要的控制量之一。

因此,埋存的 CO<sub>2</sub> 从盖层逃逸的主要影响因素有:盖层突破压力、注入 CO<sub>2</sub> 的压力、盖层渗透系数、盖层裂隙分布、油井分布和盖层中 CO<sub>2</sub> 扩散系数等。

#### 4.3 CO<sub>2</sub> 埋存引起的地层变形、渗流与破坏的相互作用

CO<sub>2</sub> 地质埋存时的注入压力以及埋存压力可能会改变地表下的应力状态,使得岩层发生变形,引起岩层渗透率的变化,变形和渗流相互作用最终可能导致岩层沿地质薄弱带产生大的位移甚至破坏,特别是对于含裂缝的岩层将产生大的形变,从而可能形成高渗透率的气体裂隙通道、大范围的岩体间滑动断裂、岩石块体的沉降等<sup>[50]</sup>。

Davis<sup>[45]</sup> 通过室内实验数据给出了砂岩中孔隙度  $\phi$ 、渗透率  $k$  随岩层中应力变化(注入压力或埋存压力引起)的关系式

$$\phi = (\phi_0 - \phi_r) \exp(5 \times 10^{-8} \sigma'_M) + \phi_r \quad (9)$$

$$k = k_0 \exp(22.2(\phi/\phi_0 - 1)) \quad (10)$$

式中,  $\phi_0$  是岩层在零应力状态下的孔隙度;  $\phi_r$  是高压下的剩余孔隙度(在很高压力下,岩石变形很小而留下的那部分孔隙空间);  $\sigma'_M = (\sigma'_1 + \sigma'_2 + \sigma'_3)/3$  表示三向有效主应力的平均值,  $\sigma' = \sigma + \alpha p$  即有效主应力为初始总应力与孔隙压力之和;  $k_0$  为零应力状态下的孔隙渗透率。式(9)和(10)中的系数  $5 \times 10^{-8}$  和 22.2 分别为实验数据拟合得到的经验系数,根据岩性的不同会改变。

在获得孔隙度  $\phi$ 、渗透率  $k$  随岩层中应力变化的关系式后,可根据 Leverett<sup>[51]</sup> 提出的毛管压

力随孔隙度和渗透率变化的关系式求得岩石变形后的毛管压力

$$p_c = p_{c0}(S_l)\sqrt{k_0/\phi_0}/\sqrt{k/\phi} \quad (11)$$

式中,  $p_{c0}(S_l)$  是指在零应力状态和某一液体饱和度  $S_l$  时的毛管压力值。

在孔隙度、渗透率和毛管压力随有效平均应力和时间的关系基础上, 气、液多相渗流和地层变形的相互作用得到体现。

目前,  $\text{CO}_2$  埋存引起的地层破坏方面, 主要考虑在较高的  $\text{CO}_2$  注入压力或埋存压力下引起的两种破坏形式: 第 1 种是岩体发生水力劈裂, 开始产生裂隙; 第 2 种情况是含裂缝的岩层裂隙的发展甚至岩体沿裂隙滑动。Jaeger 等<sup>[52]</sup> 通过研究认为, 对于第 1 种情况, 可保守的假定最小主应力  $\sigma_3'$  等于或超过断裂的临界应力  $p_{fc}$  时, 裂隙开始产生

$$p_{fc} = \sigma_3' \quad (12)$$

对于第 2 种情况, 假定岩层中每个地方都可能有任何一个方向的裂缝, 运用库仑破坏准则裂隙滑动启动临界条件可以表示为

$$p_{sc} = -\sigma_{m2} + S_0 \cot \varphi - \frac{|\tau_{m2}|}{\sin \varphi} \quad (13)$$

式中,  $p_{sc}$  表示裂隙滑动启动临界应力值;  $\sigma_{m2} = (\sigma_1 + \sigma_3)/2$ ;  $\tau_{m2} = (\sigma_1 - \sigma_3)/2$ ;  $S_0$  和  $\varphi$  分别表示黏聚力和内摩擦角。

Rutqvist<sup>[44]</sup> 以 Sleipner 现场  $\text{CO}_2$  埋存工程为例, 根据以上提到的渗流和地层变形 - 破坏相互作用的关系, 发展了 Tough2-FLAC3D 相结合的数值手段, 模拟了  $\text{CO}_2$  注入过程中,  $\text{CO}_2$  的埋存渗流、岩层应力变化和变形、渗流逃逸、含裂隙岩层  $\text{CO}_2$  埋存裂隙发展几个过程。

#### 4.4 $\text{CO}_2$ 埋存的现场试验

人们为了研究实际  $\text{CO}_2$  埋存能力和逃逸问题, 在美国、欧洲等地进行了几个大型现场试验, 如 North Sea 油田<sup>[53]</sup>, 加拿大的 Weyburn 油田<sup>[54]</sup>, 美国的 San Juan 油田<sup>[7,55]</sup> 等。

Sleipner 气田位于欧洲北海中部, 面积约 26 100 km<sup>2</sup>, 覆盖层厚度多数在 (700~1 000) m。从 2006 年起, 每年 10<sup>6</sup> t  $\text{CO}_2$  被注入到该气田区 1 000 m 处的盐水层中, 盖层气密性较好。现场测试表明, 即使  $\text{CO}_2$  以超临界态形式存在, 当注入后在盖层底部聚集的厚度也不超过 1 m。如果只有扩散

效应,  $\text{CO}_2$  的逃逸过程非常缓慢, 几十万年还不能到达土体表面, 故盖层的封闭性对于  $\text{CO}_2$  的存储显得非常关键。

在 2000 年, 加拿大石油技术研究中心 (Petroleum Technology Research Centre) 在 Weyburn 油田开展了利用  $\text{CO}_2$  提高采油率并埋存  $\text{CO}_2$  的项目。该区域面积为 180 km<sup>2</sup>。  $\text{CO}_2$  的初始注入速度是 5 000 t/d, 预计整个项目完成时可注入 2 × 10<sup>5</sup> t。地震探测方法和地质取样方法被用于  $\text{CO}_2$  注入后运动的监测。通过监测和分析相结合的办法研究  $\text{CO}_2$  注入后的逃逸问题。主要监测技术有测井和压力监测、示踪和化学取样、表面和钻孔地震、电磁/岩土力学传感器如侧斜计等。但这些方法的时间和空间精度, 可能还达不到, 需要进行高分辨率的  $\text{CO}_2$  迁移跟踪图形技术、变形和微地震监测技术、 $\text{CO}_2$  逃逸和地表变形的远程探测技术等。

研究表明, 注入后 5 000 年内, 不会有  $\text{CO}_2$  逃逸到地面, 但是会向没有约束的东侧油田区域发生扩散。

2008 年 3 月, 美国能源部在新墨西哥州和克罗拉多州交界处的 San Juan Basin 进行了向煤层中注入  $\text{CO}_2$  驱替  $\text{CH}_4$  的现场试验。该地区地质条件较好, 煤层中  $\text{CH}_4$  含量高, 且易从附近的发电厂获得  $\text{CO}_2$ , 成本较低。

## 5 结 语

$\text{CO}_2$  在盐水中的扩散系数、水平和垂向的渗透系数、残余饱和度、盐度、井距、地层非均匀性、裂隙分布等因素对  $\text{CO}_2$  的埋存有重要的影响。目前针对这些因素的影响的研究还不充分, 在目前的模型和软件中, 还没有一个可以完全满足盐水层中  $\text{CO}_2$  埋存计算的需要。  $\text{CO}_2$  的逃逸一般是通过地层或已有井口的渗透、扩散以及通过裂隙的渗透等, 由于只有很少的资料, 这方面的研究还很有限。  $\text{CO}_2$  埋存或逃逸可能引起封盖层的不稳定, 较大的注入压力、 $\text{CO}_2$  的物理化学活动或者气体的逃逸会加快盖层裂隙的发展甚至气体逃逸到大气的连通大裂隙的形成。另外,  $\text{CO}_2$  的埋存与逃逸可能会引发地层较为显著的变形, 引起地面的沉降或隆起, 甚至诱发地震等潜在的危害。今后  $\text{CO}_2$  在盐水层的埋存方面需要通过模型实验获得基本现象和基本参数, 建立考虑化学反应的多相渗流、地层特性、井口分布特征的模型, 进行

数值模拟和理论分析; 在 CO<sub>2</sub> 逃逸方面除要考虑扩散、渗流效应外, 还要考虑井口分布的影响、高压引起的劈裂导致渗透性急剧增加的效应等因素的影响; 需要建立对孔隙中多相渗流、热、岩土骨架等的耦合变形进行分析的方法; 需要开展基于 CO<sub>2</sub> 埋存问题的微观渗流实验, 研究 CO<sub>2</sub> 在埋藏的温度、压力、盐度等条件下的存在形式以及渗流特征, 为建立科学合理的渗流模型提供微观机理; 需要建立盖层微裂隙发展实验模型及实验方法, 通过微观观测手段 (CT 扫描等) 了解裂隙的变化过程, 分析裂隙发展的关键控制因素, 为 CO<sub>2</sub> 安全设计埋存提供参考等. 总之, CO<sub>2</sub> 的埋存和逃逸涉及考虑化学反应的油、气、水多相孔隙介质、热、地层变形耦合的复杂力学过程, 需要在模型实验、数值模拟和理论方面进行深入研究以获得 CO<sub>2</sub> 在埋存中的渗流规律和防止逃逸的措施.

## 参考文献

- Kuvshinov V A. The use of CO<sub>2</sub> and combustion gases for enhanced oil recovery in Russia. *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide*, 2006, 65: 271~275
- Gozalpour F, Ren S R, Tohidi B. CO<sub>2</sub> EOR and storage in oil reservoirs. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 2005, 60(3): 537~546
- Haszeldine R S. Deep geological CO<sub>2</sub> storage: principles reviewed, and prospecting for bio-energy disposal sites. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006, 11(2): 369~393
- Klusman R W. A geochemical perspective and assessment of leakage potential for a mature carbon dioxide-enhanced oil recovery project and as a prototype for carbon dioxide sequestration; rangely field, Colorado. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 2003, 87(9): 1485~1507
- Weir G J, White S P, Kissling WM. Reservoir storage and containment of greenhouse gases, II: vapour-entry pressures. *Transport in Porous Media*, 1996, 23(1): 61~82
- Bachu S. CO<sub>2</sub> storage in geological media: Role, means, status, and barriers to deployment. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, 34(2): 254~273
- Bachu S. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Conversion and Management*, 2000, 41(9): 953~970
- Meng K C, Williams R H, Celia M A. Opportunities for low-cost CO<sub>2</sub> storage demonstration projects in China. *Energy Policy*, 2007, 35(4): 2368~2378
- Ebigbo A, Class H, Helmig R. CO<sub>2</sub> leakage through an abandoned well: problem-oriented benchmarks. *Computational Geosciences*, 2007, 11(2): 103~115
- Oldenburg C M, Unger A J A. On leakage and seepage from geologic carbon sequestration sites: unsaturated zone attenuation. *Vadose Zone Journal*, 2003, 2(3): 287~296
- 徐俊, 张军营, 潘霞, 等. 二氧化碳储存技术的研究现状. *煤炭转化*, 2005, 28(3): 80~86
- Gale J. Geological storage of CO<sub>2</sub>: What do we know, where are the gaps and what more needs to be done? *Energy*, 2004, 29(9-10): 1329~1338
- Takeya S, Hondoh T, Uchida T. In situ observation of CO<sub>2</sub> hydrate by X-ray diffraction. *Annals of the New York Academy Sciences*, 2006, 912: 973~982
- Li Q, Wu Z S, Lei X L, et al. Experimental and numerical study on the fracture of rocks during injection of CO<sub>2</sub>-saturated water. *Environmental Geology*, 2007, 51(7): 1157~1164
- Gabitto J, Tsouris C. Dissolution mechanisms of CO<sub>2</sub> hydrate droplets in deep seawaters. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47(5): 494~508
- Babadagli T. Optimization of CO<sub>2</sub> injection for sequestration/enhanced oil recovery and current status in Canada. *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide*, 2006, 65: 261~270
- Trivedi J, Babadagli T. Optimal injection strategies for CO<sub>2</sub> and flue gas sequestration during tertiary oil recovery. *Oil Gas European Magazine*, 2007, 33(1): 22~26
- Ghanbari S, Al-Zaabi Y, Pickup G E, et al. Simulation of CO<sub>2</sub> storage in saline aquifers. *Chemical Engineering Research and Design*, 2006, 84(9): 764~775
- Rutqvist J, Borgesson L, Chijimatsu M, et al. Thermo-hydronechanics of partially saturated geological media: governing equations and formulation of four finite element models. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2001, 38(1): 105~127
- Sasaki K, Fujii T, Niibori Y, et al. Numerical simulation of supercritical CO<sub>2</sub> injection into subsurface rock masses. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49(1): 54~61
- Koschel D, Coxam J Y, Rodier L, et al. Enthalpy and solubility data of CO<sub>2</sub> in water and NaCl (aq) at conditions of interest for geological sequestration. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 247(1-2): 107~120
- Ennis-King J, Paterson L. Reservoir engineering issues in the geological disposal of carbon dioxide. In: Williams D J, Durie R A, McMullan P, et al. eds. *Proceedings of The Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. Australia, Collingwood: CSIRO, 2001. 290~295
- Lindeberg E, Bergmo P. The long term fate of CO<sub>2</sub> injected into an aquifer. In: Gale J J, Kaya Y, eds. *Proceedings of the Sixth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Kyoto, Japan, 2002. UK, Oxford: Elsevier, 2003. 489~494
- Johnson J W, Nitao J J. Reactive transport modeling of geologic CO<sub>2</sub> sequestration at Sleipner. In: Gale JJ, Kaya Y, eds. *Proceedings of the Sixth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Kyoto, Japan, 2002. UK, Oxford: Elsevier, 2003. 327~332
- Bachu S. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO<sub>2</sub> phase space. *Energy Conversion and Management*, 2002, 43(1): 87~102
- Pruess K, Garcia J. Multiphase flow dynamics during CO<sub>2</sub> disposal into saline aquifers. *Environmental Geology*, 2002, 42(2-3): 282~295

- 27 Bertier P, Swennen R, Laenen B, et al. Experimental identification of CO<sub>2</sub>-water-rock interactions caused by sequestration of CO<sub>2</sub> in Westphalian and Buntsandstein sandstones of the Campine basin(NE-Belgium). *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 89(1-3): 10~14
- 28 Saripalli P, McGrail P. Semi-analytical approaches to modeling deep well injection of CO<sub>2</sub> for geological sequestration. *Energy Conversion and Management*, 2002, 43(2): 185~198
- 29 Pruess K, Spycher N. ECO<sub>2</sub>N-A fluid property module for the TOUGH2 code for studies of CO<sub>2</sub> storage in saline aquifers. *Energy Conversion and Management*. 2007, 48(6): 1761~1767
- 30 Nordbotten J M, Celia M A, Bachu S. Injection and storage of CO<sub>2</sub> in deep saline aquifers: analytical solution for CO<sub>2</sub> plume evolution during injection. *Transport in Porous Media*, 2005, 58: 339~360
- 31 Plug W J, Bruining J. Capillary pressure for the sand-CO<sub>2</sub>-water system under various pressure conditions. Application to CO<sub>2</sub> sequestration. *Advances in Water Resources*, 2007, 30(11): 2339~2353
- 32 Xu X F, Chen S Y, Zhang D X. Convective stability analysis of the long-term storage of carbon dioxide in deep saline aquifers. *Advances in Water Resources*. 2006, 29(3): 397~407
- 33 Andre L, Audigane P, Azaroual M, et al. Numerical modeling of fluid-rock chemical interactions at the supercritical CO<sub>2</sub>-liquid interface during CO<sub>2</sub> injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France). *Energy Conversion and Management*, 2007, 48(6): 1782~1797
- 34 Zerai B, Saylor B Z, Matisoff G. Computer simulation of CO<sub>2</sub> trapped through mineral precipitation in the Rose Run Sandstone, Ohio. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(2): 223~240
- 35 Rosenbauer R J, Koksalan T, Palandri J L. Experimental investigation of CO<sub>2</sub>-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO<sub>2</sub> sequestration in deep- saline aquifers. *Fuel Processing Technology*, 2005, 86(14-15): 1581~1597
- 36 Giammar D E, Bruant R G, Peters C A. Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. *Chemical Geology*, 2005, 217(3-4): 257~276
- 37 Ji Y H, Ji X Y, Feng X, et al. Progress in the study on the phase equilibria of the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl systems. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2007, 15(3): 439~448
- 38 Nordbotten J M, Celia M A, Bachu S, et al. Semi-analytical solution for CO<sub>2</sub> leakage through an abandoned well. *Environmental Science Technology*, 2005, 39(2): 602~611
- 39 Kharaka Y K, Cole D R, Thordsen J J, et al. Gas-water-rock interactions in sedimentary basins: CO<sub>2</sub> sequestration in the Frio Formation, Texas, USA. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 89(1-3): 183~186
- 40 Oldenburg C M, Lewicki J L. On leakage and seepage of CO<sub>2</sub> from geologic storage sites into surface water. *Environmental Geology*, 2006, 50(5): 691~705
- 41 Yang D, Zhao Y S, Hu Y Q. The constitute law of gas seepage in rock fractures undergoing three-dimensional stress. *Transport in Porous Media*, 2006, 63(3): 463~472
- 42 Li Z W, Dong M Z, Li S L, et al. CO<sub>2</sub> sequestration in depleted oil and gas reservoirs: caprock characterization and storage capacity. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47(11-12): 1372~1382
- 43 孙丽丹, 常贵钊, 阎树汶. 盖层突破压力的计算方法及应用. *测井技术*, 2004, 28(4): 296~298
- 44 Rutqvist J, Tsang C F. A study of caprock hydromechanical changes associated with CO<sub>2</sub>-injection into a brine formation. *Environmental Geology*, 2002, 42(2-3): 296~305
- 45 Davies J P, Davies D K. Stress-dependent permeability: characterization and modeling. *SPE Journal*, 2001, 6(2): 224~235
- 46 Pruess K, Xu T, Apps J, et al. Numerical modeling of aquifer disposal of CO<sub>2</sub>. *SPE Journal*, 2003, 8(1): 49~60
- 47 Gasda S E, Bachu S, Celia M A. Spatial characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin. *Environmental Geology*, 2004, 46(6-7): 707~720
- 48 Li Q, Wu Z S, Lei X L, et al. Experimental and numerical study on the fracture of rocks during injection of CO<sub>2</sub>-saturated water. *Environmental Geology*, 2007, 51(7): 1157~1164
- 49 Wood D J, Lake L W, Johns R T. A screening model for CO<sub>2</sub> flooding and storage in Gulf Coast reservoirs based on dimensionless groups. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2008, 11(3): 513~520
- 50 Lei X L, Kusunose K, Rao M V M S, et al. Quasi-static fault growth and cracking in homogeneous brittle rock under triaxial compression using acoustic emission monitoring. *Journal of Geophysical Research*, 2000, 105(B3): 6127~6139
- 51 Leverett M C. Capillary behavior in porous solids. *Petroleum Transactions, AIME*, 1941, 142: 152~169
- 52 Jaeger J C, Cook N G W, Zimmerman R W. Fundamentals of Rock Mechanics. 4th edn. Oxford, UK: Blackwell Publishing, 2007
- 53 Torp T A, Gale J. Demonstrating storage of CO<sub>2</sub> in geological reservoirs: The Sleipner and SACS projects. *Energy*, 2004, 29(9-10): 1361~1369
- 54 Preston C, Monea M, Jazrawi W, et al. IEA GHG Weyburn CO<sub>2</sub> monitoring and storage project. *Fuel Processing Technology*, 2005, 86(14-15): 1547~1568
- 55 Klara S M, Srivastava R D, McIlvried H G. Integrated collaborative technology development program for CO<sub>2</sub> sequestration in geologic formations-United States Department of Energy R&D. *Energy Conversion and management*, 2003, 44(12): 2699~2712

## ADVANCES IN CO<sub>2</sub> ESCAPE AFTER SEQUESTRATION\*

ZHANG Xuhui<sup>1,†</sup>      ZHENG Wei<sup>1</sup>      LIU Qingjie<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratory for Hydraulic and Ocean Engineering, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

<sup>2</sup> Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China

**Abstract** The emission of greenhouse gas in China has now become the first in the world which is also a heavy threat to the environment. Storage of carbon dioxide is one of the effective methods for utilizing greenhouse gas and reducing greenhouse gas discharge. However, escape of carbon dioxide through the cap rock after sequestration will cause severe disasters such as rising or sinking of the ground, water pollution, disaster of oceanic ecosystem, and meanwhile cause the sequestration of greenhouse gas to be destroyed in one day. In this paper, advances of studies on the carbon dioxide and escape are mainly summarized based on a simple presentation of the sequestration of carbon dioxide. First, escape forms of carbon dioxide by way of seepage and diffusion through the cap rock and the abandoned wells are presented. And then key parameters related to the seepage and diffusion through the cap rock are identified, and the seepage through wells and fractures are analyzed. Three important problems are thought to be in urgent need of further investigation: (1) Basic parameters in carbon dioxide escape are needed to determine by model experiments. (2) Models of multi-phase flows are needed with chemical reaction, sediment's characteristics or well's distribution characteristics taken into consideration. (3) Not only diffusion and seepage, but also well's distribution and crack formation by high gas pressure are needed to consider in the study on escape of carbon dioxide.

**Keywords** CO<sub>2</sub> sequestration, escape, seepage, diffusion, damage of sediment



张旭辉, 男, 博士, 助理研究员, 中国科学院力学研究所水动力与海洋工程重点实验室, 毕业于中国科学院力学研究所, 主要从事水合物开采相关关键力学问题和二氧化碳地质埋存后逃逸机理方面的研究.

\* The project supported by the National Basic Research Program of China (2006CB705800)

† E-mail: zxh424@163.com