# $CO_2$ 在深部盐水层埋存的研究趋势<sup>\*</sup>

张旭辉<sup>①</sup> 刘庆杰<sup>②</sup> 鲁晓兵<sup>①</sup> (①中国科学院力学研究所 北京 100190) (②中国石油勘探研究院 北京 100083)

摘 要 本文对 CO<sub>2</sub> 在盐水层的埋存问题研究进展进行了总结。对在盐水层中的埋存问题主要从 CO<sub>2</sub> 在盐水层中的运动及 因素如盐水、井布局、地层等特性的影响、化学反应机理及其对储存库地层的影响、现场试验及监测情况、数学模型和理论分 析等方面进行了总结。最后指出今后应该针对 CO<sub>2</sub> 在储存库中运移各因素的影响做进一步研究;针对 CO<sub>2</sub> 逃逸的模型建立 中除要考虑地层渗流特性,还要考虑井口布置、盖层破坏等因素。

关键词 CO<sub>2</sub> 深部盐水层 埋存

中图分类号:P593 文献标识码:A

## STORAGE AND LEAKAGE OF CO<sub>2</sub> IN DEEP SALINE

ZHANG Xuhui<sup> $(\underline{i})$ </sup> LIU Qingjie<sup> $(\underline{j})</sup>$ </sup> LU Xiaobing<sup> $(\underline{i})$ </sup>

(  $(\underline{\hat{l}})$  Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(  $(\hat{2})$ Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083)

**Abstract** The study on the storage and leakage of  $CO_2$  in deep saline is summarized in this paper. The storage is summarized mainly on the the moving of  $CO_2$  in saline and factors such as salt water, distribution of wells and property of stratum, mechanism of chemical responses and its effects on the storage reservoir, site tests and the monitoring results, and numerical modeling and theoretical analysis. It shows that factors on the movement in the storage reservoir should be studied more deeply in the future. Except for the seepage characters, the distribution of wells and the failure of the over layer should be considered in the model for the analysis of  $CO_2$  leakage.

**Key words** CO<sub>2</sub>, Deep saline, Storage

1 引 言

CO<sub>2</sub> 排放导致的温室效应已对地球环境产生了 显著的危害。预计 20a 后我国二氧化碳排放量很可 能成为世界第一。所以我们必须尽快开展温室气体 的储存技术研究,寻找既能减少温室气体排放量,又 不影响我国经济发展速度的对策。

将温室气体 CO<sub>2</sub> 注入深部盐水层是减少大气 中由于能源工业、化工工业等排出的大量 CO<sub>2</sub> 气体 的有效途径之一<sup>[1]</sup>。CO<sub>2</sub> 气体注入深部盐水层,一 般是将 CO<sub>2</sub> 气体在高压和高温下变成临界态后再 注入,需要克服重力和反向流度比(unfavorable mobility ratio),涉及到盐水层中的单相和多相流动。如

 <sup>\*</sup> 收稿日期: 2012-05-20; 收到修改稿日期: 2012-06-23.
第一作者简介:张旭辉,工程地质专业. Email: zhangxuhui@ imech. ac. cn

何有效注入?如何防止 CO<sub>2</sub> 气体逃逸?这些都是 需要解决的问题。防止逃逸是能否保证长期埋存的 关键<sup>[2]</sup>。

### 2 埋 存

#### 2.1 CO<sub>2</sub> 气体在盐水层中的流动和化学反应机理

CO<sub>2</sub> 气体在盐水层中的埋存涉及到超临界态 CO<sub>2</sub>、盐水、气体等在孔隙介质中的物理化学反应和 多相介质在孔隙中的流动等问题。

CO<sub>2</sub> 注入地层后的运移与 CO<sub>2</sub>、盐水、井布局、 地层等特性有关。渗透性的非均匀性影响不大,但 是页岩的存在影响很大<sup>[3]</sup>。断层与井口的距离影 响 CO<sub>2</sub> 分布。当断层传递性好时(完全闭合),对孔 压影响大。CO<sub>2</sub> 在盐水中的特性与温度、压力和盐 度条件有关<sup>[4]</sup>。

Plug 等人提出了一种可以测量静态渗漏和吸入毛细压力的方法<sup>[5]</sup>。假设该毛细压力在不同温度和压力下为饱和度的函数。研究表明,随着 CO<sub>2</sub> 压力上升,毛细压力下降,在临近临界状态时的吸入过程中可以观测到明显的毛细压力波动和负值。毛细压力不随溶于水中的 CO<sub>2</sub> 多少变化。加入超临界态 CO<sub>2</sub> 后,石英砂的润湿性变为中等润湿性。在盖层完整和不均匀岩层中的渗漏和吸入过程中毛细压力不能忽视。Xu 等人<sup>[6]</sup> 对盐水层中 CO<sub>2</sub> 长期埋存的对流过程进行了分析。对流可以加速 CO<sub>2</sub> 溶解过程。

CO<sub>2</sub>在盐水层中存在明显的化学反应,对 CO<sub>2</sub>的长期埋存和渗流运移有显著影响。处于超临界状态下的 CO<sub>2</sub>相对不活泼,但在盐水层中可能形成碳酸盐岩沉淀,这有利于固定 CO<sub>2</sub>而永久储存。高活性的 CO<sub>2</sub>饱和水对储存库地层可能产生大的伤害<sup>[7]</sup>。与 CO<sub>2</sub>饱和水的区别在于,超临界态 CO<sub>2</sub>增加了水的酸性和矿物的溶解势,增大了孔隙;超临界态 CO<sub>2</sub>注入后伴随孔隙介质的干燥现象,在压力足够高和连续的干 CO<sub>2</sub>(无水汽)流条件下,蒸发过程开始并导致盐和其他次生矿物的沉淀。

CO<sub>2</sub>与岩层可发生多种化学反应,反应类型与 生成物受地层的多种条件控制。Zerai 等人<sup>[8]</sup>针对 Rose Run Sandstone, Ohio 的情况,进行了 CO<sub>2</sub>-盐水 -矿物的平衡、反应路径和动力学模拟。通过平衡 模拟研究了温度、压力、盐水成分、矿物学、CO<sub>2</sub>在矿 物溶解和沉积方面不安定性、CO<sub>2</sub>的数量、埋存地的 形态等因素的影响。利用矿物存储 CO<sub>2</sub> 时钠长石、 K-长石、海绿石、片钠铝石沉积、菱铁矿等的影响较 大。反应路径和动力学模拟主要是为了研究中间产 物和反应随时间的关系,以及盐水和岩石比例的影 响。结果表明,碳酸盐岩的稳定性受控于盐水和岩 石的比例、系统的 PH 值、CO<sub>2</sub> 的安定性和动力学溶 解速率。

CO<sub>2</sub>饱和的盐水与石灰岩的反应依赖于初始的 盐水成分,尤其是钙和硫酸岩。饱和 CO<sub>2</sub>的盐水中 如含低硫酸岩及钙质成分,则可使孔隙增加 2.6%, 溶解 10% 的钙<sup>[9]</sup>。含高硫酸岩成分的石灰岩成分 的盐水,不论有无超临界 CO<sub>2</sub>,均使硬石膏沉积、石 灰岩白云石化,孔隙降低 4.5%。由于石灰岩的存 在,可使 CO<sub>2</sub> 在盐水中的溶解度在压力 200Bar, 25℃时增加 9%,120℃时增加 6%。CO<sub>2</sub> 在石灰层 中的埋存仅限于离子和水力埋存,但是盐水和超临 界 CO<sub>2</sub> 和长石英岩的反应使得 CO<sub>2</sub> 以碳酸盐的形 式固定和沉积。所有实验中有离散相 CO<sub>2</sub> 时均观 测到盐水干燥而使孔隙减小的现象<sup>[9]</sup>。深部盐水 层中 CO<sub>2</sub> 在不同温度和压力下使镁橄榄石溶解而 使菱镁矿沉积<sup>[10]</sup>。

#### 2.2 数值模拟

在目前的研究中,还非常缺乏盐水层中 CO<sub>2</sub> 埋存计算的模型和软件<sup>[11,12]</sup>。

但是人们在这些方面还是进行了一些探索。 Pruess 等人<sup>[13]</sup>根据 NaCl, CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O 质量守恒,建 立了 CO<sub>2</sub> 注入盐水层的数学模型。模型中通过热 力学变量转换来实现相变。忽略化学反应和力学效 应。模拟了 CO<sub>2</sub> 注入盐水层和通过裂隙逃逸的问题。结果表明,CO<sub>2</sub> 逃逸速率随时间逐渐增加;压 力响应对空间离散更敏感。Bachu 等人<sup>[14]</sup> 对盐水 层中埋存 CO<sub>2</sub> 进行了数值计算。只考虑 CO<sub>2</sub> 溶于 水这个因素,计算 CO<sub>2</sub> 溶解总量。Pruess 等人<sup>[15]</sup>介 绍了 TOUGH2 中的一个模块,ECO2N,专门用于计 算 CO<sub>2</sub>在盐水层中存储问题。介绍了功能、计算原 理等。Allen 等人<sup>[16]</sup>则重点考察了压力和盐水成分 对 CO<sub>2</sub> 埋存的影响,但是由于在高压和高盐度下的 实验结果有限,无法对数值计算进行验证。

#### 2.3 理论分析

Izgec 等人<sup>[17]</sup>提出了一个数学模型,该模型考虑了超临界和次临界态 CO<sub>2</sub> 的热动力学效应、CO<sub>2</sub>

与其他流体混合物的 PVT 效应、CO<sub>2</sub> 注入地层后的 单相和多相流动效应、CO<sub>2</sub> 与孔隙流体、矿物间的化 学水力学效应、渗流与岩层力学性质耦合效应等等。 结果表明,CO<sub>2</sub> 注入盐水层后既可能增加渗透率,又 可能减小渗透率。结果依赖于孔隙分布、盐水成分、 热动力学条件等。在孔隙流体-岩层-CO<sub>2</sub> 反应体 系中,流体的初始成分起重要的作用。Saripalli 等 人<sup>[18-20]</sup>对 CO<sub>2</sub> 注入问题进行了半解析分析。该文 将注入问题考虑为一个轴对称 Buckley-Leverett 问 题。分析表明,CO<sub>2</sub> 轴对称径向注入时,气泡沿径向 扩大,部分 CO<sub>2</sub> 逐渐溶于水中,且由于浮力逐渐上 浮聚于顶部不渗透层。地层的孔隙、渗透性、CO<sub>2</sub> 溶 解性、注入的压力和速率对 CO<sub>2</sub> 的扩展和极限分布 有重要影响。由于 CO<sub>2</sub> 注入在超临界态,比地层中 的水密度小,黏性小,可能产生黏性指进。

人们在 CO<sub>2</sub> 埋存方面进行了多个地点的现场 实验和商业利用。如世界上第一个商业利用的在 Sleipler 地区的盐水层中的 CO<sub>2</sub> 埋存<sup>[21]</sup>。埋存过程 中利用 3D 地震调查技术对盐水层中的 CO<sub>2</sub> 进行了 监测,观测到了 CO<sub>2</sub> 在地层中的运动过程。Kharaka 等人<sup>[22]</sup>介绍了美国 Frio Formation, Texas 地区利用 盐水层进行 CO<sub>2</sub> 埋存实验的情况。实验表明,CO<sub>2</sub> 注入后,PH 值急剧下降,二烯烃和 Fe 离子增加,但 随着方解石和铁盐的溶解,PH 值再后期会回复到 初期的水平。另外在波兰、中国<sup>[23,24]</sup>等地也进行了 类似的实验。

4 结 语

(1)CO<sub>2</sub>在盐水中的特性如扩散系数、盐水特性、井口布局、地层特性等因素对 CO<sub>2</sub>的埋存有重要的影响。

(2)目前的研究,离有效解决盐水层中 CO<sub>2</sub> 埋存分析和设计的需求还很远。

(3) CO<sub>2</sub> 通过渗流和扩散逃逸。不仅实际工程 开展少,而且室内研究也很缺乏,是的这方面的研究 进展还很有限。

(4)今后的模型建立中除要考虑地层渗流特性,还要考虑井口布置、盖层破坏等因素。

**致 谢** 得到国家重点基础研究发展计划(973) "温室气体提高石油采收率的资源化利用及地下埋 存"(2006CB705801)的资助。

#### 参考文献

- Stefan Bachu. CO<sub>2</sub> storage in geological media; Role, means, status, and barriers to deployment[J]. Progress in Energy and Combustion, 2008, 34; 254 ~ 273.
- $[\,2\,]$  Gale J. ,Geological storage of CO\_2: What do we know, where are the gaps and what more needs to be done? [J]. Energy, 2004, 29: 1329  $\sim$ 1338.
- [3] Ghanbari S., Al-Zaabi Y., Pickup G. E. et al. Simulation of CO<sub>2</sub> storage in saline aquifers[J]. Chemical Eng. Res. Design. 2006, 84(A9); 764~775.
- [4] Diana Koschel, Coxam JY, Rodiel Y. Enthalpy and solubility data of CO<sub>2</sub> in water and NaCl(aq) at conditions of interest for geological sequestration [J]. Fluid Phase Equilibria, 2006, 247: 107 ~120.
- [5] Plug WJ, Bruining J. Capillary pressure for the sand CO<sub>2</sub>-water system under various pressure conditions: Application to CO<sub>2</sub> sequestration[J]. Advances in Water Resources, 2007, 30: 2339 ~ 2353.
- [6] Xu Xiaofeng, Shiyi Chen, Dongxiao Zhang. Convective stability analysis of the long-term storage of carbon dioxide in deep saline aquifers[J]. Advances in Water Resources, 2006, 29: 397 ~ 407.
- [7] Andre L, Audigane P, Arazoual 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) [J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48: 1782 ~ 1797.
- [8] Zerai B, Saylor BZ, Matisoff G. Computer simulation of CO<sub>2</sub> trapped through mineral precipitation in the Rose Run Sandstone, Ohio[J]. Applied Geochemi.,2006,21: 223 ~ 240.
- [9] Rosenbauer RJ, Koksalan T, Palandri JL. 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[J]. Fuel processing Technology, 2005, 86: 1581 ~ 1597.
- [10] Giammar DE, Bruant Jr RG, Peters CA. Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide[J]. Chemical Geology, 2005, 217: 257 ~ 276.
- [11] Ji Yuanhui, Ji Xiaoyan, Feng Xin, et al. Progress in the study on the equilibria of the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl systems[J]. Chin. J. Chem. Eng., 2007, 15(3): 439 ~ 448.
- [12] Pruess K., Carcia J., Kovscek T. et al., Code intercomparison builds confidence in numerical simulation models for geological disposal of CO<sub>2</sub>[J]. Energy, 2004, 29: 1431 ~ 1444.
- [13] Pruess K, Garcia J, Multiphase flow dynamics during CO<sub>2</sub> disposal into saline aquifers[J]. Environmental Geology, 2002, 42: 282 ~295.
- [14] Bachu S, Adams JJ. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change; capacity of deep saline aquifers to sequester CO<sub>2</sub> in solution[J]. Energy conversion and Management, 2003,44: 3151 ~ 3175.
- $\left[\,15\,\right]$  Pruess K , Spycher N.  $ECO_2N_1$  A fluid property module for the

TOUGH2 code for studies of CO<sub>2</sub> storage in saline aquifers [J]. Energy Conversion and Management, 2007.48: 1761 ~ 1767.

- [16] Allen DE, Strazisar BR, Soong Y, et al. Modeling carbon dioxide sequestration in saline aquifers: significance of elevated pressure and salinities[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86: 1569 ~1580.
- [17] Omer Izgec, Birol Demiral Henri Bertin et al. CO<sub>2</sub> injection into saline carbonate aquifer formations II : Comparison of numerical simulations to experiments [J]. Tranp. Porous Med. 2008,73: 57 ~74.
- [18] Saripalli P, Mcgrail P. Semi-analytical approaches to modeling deep well injection of CO<sub>2</sub> for geological sequestration [J]. Energy Conversion and Management, 2002, 43: 185 ~ 198.
- [19] Nordbotten JM, Celia MA, 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[J]. Transp. Porous Media, 2005,58: 339 ~360.

- [20] Bachu S. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media: Criteria and approach for site selection in response to climate change[J]. Energy Conversion and Management, 2000,41: 953~970.
- [21] Torp TA, Gale J. Demonstrating storage of CO<sub>2</sub> in geological reservoirs; the Sleipler and SACS projects [J]. Energy, 2004, 29; 1361~1369.
- [22] Kharaka YK, Cole DR, Thordsen JJ et al. Gas-water-rock interactions in sedimentary basins: CO<sub>2</sub> sequestration in the Frio Formation, Texas, USA. J. Geochemi[J]. Exploration, 2006,89: 183 ~186.
- [23] Tarkowski R, Uliasz-Misiak. Possibility of CO<sub>2</sub> sequestration by storage in geological media of major deep aquifers in Poland[J]. Chemical Eng. Res. Design. 2006, 84(A9); 776~780.
- [24] Meng CK, Williams RH, Celia MA. Opportunities for low-cost CO<sub>2</sub> storage demonstration projects in China[J]. Energy Policy, 2007, **35**: 2368 ~ 2378.