

二氧化碳咸水层封存的研究现状和问题

陈昌照¹ 王万福¹ 陈宏坤¹ 侯岳¹ 王小强²

(1. 中国石油安全环保技术研究院; 2. 中国石油集团工程设计有限责任公司华北分公司)

摘 要 二氧化碳咸水层封存作为目前最具潜力的碳减排技术,已经在国内外开展了一定的研究探索和工程应用,文章结合国际重要的封存工程,介绍和分析了封存机理、潜力评估、场址筛选、环境监测等四方面的研究现状,展示了封存工程中采用的相关技术和取得的成果,并针对本领域亟待解决的问题提出下一步工作建议。

关键词 二氧化碳;地质封存;咸水层

中图分类号: X51

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2013)03-0001-05

0 引 言

温室气体主要包括二氧化碳、甲烷、氧化亚氮(N_2O)、氢氟碳化物(HFCs)、全氟碳化物(PFCs)、六氟化硫(SF_6)等,其中 CO_2 是影响气候变化的主要因素,对温室效应的贡献率为 60%。IPCC(政府间气候变化专门委员会)预测,到 2100 年大气的 CO_2 浓度将达到 $(1.060 \sim 1.905) \times 10^{-3} \text{ mg/Nm}^3$,预计从 1990—2100 年,全球气温将升高 $1.4 \sim 5.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 。如果全球气温上升幅度超过 $1.5 \text{ }^\circ\text{C}$,则全球 20%~30% 的动植物种面临灭绝,如果气温上升 $3.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上,40%~70% 的物种将面临灭绝。据联合国报告,海平面到 2100 年将上升 58 cm,会造成马尔代夫等海洋岛屿国家淹没。此外,全球气候变暖还会导致极端灾害性天气频发、旱灾和沙漠化等重大灾害。

据美国能源部能源信息署统计,中国 2003 年的 CO_2 排放量为 $35.41 \times 10^8 \text{ t}$ 。面对强大的国际压力和严峻的环境问题,中国承诺到 2020 年将单位 GDP 的 CO_2 排放在 2005 年水平上减少 40%~50%,在“十二五”规划中,中国明确了未来五年碳排放强度下降 16%~17% 的减排目标。在此环境下,对于中国石油等大型能源央企,大力发展碳减排技术已成为企业可持续发展的迫切需求。

CCS(CO_2 捕集与封存)技术作为 CO_2 减排的重要手段,减排潜力巨大。 CO_2 在地下构造中的封存称为地质封存,是 CCS 中技术成熟度最高、最具有直接减排效果的技术,现阶段确定的三类主要地质封存储层有:衰竭油气藏(EOR/EGR)、煤层(ECBM)和咸水

层。根据对全球范围内 CO_2 地质封存容量的评估^[1-3],全球范围内深部咸水层的 CO_2 封存容量为 400~10 000 Gt,约为衰竭油气藏封存量的 10 倍,煤层封存量的数百倍,最具封存潜力。

1 全球 CO_2 咸水层封存工程概况

经过多年基础研究和技术开发,并借鉴石油天然气开发、酸性废物地下灌注、核废料填埋等经验,国内外已开展了工业规模 1 Mt/a 或以上的量级的 CO_2 咸水层地质封存项目。如美国、日本、德国、澳大利亚等国开展的一系列 CO_2 咸水层地质封存研究项目和地质封存工程,如表 1 所示。主要的工程集中于欧美地区的大西洋两岸,太平洋地区主要是日本和澳大利亚。这些项目规模相差很大,有大型的商业项目,也有小型的实验性先导项目。各项目的规模、注入速率、总容量及储盖层特征差异均较大。我国神华集团在鄂尔多斯也建设了年注入量为 10 万 t 的咸水层 CO_2 封存项目,于 2011 年 5 月开始正式连续注入,并开展了多方面的研究。

2 CO_2 咸水层封存的研究现状

CO_2 咸水层封存的研究涉及领域较广,包括地质学、水文地质、地球化学、渗流力学、地质力学和环境科学,主要研究的方向包括封存机理、潜力评估、场址筛选、环境监测等。

2.1 封存机理

咸水层在地层中封存时有三种形态:①分子状态

表 1 全球 CO₂ 咸水层封存项目一览

地点	国家	注入 时间/ 年	注入 速度/ (t/d)	封存 规划 总量/ t	地层 时代
Sleipner	挪威	1996	3 000	2 000 万	三叠系
In Salah	阿尔及利亚			1 700 万	
Minami-Nagoaka	日本	2002	40	10 000	第四系 更新世
Frio	美国	2004	177	1 600	三叠系
Snehvit	挪威	2006	2 000		侏罗系
Gorgon	澳大利亚	2009	10 000		侏罗系
Ketzin	德国	2006	100	6 万	三叠系
Otway	澳大利亚	2005	160	1 000 万	石炭系

(地质圈闭封存), CO₂ 被注入储层后, 在浮力作用下, 上升至盖层之下, 并逐渐扩散形成 CO₂ 储层^[4-5], 又可细分为构造封存、地层封存、残余气封存; ②溶解状态(溶解封存), 随时间的推移, CO₂ 逐渐溶解于地层水中, 溶解的速度由 CO₂ 与地层水接触的面积控制。国外模拟研究表明, 在 25 年时间里, 将有约 10%~25% 的 CO₂ 溶解于水中, 而完全溶解需要几千年^[5-6]。溶解后的 CO₂ 以溶解态的方式通过分子扩散、分散和对流进行运移, 极低的地层水运移速率确保了 CO₂ 在地层中的长期(地质时间尺度)封存; ③化合物状态(矿物封存)^[7-8], 注入的 CO₂ 在地层温度、压力下, 与地层矿物发生反应生成化合物, 从而得到封存。模拟研究表明, 大部分的 CO₂ 是以分子状态(自由气)储存在岩石孔隙中, 有可能封存上万年^[9]。

根据 CO₂ 的状态和变化可将咸水层封存机理分为构造封存、残余气封存、溶解封存、矿物封存。在封存的过程中, 各种封存机理的作用贯穿整个过程, 但在不同时间段的封存贡献不同; 不同封存工程因规模、地质条件的差异, 各种机理的体现程度也不相同。

挪威 Sleipner 项目 CO₂ 封存工程的储层在剖面上为一个大型圆顶圈闭, 如图 1 所示。可见 Utsira 砂岩储层上覆有广阔的页岩盖层, 与尖灭的储层构成良好的储盖组合。从天然气生产中分离出的 CO₂ 以近 100 万 t/a 的速率注入 Utsira 咸水层, 三维地震结果显示, 有 1/3 的 CO₂ 在浮力作用下抵达储层的顶部。构造封存机理在此工程阶段起主导作用。

日本长冈 Nagaoka 项目大量实验研究表明, 当

注入工作结束时大量的 CO₂ (接近注入量的 29%) 将溶解到地层水中。用套管孔动态测试器(CHDT)在三个观测井之一取地层流体样品, 测井数据显示 CO₂ 已经发生了较大变化。化学分析结果表明: 注入之前在 2 号监测井 1 118 m 地层的 HCO₃⁻、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺ 浓度分别为 200、400、16、0.14 mg/L; 而注入后相应的离子浓度分别为 2 300、720、29.5、1.27 mg/L, 明显高于原始地层水的各项离子浓度, 溶解封存机理的作用逐渐占据主导。

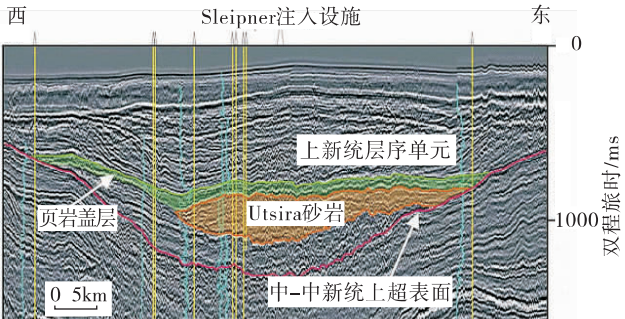


图 1 挪威 Sleipner 项目 CO₂ 封存工程的构造圈闭

2.2 潜力评估

目前, 估算深部咸水层的 CO₂ 封存潜力时, 多采用容积法、容量系数法、快速直观动态法等。根据估算目标的规模和尺度的差异, 所选用的估算方法不同。

2007 年 DOE(美国能源部)和 CSLF(CO₂ 封存领导人论坛)提出两种以容积法为基础的估算方法, 其核心都是以咸水层空隙体积与相关系数的乘积。CSLF 为每种封存机理分别制定了容积法的计算公式, 包括圈闭法、溶解度法、矿物封存法等。DOE 容量法计算公式为:

$$G = Ah_g \Phi_i \rho E \tag{1}$$

式中: G 为 CO₂ 封存量; A 为咸水层面积; h_g 为咸水层厚度; Φ_i 为咸水层孔隙度; ρ 为 CO₂ 在咸水层条件下的密度; E 为 CO₂ 有效封存系数。

盆地或区域规模估算 CO₂ 封存量时, 可分三个等级进行估算, 即理论封存量、有效封存量和实际封存量, 三个级别在数值上呈金字塔型, 被称为金字塔三级封存量估算, 如图 2 所示。式(1)中当 $E=1$ 时, 计算出咸水层的构造空间体积, 结果为 CO₂ 理论封存量; 但由于注入咸水层的 CO₂ 在构造空间所占的体积受 CO₂ 在地层中的波及系数的影响, 所以当 E 等于 CO₂ 的波及系数时, 可计算出 CO₂ 有效封存量; 由于受深部咸水层束缚水饱和度的影响, 实际注入的

CO₂ 的容积要小于有效封存量。

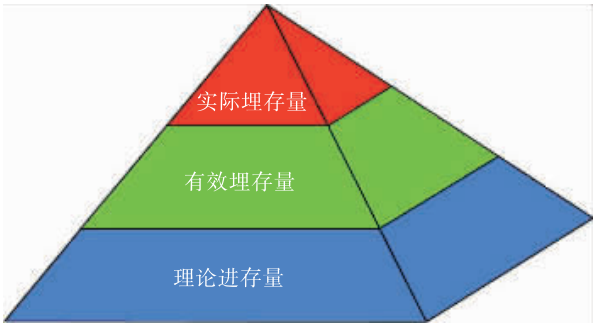


图 2 封存量估算分级金字塔

容量系数法是 CSLF 算法的一种变化形式。计算时认为 CO₂ 在咸水层的封存量是构造封存量、残余封存量、溶解封存量及矿物封存量的总和，其核心是引入容量系数 C，由咸水层空隙体积与 C 的乘积得到封存量，C 的表达式为：

$$C = C^{CO_2} + C^{water} = S_g + S_w X_w^{CO_2} \rho_w / \rho_{CO_2} \quad (2)$$

式中： S_g 为圈闭捕获区内 CO₂ 气体饱和度，对于构造封存可取较大值，溶解封存取值为 0； S_w 为圈闭捕获区内残余水饱和度， $(1-S_g)$ ； $X_w^{CO_2}$ 为 CO₂ 在咸水中的溶解度（质量分数）； ρ_{CO_2} 为地层条件下的 CO₂ 密度（kg/m³）； ρ_w 为地层水密度（kg/m³）。

快速直观动态方法是由麻省理工学院的 Michael Szulczewski 在 2009 年提出的，其相关参数比较容易确定，一部分参数可以通过实验分析得到，一部分参数可以通过测井及地震数据获得，实用性较强，但该算法忽略了矿物和溶解封存量，公式为：

$$C = \left[\frac{2M\Gamma^2(1-S_{wc})}{\Gamma^2 + (2-\Gamma)(1-M+M\Gamma)} \right] \rho_{CO_2} \phi HWL_{total} \quad (3)$$

式中：C 为 CO₂ 封存总量； Γ 为 CO₂ 封存系数；M 为 CO₂ 迁移率；W 为注入井组的长度；H 为咸水层有效厚度； L_{total} 为 CO₂ 波及长度； S_{wc} 为原始含水饱和度。

上述提到的每种方法都有其优点，也有一定局限性。容积法较适合盆地或区域规模计算 CO₂ 潜在封存量，但过于宏观，估算误差相对大；而容量系数法和快速直观动态法既适合盆地规模也适合对单个目标咸水层的 CO₂ 封存量的估算，计算精度比容积法高，但容量法未充分考虑 CO₂ 在地层中的动态变化，快速直观动态法忽略了溶解和矿物封存量。张亮等^[10] 2010 年分别用容量系数法、圈闭法及溶解度法对我国南海西部咸水层 CO₂ 封存量进行了评估和对比，计算结果见表 2。所筛选的 5 个咸水层位于莺歌海盆地中央底辟构造带北部的东方 1-1 气田周围和海南岛附近，分别为 NHW-1、NHW-2、NHW-3、NHW-4、NHW-5 构造。计算结果表明：用容量系数法、圈闭法及溶解度法估算 CO₂ 封存量，圈闭法估算结果最大，溶解度法估算结果最小。

2.3 场址筛选

CO₂ 封存场址筛选目前多采用多尺度目标逼近法，选址程序包括规划选址和工程选址两大阶段^[11]。

规划选址可划分为国家级潜力评价、盆地级潜力评价和目标区级（圈闭）3 个评价阶段。其中前 2 个阶段主要是对沉积盆地及其一级构造单元开展 CO₂ 地质封存潜力评价；第 3 阶段重点是在选择出可供 CO₂ 地质封存圈闭或地区的基础上，对圈闭内各地质时代形成的储、盖层做精细描述和刻画，通过圈闭内物探资料、井筒资料和综合研究资料，采用综合评价方法，对圈闭 CO₂ 地质封存条件进行评价，从而优选出 CO₂ 地质封存目标靶区。

工程选址旨在通过目标靶区确定、综合地质调查、钻探及灌注实验和选定场地多因子排序综合评价，最终筛选出良好的工程场址。工程选址内容包括：CO₂ 地质储存目标靶区（圈闭或地区）确定、综合地质调查（资料搜集、遥感调查、现场实地综合地质调查、地球物理勘查）、钻探及灌注实验（钻探、样品采集

表 2 CO₂ 封存潜力估算结果

咸水层	容量系数法(预计工程期限内 CO ₂ 埋存总量为 64 106 t)							圈闭法	溶解度法	备注
	a	b	c	C _{eff} / %	M _{CO₂} / 10 ⁶ t	u / %	H / %	M _{CO₂} / 10 ⁶ t	M _{CO₂} / 10 ⁶ t	
NHW-1	0.20	0.15	0.65	34.33	329.55	1.94	0.67	783.54	85.09	单斜+小型背斜
NHW-2	0.40	0.11	0.49	46.58	165.71	3.86	1.80	291.32	33.66	构造+岩性圈闭
NHW-3	0.10	0.17	0.73	28.24	7 721.33	0.08	0.02	22 130.69	2 425.58	单斜岩性圈闭
NHW-4	0.08	0.17	0.75	27.30	292.28	2.19	0.60	875.73	95.20	单斜岩性圈闭
NHW-5	0.05	0.18	0.77	24.43	497.20	1.29	0.31	1 659.19	153.78	单斜岩性圈闭

与测试、灌注实验、数值模拟)和选定场地综合评价。

中澳 CO₂ 地质封存(CAGS)项目于 2012 年 4 月结题,初步建立了 CO₂ 咸水层封存的选址指标体系,考虑了包括安全、经济、地面影响、环保等方面的 51 项评价指标,并结合 GIS 技术和多因子排序的层次分析法,建立了好、中、差指标分级。

在对盆地区域、地质、构造、地震、地热等资料系统分析的基础上,利用制定的指标体系,选择乌拉特(Ⅰ区)、托克托(Ⅱ区)和布连(Ⅲ区)开展深部咸水层 CO₂ 地质封存选址研究,经综合评价,托克托工作区(Ⅱ区)最好,布连工作区(Ⅲ区)次之,乌拉特工作区(Ⅰ区)最差。

2.4 环境监测

环境监测是识别 CO₂ 地质封存是否发生泄漏的主要手段之一。CO₂ 地质封存监测的环境要素主要包

括地下水、土壤、大气、生态系统和人群等,可分为封存场地的环境背景值监测、灌注运营监测和封场后长期监测三大阶段。环境背景值监测在灌注前开展,主要通过监测和采样获取灌注场地水质、大气 CO₂ 浓度、土壤 CO₂ 通量等用于环境影响和环境风险评价的背景值,并以此作为判断 CO₂ 是否发生泄漏的原始对照值。灌注运营监测和封场后长期监测主要是监测灌注场地水质、大气 CO₂ 浓度、土壤 CO₂ 通量、生态系统、地面变形、诱发地震等,确保 CO₂ 地质封存长期、有效、安全。

CO₂ 封存环境监测技术按空间位置分为空中监测、地表监测和地下监测,如表 3 所示。监测技术在实际工程中的应用,还需要考虑更多的实际因素,如对于较少量的 CO₂ 封存监测,须考虑采用遥感技术的效果,或采用 4D 地震技术的投入产出比等问题。

表 3 CO₂ 地质封存环境监测技术一览

空间位置	监测技术	评价参数	评价能力
空中	非分散红外线大气分析技术	大气 CO ₂ 浓度、CO ₂ 同位素分析	监测 CO ₂ 浓度;识别 CO ₂ 来源
	涡度协方差技术	CO ₂ 通量	与风速结合,定位和量化 CO ₂ 泄漏量
	机载红外激光气体分析技术	大气 CO ₂ 浓度	监测 CO ₂ 浓度
	遥感红外线成像技术	地表超谱成像	监测 CO ₂ 对植物健康状态的影响;监测微小和隐藏的裂缝
	合成孔径雷达差分干涉测量(D-InSAR)技术	复雷达图像相位差信息	监测 CO ₂ 灌注引起的地面升降
地面	土壤空气累计室技术	土壤呼吸速率、CO ₂ 同位素分析	监测、定位和量化 CO ₂ 泄漏量;识别泄漏源
	地表水分析技术	矿化度、电导率、pH 值、CO ₃ ²⁻ 、HCO ₃ ⁻ 、重金属元素	检测 CO ₂ 向地表的泄漏情况;了解 CO ₂ 溶解和矿物封存机理
	超声波检测技术	声波	检测灌注井和监测井密封情况
	井口压力	压力	核实 CO ₂ 状态信息;核实 CO ₂ 注入量
	非人工源微地震监测技术	地震位置、等级和震源特点	识别 CO ₂ 潜在运移通道;掌握 CO ₂ 深部运移和分布状况
	水准测量技术	地面升降	监测 CO ₂ 储存诱发的地面升降;掌握 CO ₂ 深部运移和分布状况
地下	地下地层压力	地层压力、地下含水层压力	控制注入压力和速率;确定从储集层渗漏情况
	测井或者录井技术	井筒环空压力、咸度、声波、CO ₂ 饱和度	确定井的完整性;监测 CO ₂ 进入浅水含水层情况;校正三维地震速度参数
	时移偏移三维地震成像或垂直地震剖面井震标定技术	P 波和 S 波传播速度、反射层和地震振幅衰减	了解地层特征;监测 CO ₂ 深部运移状况;发现微裂缝等潜在逃逸通道

3 结束语

CO₂咸水层封存目前仍存在很多亟待解决的问题。在机理研究方面,理论体系尚不完备。对于咸水层封存这种复杂的多场耦合过程,现有理论模型有不少断链甚至空白,比如力学-化学过程的相互作用、CO₂物理作用(如脱水干缩、吸附膨胀等)对岩石密封性、渗透性、力学特性的影响等。建议进一步深入研究 CO₂-咸水-岩石的多相物理化学过程,从而更好地指导模拟预测等工作,制定和调整工程方案,为长期安全的 CO₂封存打下牢固基础。

环境影响监测是封存中十分重要的环节,但目前对工程中监测技术应用的研究依然处于起步阶段,还未建立完整的监测指标体系,无法很好地指导监测方案的制定。建议在充分借鉴气藏开采经验和系统掌握各种技术的基础上,针对封存各工程环节的重点监测对象,建立完善的监测指标体系。

目前国内有关封存研究的实测数据较少,对长期封存过程的认识,大多来源于石油天然气开发领域的软件数值模拟。研究方法多是把短期的观察现象,通过计算机模拟进行时间过程的拉长,降低了预测的可信度。建议可通过建设研究性质的咸水层封存现场试验工程,开展万吨级规模的封存实际场地研究。同时,通过自然类生物(如天然 CO₂气藏中的片钠铝石)的研究,也能很好的解决历史拟合数据缺乏的问题。

参考文献

- [1] 谷丽冰,李治平,侯秀林. 二氧化碳地质埋存研究进展[J]. 地质科技情报, 2008, 27(4): 80-84.
- [2] Bachu S, Gunter W D. Perkins of Carbon Dioxide: Hydro-dynamic and Mineral Trapping Proof on Concept[M]. Alberta, Canada: Ltd. sherwood Park, Geosciences Publishing, 1996.

- [3] Bachu S. Sequestration of CO₂ in Geological Media in Response to Climate Change: Road Map for Site Selection Using the Transform of the Geological Space into the CO₂ Phase Space[J]. Energy Conversion and Management, 2002, 43(1): 87-102.
- [4] Ennis King J, Paterson L. Reservoir Engineering Issues in the Geological Disposal of Carbon Dioxide[C]. Anon. Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, CSIRO. Collingwood, Australia: [s. n.], 2001: 507-510.
- [5] Lindeberg E, Bergamo P, Moen A. The long Term Fate of CO₂ Injected into an Aquifer[C]. Anon. Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Oxford, UK: Elsevier, 2003: 489-494.
- [6] Johnson J W, Nitao J J. Reactive Transport Modeling of Geologic CO₂ Sequestration at Sleipner Anon[C]. Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Oxford, UK: Elsevier, 2003: 327-332.
- [7] Gherardi F, Xu Tianfu, Pruess K. Numerical Modeling of Self-limiting and Self-enhancing Caprock Alteration Induced by CO₂ Storage in a Depleted Gas Reservoir[J]. Chemical Geology, 2007, 244 (30): 103-129.
- [8] Pruess K, Spycher N. ECO2N: A Fluid Property Module for the TOUGH 2 Code for Studies of CO₂ Storage in Saline Aquifers[J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48: 1761-1767.
- [9] Gale J. Geological Storage of CO₂: What Do We Know, Where Are the Gaps and What More Needs to be Done [J]. Energy, 2004(29): 1329-1338.
- [10] 张亮,任韶然,王瑞和,等. 南海西部盐水层 CO₂ 埋存潜力评估[J]. 岩土力学, 2010, 31(4): 1238-1242.
- [11] 郭建强,张森琦,刁玉杰,等. 深部咸水层 CO₂ 地质储存工程场地选址技术方法[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2011, 41(4): 1084-1091.

(收稿日期 2012-10-08)

(编辑 张爽)

广告索引

久吾高科-油田回注水净化技术

GE 石化和化工解决方案

诺维信生物公司

杰瑞能源服务有限公司

封 二

后 插 一

封 三

封 底