

CO₂ 气体非常规储存方法^{*}

樊建明¹ 郭平² 杜建芬² 孙良田² 李臻³

(1. 中国石油长庆油田公司 2. “油气藏地质及开发工程”国家重点实验室·西南石油大学
3. 中国石油西南油气田公司天然气经济研究所)

樊建明等. CO₂ 气体非常规储存方法. 天然气工业, 2008, 28(8): 105-107.

摘要 随着《京都议定书》的实施, 如何经济有效地控制 CO₂ 的排放量, 减缓温室效应对我国已显得越来越迫切。非常规储存是将排放到大气中的 CO₂, 通过采集回注到地下煤气层、废油气储层或深海盐水储层中储存的方法, 主要有 CO₂ 水合物法、煤层气置换法、CO₂ 驱替甲烷水合物、注 CO₂ 提高原油或凝析油的采收率、深海盐水储层储存法等。从储存的机理方面介绍了各种非常规储存 CO₂ 的方法, 并从技术和经济的角度对各种方法进行了评价。指出对于具有相同烃类孔隙体积的油气藏来说, 由于气体更容易压缩, 地质构造封闭性好, 气藏、凝析气藏在储存 CO₂ 方面具有更大的优势。

关键词 CO₂ 非常规储存 机理 评价

一、非常规储存 CO₂ 的方法

1. 深海盐水储层储存

深海盐水储层储存是将超临界状态的 CO₂ 在高压下埋存到具有很好圈闭构造的深海盐水储层中, 这种方法最好是利用废弃的油气藏, 要求构造垂向的渗透率比较低, 在停止埋存后, 浮力推动 CO₂ 向上运动直至储层的盖层, 成功的关键是盖层是否完好。但事实上很难确定这种盖层是否完好(需要长期的检测, 代价很大)。为了避免这种情况, 目前主要用数值模拟的方法来研究下面何种方式在储存 CO₂ 中起主导作用, 如何实现这 3 种方式的优化组合, 以大量地储存 CO₂^[1-2]。

(1) 岩石中的孔隙吸附 CO₂, CO₂ 以残余气的形式存在。

(2) 溶于盐水中的部分 CO₂ 与盐水形成一种比较稳定的共存状态——卤水。

(3) 溶解于盐水中的 CO₂ 部分发生地球化学反应, 作为一种矿物沉积下来。

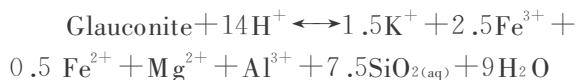
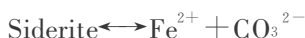
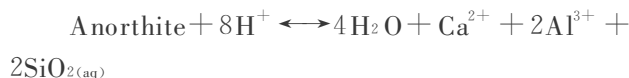
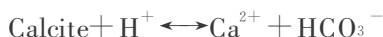
Jonathan Ennis-King 等^[3] 提出对流混合机理, 他们认为 CO₂ 在盐水层中的溶解是基于密度差而引起的对流混合, 而不是单纯的扩散。并给出了对流

混合的基本方程:

$$\mu K^{-1} v = -\nabla p + \rho \Delta g \quad (1)$$

$$\varphi \frac{\partial C}{\partial t} + v \nabla C = \varphi D \nabla^2 C \quad (2)$$

Kumar 等^[1] 给出了 CO₂ 在盐水储层中可能发生的地球化学反应:



上述化学反应式中, Calcite 为方解石; Anorthite 为钙长石; Kaolinite 为高岭石; Siderite 为菱铁矿; Glauconite 为海绿石。

2. CO₂ 驱替甲烷水合物的方法

1994 年 Ohgaki 等^[4] 首次提出用 CO₂ 来置换气体水合物中的 CH₄。1996 年 Ohgaki 等^[5] 作了 CH₄-CO₂ 混合水合物的相平衡研究。他们的想法是注入 CO₂ 到 CH₄ 水合物中, CO₂ 与甲烷水合物达到三相平衡。由于在 I 型水合物中 CO₂ 和 CH₄ 化

^{*} 本文受到国家重点基础研究发展计划(973 计划)“温室气体提高石油采收率的资源化利用及地下埋存”(编号: 2006CB705800)的资助。

作者简介 樊建明, 1976 年生, 博士, 现从事油气田开发及流体相态研究工作。地址: (610500) 陕西省西安市长庆油田公司勘探开发研究院石油开发三室。电话: 15991905883。E-mail: fjmtiger@163.com

学亲和力的差异,整个体系平衡时甲烷在水合物中的摩尔组分将减少到 0.48,在气相中将上升到 0.7;1998 年 Nakano 等^[6]提出用 CO₂ 来置换乙烷水合物;2001 年 Smith 等^[7]评析了多孔介质中 CH₄ 水合物转化为 CO₂ 水合物热力学上的可行性;2004 年 Mcgrail 等^[8]描述了 CO₂ 扩散到甲烷水合物中的质量传递速率。他们的研究表明,CO₂ 传递到甲烷水合物的计算速率比较慢,并提出采用 CO₂—水微乳液一起注入到水合物藏中,来提高甲烷水合物的开采。目前关于 CO₂ 驱替甲烷水合物的研究国外开展得较少,而且很少考虑水合物在地层中对环境的影响,得到的数据也有限。

3. 用 CO₂ 来置换煤层气中的 CH₄

煤对 CO₂ 的吸附能力大于 CH₄,在保持煤层压力的同时注入 CO₂,CO₂ 将置换 CH₄。戴尔夫特理工大学的试验表明^[9]:在优化的温度与压力条件下,每个吸附的 CH₄ 分子可以被至少 2 个 CO₂ 分子所置换。因此,在保持煤层压力的同时,通过注入 CO₂,可以把煤层中多余的 CH₄ 驱替出来,但相关工业化应用的报道很少。

4. CO₂ 驱提高原油采收率

目前全世界正在生产的注气采油项目共有 138 个,其中注 CO₂ 采油项目有 94 个,占 68%;注天然气采油项目 35 个,占 25%;注氮气采油项目 5 个,酸气 4 个,绝大部分均取得很好效果。2006~2007 年全世界计划执行 EOR(提高采收率技术)项目:CO₂ 混相驱 15 个,非混相驱 1 个,蒸气驱 7 个,聚合物驱 2 个,火烧油层 2 个,表面活性剂—聚合物驱 2 个,说明 CO₂ 在提高采收率中的重要地位。

5. CO₂ 水合物法

CO₂ 以水合物的形式储存。为减少 CO₂ 引起的温室效应,有日本学者建议采用水合物处置法。即把液态 CO₂ 移至深海让它和海水形成水合物而得以固定。Shindo 等对液态 CO₂ 形成水合物的过程描述为^[10]:

(1)水溶于水—液态 CO₂ 界面处的 CO₂ 相中。

(2)水由界面扩散至 CO₂ 相主体并和 CO₂ 反应形成水合物。

(3)水合物膜抑制水在 CO₂ 相主体中的进一步溶解和扩散。基于此,并假定水合物生成速率与水浓度的 α 次方成正比,提出了相应的动力学模型。用此模型很好地解释了文献所报道的 CO₂ 水合物生成过程的某些异常现象。

由此获得一些结论:①如 3 000 m 深海处的

水—液态 CO₂ 界面迅速形成 CO₂ 水合物薄层,此薄层将有效地抑制 CO₂ 在海水中的扩散从而控制海水 pH 值的变化;②液态 CO₂ 对海洋生态的影响将因此薄层的隔离和覆盖作用而显著地减少。将促进 CO₂ 深海储存工作的开展。

二、不同方法评析

从对国外相关技术的调研来看,CO₂ 水合物法、CO₂ 驱替 CH₄ 水合物中甲烷的方法、煤层气中用 CO₂ 来置换 CH₄、深海盐水储层储存法,无论从技术上和经济上来说都不太适合作为现阶段进行 CO₂ 非常规储存的主要方法。

从经济和技术成熟的程度来看,国外利用 CO₂ 驱提高低渗透油气藏采收率的工业化应用已经比较普遍;国内目前 CO₂ 驱提高原油、凝析油采收率的相关工业应用较少,但是这几年注气提高采收率已经成为一个热点,室内的注气评价实验已开展得相当成熟,以李士伦教授为代表的西南石油大学油气藏工程实验室在这方面已开展了大量的工作。

随着低渗透及超低渗透油田的不断发现,仅依靠传统的注水开采提高采收率已经变得越来越难,再加上各个国家对温室气体排放的重视,给 CO₂ 驱提高采收率技术提供了发展机遇。但对于具有相同烃类孔隙体积的油气藏来说,由于气体更容易压缩,地质构造封闭性好,气藏、凝析气藏在储存 CO₂ 方面具有更大的优势。

三、气藏 CO₂ 储存能力的估算

1. 物质平衡法估算相似气藏 CO₂ 的储存能力

定容封闭气藏一般的物质平衡方程为:

$$G(B_g - B_{gi}) = G_p B_g \quad (3)$$

$$B_g = \frac{V_{res}}{V_{surf}} = \frac{(Z_{res} nRT_{res}/p_{res})}{(Z_{surf} nRT_{surf}/p_{surf})} \quad (4)$$

式(4)代入式(3),则:

$$\frac{p}{Z} = - \left(\frac{p_i}{Z} \frac{1}{G} \right) G_p + \frac{p_i}{Z_i} \quad (5)$$

类推烃类气藏,则有:

$$\frac{p}{Z_{hc}} = - \left(\frac{p_i}{Z_{hc i}} \frac{1}{G} \right) G_p + \frac{p_i}{Z_{hc i}} \quad (6)$$

对于相似条件的 CO₂ 气藏也有:

$$\frac{p}{Z_{CO_2}} = - \left(\frac{p_i}{Z_{CO_2 i}} \frac{1}{G} \right) G_p + \frac{p_i}{Z_{CO_2 i}} \quad (7)$$

由于 Z_{CO₂} 比 Z_{hc} 小,因此 CO₂ 的 p—Z 关系曲线上 y 轴和 x 轴上的截距比烃类气的截距大。

对于具有相同的地层压力、温度、定容封闭的相

似气藏,式(6)和式(7)的差异就在于其偏差系数(Z)不同,在从纯烃类气藏向纯 CO_2 气藏的转变过程中,正是由于组分的变化造成偏差系数的改变,组成对于其影响具有一致性,因此 CO_2 的 $\frac{p}{Z}-G_p$ 关系曲线应与烃类气的 $\frac{p}{Z}-G_p$ 关系曲线平行。如图 1^[11] 所示。

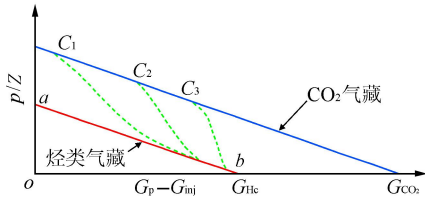


图 1 注 CO_2 时 $\frac{p}{Z}-G_p$ 的关系曲线图

因此可以根据已开发气藏的 $\frac{p}{Z}-G_p$ 关系简单估算,在达到相同的原始地层压力时,可以储存 CO_2 的最大量 $\frac{p_i}{Z_{\text{CO}_2 i}}$ 。

2. 注采同时进行过程中气藏 $\frac{p}{Z}-G_p$ ^[11] 的关系

$$\frac{p}{Z} = - \left(\frac{p_i}{Z} \frac{1}{G} \right) (G_p - G_{inj}) + \frac{p_i}{Z} \quad (8)$$

$$G(B_g - B_{g i})_{res \text{ hc}/\text{CO}_2} = G_p B_{g \text{ prd } \text{ hc}/\text{CO}_2} - G_{inj} B_{g \text{ CO}_2} \quad (9)$$

$$\frac{p}{Z_{res \text{ hc}/\text{CO}_2}} = - \left(\frac{p_i}{Z_{res \text{ hc}/\text{CO}_2} G_{\text{CO}_2}} \right) \left(G_p \frac{Z_{\text{prd } \text{ hc}/\text{CO}_2}}{Z_{res \text{ hc}/\text{CO}_2}} - G_{inj} \frac{Z_{inj \text{ CO}_2}}{Z_{res \text{ hc}/\text{CO}_2}} \right) + \frac{p_i}{Z_{res \text{ hc}/\text{CO}_2}} \quad (10)$$

从气藏的废弃点开始注入 CO_2 的过程中,储层压力不断上升,在储层的烃类气与 CO_2 的相互作用过程中, $\frac{p}{Z}$ 与 $(G_p - G_{inj})$ 之间的关系如图 1 中曲线 C_1 、 C_2 、 C_3 所示,曲线的变化情况,取决于烃类气与 CO_2 对流扩散的程度。

符 号 说 明

μ 为流体的黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; K 为绝对渗透率, μm^2 ; v 为达西渗流速度, m/s ; p 为流体的压力, MPa ; ρ 为流体的密度, kg/m^3 ; g 为重力加速度, m/s^2 ; φ 为孔隙度; Z 为流体的偏差系数; C 为溶解 CO_2 的盐水浓度, kg/m^3 ; t 为时间, s ; D 为有效的扩散系数, m^2/s ; p/Z 为视地层压力, MPa ; G 为原始地层条件下的地质储量, m^3 ; G_p 为累积产量, m^3 ; B 为流体的体积系数; n 为物质的量, mol ; R 为气体平衡常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为温度, K 。

下标: i 表示原始储层条件下; g 表示气体; inj 表示注入;

hc 表示烃类气; res 表示储层条件; $surf$ 表示地面条件; $res \text{ hc}/\text{CO}_2$ 表示储层情况下混合气; $prd \text{ hc}/\text{CO}_2$ 表示井口条件下混合气。

参 考 文 献

- [1] KUMAR A, NOH M, PORE G A, et al. Reservoir simulation of CO_2 storage in deep saline aquifers [C]. Tulsa, Oklahoma; SPE, 2004; 336-348.
- [2] TRISTAN P WELLMAN, RRID B GRIGG, BRIAN J MCPHERSON, et al. Evaluation of CO_2 -brine-reservoir rock interaction with laboratory flow tests and reactive transport modeling [C]. Houston, Texas; SPE, 2003; 1-9.
- [3] JONATHAN ENNIS-KING, PATERSON. Role of convective mixing in the long-term storage of carbon dioxide in deep saline formation [C]. Denver, Colorado; SPE, 2003; 349-356.
- [4] OHGAKI K, SHINYA NAKANO, TAKUYA MATSUBARA, et al. Decomposition of CO_2 , CH_4 and CO_2 - CH_4 mixed gas hydrates [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1997, 30(2); 310-314.
- [5] OHGAKI K, TAKANO K, SANGAWA H, et al. Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates-phase equilibria for CO_2 - CH_4 mixed hydrate system [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1996, 29(3); 478-483.
- [6] NAKANO S, YAMAMOTO K, OHGAKI K. Natural gas exploitation by carbon dioxide from gas hydrate fields-high-pressure phase equilibrium for an ethane hydrate system [C]. Proc Instn Mech Engrs, 1998; 159-163.
- [7] SMITH D H, SESHADRI K, WILDER J W. Assessing the thermodynamic feasibility of the conversion of methane hydrate into carbon dioxide hydrate in porous media [C]// First National Conference on Carbon Sequestration. [S.l.]: National Energy Technology Laboratory, 2001.
- [8] MCGRAIL B P, ZHU T, HUNTER R B, et al. A New method for enhanced production of gas hydrate with CO_2 [C]// In Proceedings of the AAPG Hedberg Conference Held in Vancouver. Canada; AAPG, 2004; 12-16.
- [9] SCHREURS H C E. 荷兰煤层气开发应用 CO_2 注入技术的可行性—潜力与经济性评价 [C]// 2002 年第二届国际煤层气论坛论文集. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2002; 79-87.
- [10] 裘俊红, 郭天民. 水合物生成和分解动力学研究现状 [J]. 化工学报, 1995, 46(6); 741-756.
- [11] AKANNI S, LAWAL, SCOTT M FRAILEY, et al. Material balance reservoir model for CO_2 sequestration in depleted gas reservoirs [C]. Houston, Texas; SPE, 2004; 1-4.

(修改回稿日期 2008-03-10 编辑 罗冬梅)