

doi: 10.12363/issn.1001-1986.24.09.0579

咸水层中液态与超临界 CO₂ 运移特征和封存方式

彭玺伊^{1,2}, 王延永^{1,2,3}, 李 嵩^{1,2}, 王晓光^{1,2,3}, 崔国栋⁴, 何勇明^{1,2}

(1. 成都理工大学 能源学院, 四川 成都 610059, 2. 油气藏地质及开发工程全国重点实验室 (成都理工大学), 四川 成都 610059, 3. 天府永兴实验室, 四川 成都 610213, 4. 中国地质大学(武汉) 工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 【目的】CO₂ 咸水层封存是实现大规模温室气体减排的关键技术。对离岸浅部咸水层, 海洋低温环境与上覆海水压力作用使其温度和压力条件相较于相同埋深陆上咸水层差异明显, 地层内 CO₂ 可能以液态形式存在。与超临界态相比, 液态 CO₂ 的密度、黏度及其在地层水中的溶解度更高, 影响其运移和封存过程。现有研究以超临界 CO₂ 为主, 液态 CO₂ 在咸水层中的运移和封存规律缺乏深入认识。【方法】考虑液态与超临界态 CO₂ 特征, 构建了浮力与毛管力作用下 CO₂ 运移与封存的数学模型。基于高精度两相渗流数值模拟, 对比了注气结束后液态与超临界态 CO₂ 在咸水层中的运移特征和封存方式变化规律。【结果和结论】结果表明: 与超临界态相比, 浮力主导下液态 CO₂ 垂向运移速率降低, 波及体积减小。25 a 后不同封存方式下液态 CO₂ 的封存量要明显低于超临界态, 咸水层的封存容量更难被充分利用。局部毛管力封存占比 55%, 残余气封存约为 40%, 溶解气封存占比 5%, 相态对不同封存方式贡献的影响较小。地温梯度的增大有利于强化液态 CO₂ 的垂向运移, 增加其波及体积, 提高不同封存方式封存量及咸水层封存容量的利用效率。相同埋深条件下, 超临界 CO₂ 在陆上与离岸咸水层中运移特征和封存量呈现明显差异。离岸咸水层中超临界 CO₂ 的垂向运移被抑制, 降低了局部毛管力和残余气作用下 CO₂ 封存量, 不利于咸水层封存容量的有效利用。研究成果可为陆上和离岸咸水层 CO₂ 高效封存提供一定指导。

关键词: 咸水层; CO₂ 地质封存; 相态; 浮力; 毛管力; 封存方式

中图分类号: TE357

文献标志码: A

Transport and trapping characteristics of liquid and supercritical CO₂ in saline aquifers

Peng Xiyi^{1,2}, Wang Yanyong^{1,2,3}, Li Song^{1,2}, Wang Xiaoguang^{1,2,3}, Cui Guodong⁴, He Yongming^{1,2}

(1. College of Energy, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 3. Tianfu Yongxing Laboratory, Chengdu 610213, China; 4. Faculty of Engineering, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

Abstract: [Objective] CO₂ sequestration in saline aquifers is a critical technology for achieving large-scale reductions in greenhouse gas emissions. In offshore shallow saline aquifers, the low-temperature marine environment and the pressure from overlying seawater create temperature and pressure conditions that differ significantly from those in onshore aquifers at equivalent burial depths. These conditions can allow CO₂ to exist in a liquid state. Compared to supercritical CO₂, liquid CO₂ has a higher density, viscosity, and solubility in formation brine, which influences its migration and sequestration behavior. While existing studies have primarily focused on supercritical CO₂, there remains a gap in understanding the migration and sequestration processes of liquid CO₂ in saline aquifers. [Methods] Considering the distinct characteristics of liquid and supercritical CO₂, a mathematical model is developed to analyze CO₂ migration and sequestration under the influence of buoyancy and capillary forces. Using high-resolution two-phase flow numerical simulations, this study compares the migration behavior and changes in sequestration forms of liquid and supercritical CO₂ in saline aquifers following the completion of gas injection. [Results and Conclusions] The results indicate that, compared to

收稿日期: 2024-10-16; 接收日期: 2025-01-08

基金项目: 四川省科技计划资助项目(2022YFSY0008); 国家自然科学基金项目(52404021)

第一作者: 彭玺伊, 1994 年生, 女, 四川安岳人, 博士研究生。E-mail: upc_pxy@163.com

通信作者: 王延永, 1991 年生, 男, 山东沾化人, 博士, 研究员。E-mail: wangyanyong@cdut.edu.cn

©Editorial Office of Coal Geology & Exploration. OA under CC BY-NC-ND

supercritical CO₂, the vertical migration rate of liquid CO₂ under buoyancy-dominated conditions is lower, resulting in a smaller swept volume. After 25 a, the total amount of liquid CO₂ sequestered across various trapping forms is significantly less than that of supercritical CO₂, making it more challenging to fully utilize the storage capacity of the saline aquifer. Local capillary trapping accounts for 55% of the total, residual trapping for about 40%, and dissolution trapping for 5%, with the impact of phase state on the contribution of different trapping forms being relatively minor. An increase in geothermal gradient enhances the vertical migration of liquid CO₂, increases its swept volume, and raises the sequestration quantity across different trapping forms, thereby improving the utilization of the saline aquifer's storage capacity. Under the same burial depth, the migration characteristics and sequestration quantity of supercritical CO₂ differ significantly between onshore and offshore saline aquifers. In offshore saline aquifers, the vertical migration of supercritical CO₂ is inhibited, reducing sequestration quantities under local capillary and residual trapping, which hampers the effective utilization of the aquifer's storage capacity. These findings provide valuable guidance for efficient CO₂ sequestration in both onshore and offshore saline aquifers.

Keywords: saline aquifer; CO₂ geological storage; phase behavior; buoyancy force; capillary force; trapping form

CO₂地质封存作为一项大规模温室气体减排技术,是实现碳达峰碳中和(“双碳”)战略目标的重要手段^[1-2]。研究表明,我国深部咸水层的 CO₂封存容量达 0.16~2.42 万亿吨^[3],封存潜力巨大。目前已陆续在鄂尔多斯盆地、珠江口盆地开展了咸水层 CO₂地质封存工程^[4-5],验证了该技术的可行性和应用前景。随着 CO₂捕集利用与封存(CCUS)项目的规模化和集群化发展^[6],进一步厘清咸水层 CO₂封存过程中羽流演化规律和封存方式演变特征,对高效安全封存具有重要意义。

咸水层 CO₂封存一般通过水平井或大斜度井实施,以提高注气速率。在注气结束后,CO₂受浮力作用向咸水层上部运移,浮力与毛管力控制着 CO₂的运移路径,影响其封存方式^[7-9]。对离岸浅部咸水层,在其相对低温、高压条件下,CO₂处于液态,密度、黏度与超临界态存在明显差别,影响 CO₂运移速率和封存方式。现有咸水层 CO₂封存的研究以超临界态为主^[10-11]。S. T. Ide 等^[12]探究了重力和黏滞力对 CO₂封存的影响,通过重力数(重力与黏滞力之比)表示重力与黏滞力的相对大小,发现高重力数不利于 CO₂封存。S. L. Bryant 等^[13]研究了超临界 CO₂在毛管力与浮力共同作用下的运移特征,发现 CO₂羽流前缘的不稳定性主要受咸水层非均质性影响,毛管力会促进 CO₂横向运移。G. Wen 等^[14]探究了层状咸水层非均质对超临界 CO₂羽流的影响,利用高渗层和低渗层的渗透率比值量化层间差异,发现当层间渗透率差异较小时(比值介于 1~5),CO₂运移主要受浮力控制,随着层间渗透率差异增大(5~50),羽流范围逐渐减小,在极端非均质下(>50),CO₂羽流范围最小,几乎无法进入低渗层。K. J. Khudaida 等^[15]对比了均质和非均质咸水层中超临界 CO₂的封存效率及不同封存方式的效果,发现非均质性可以强化残余捕获机理,均质储层则会促进 CO₂的溶解。V. Vilarrasa 等^[16]模拟了深部咸水层液态 CO₂注入过程,发现相较于超临界态,液态 CO₂具有更高的能量效率,且超临界 CO₂运移主要受浮力影响,液态

CO₂运移主要受黏滞力影响,注入井附近液态 CO₂前缘明显滞后于超临界 CO₂。

液态 CO₂运移特征与超临界态存在明显差异,影响其封存容量利用效率和封存方式,进而影响封存安全。目前,对液态 CO₂运移规律和封存方式的认知尚不深入。为此,笔者构建了浮力与毛管力协同作用下 CO₂运移与封存的数学模型,结合地质统计建模和高精度两相渗流数值模拟,对比液态与超临界 CO₂在咸水层中运移与封存特征,明确液态 CO₂羽流演化特征,量化不同封存方式贡献的演变规律。

1 建模原理与方法

1.1 CO₂-地层水两相渗流控制方程

在注气阶段结束之后,CO₂在浮力作用下向咸水层上部运移,此时,CO₂运移路径受黏滞力、毛管力和浮力共同影响。根据质量守恒定律,在不考虑源汇项条件下,渗流场的控制方程为:

$$\frac{\partial(\rho_i \phi S_i)}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_i \mathbf{u}_i = 0 \quad (1)$$

CO₂与地层水在咸水层中的运移速度满足达西定律:

$$\mathbf{u}_i = -\frac{Kk_{ri}}{\mu_i}(\nabla p_i - \rho_i \mathbf{g}) \quad (2)$$

同时,咸水层孔隙内 CO₂和地层水的饱和度满足:

$$\sum_i S_i = 1 \quad (3)$$

在浮力主导下,CO₂运移受毛管力的影响显著^[7-8]。考虑毛管力作用时,CO₂和地层水的流体压力满足:

$$p_c = p_g - p_w \quad (4)$$

咸水层非均质性使毛细管入口压力呈现空间非均质特征,会显著改变 CO₂运移路径。考虑毛细管入口

压力非均质性的影响, 基于 Leverett J 函数, 利用孔隙率与渗透率对不同网格的毛管力曲线进行缩放。缩放时不考虑孔隙表面润湿性、CO₂-地层水界面张力的空间差异, 得到每个网格的毛管力曲线, 如下式:

$$p_{c2}(S_w) = p_{c1}(S_w) \sqrt{\frac{K_1 \phi_2}{K_2 \phi_1}} \quad (5)$$

CO₂的残余气封存通过 Land 模型^[17]进行计算, 考虑润湿性导致的相渗滞后效应, CO₂最大残余饱和度设为 0.286。

1.2 流体状态方程

状态方程, 如立方型状态方程, 或者微扰链-统计缔合流体理论状态方程, 可用来精确预测流体的热力学性质及计算相平衡^[18-19,21-22]。考虑矿化度、温度和压力的影响, CO₂在地层水中的溶解度、CO₂与地层水的密度通过 Peng-Robinson 状态方程^[19-20]进行计算, 并结合不同温度和压力条件下的实验数据拟合状态方程参数^[20], 使其能够精确表征液态和超临界态 CO₂的物性。

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (6)$$

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{p_c} \quad (7)$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{p_c} \quad (8)$$

$$\alpha = \left(1 + \left(0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \right) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (9)$$

CO₂和地层水的黏度通过 Pedersen 模型^[23]进行计算, 相对黏度通过相对压力和相对温度进行表示:

$$\mu_r = f(p_r, T_r) \quad (10)$$

进一步, 不同压力和温度下的黏度可以表示为:

$$\mu(p, T) = \left(\frac{T_c}{T_{co}} \right)^{-1/6} \left(\frac{p_c}{p_{co}} \right)^{2/3} \left(\frac{M}{M_o} \right)^{1/2} \left(\frac{\beta}{\beta_o} \right) \mu_o(p_o, T_o) \quad (11)$$

p_o 和 T_o 表达式如下:

$$p_o = \frac{pp_{co}}{p_c} \frac{\beta_o}{\beta} \quad (12)$$

$$T_o = \frac{TT_{co}}{T_c} \frac{\beta_o}{\beta} \quad (13)$$

1.3 咸水层地质模型

考虑渗透率非均质性对 CO₂ 运移和封存的影响, 利用序贯高斯模拟(SGSIM)方法^[24-25], 生成非均质渗透率场; 在此基础上, 根据典型咸水层孔隙率-渗透率 Holtz 关系^[26]计算得到孔隙率分布。基于 Leverett J 函数, 进行其他孔隙率和渗透率条件下毛管力曲线的缩放。本文咸水层模型为垂向剖面的二维模型, 未考虑三维空间的影响。模型采用的咸水层孔隙率、渗透率及毛细管入口压力分布如图 1 所示。其中, 上述物理量的水平方向无因次相关长度为 0.125, 垂向无因次自相关长度为 0.02, 非均质程度(V_{DP})为 0.63。

$$K = 7 \times 10^7 \phi^{9.61} \quad (14)$$

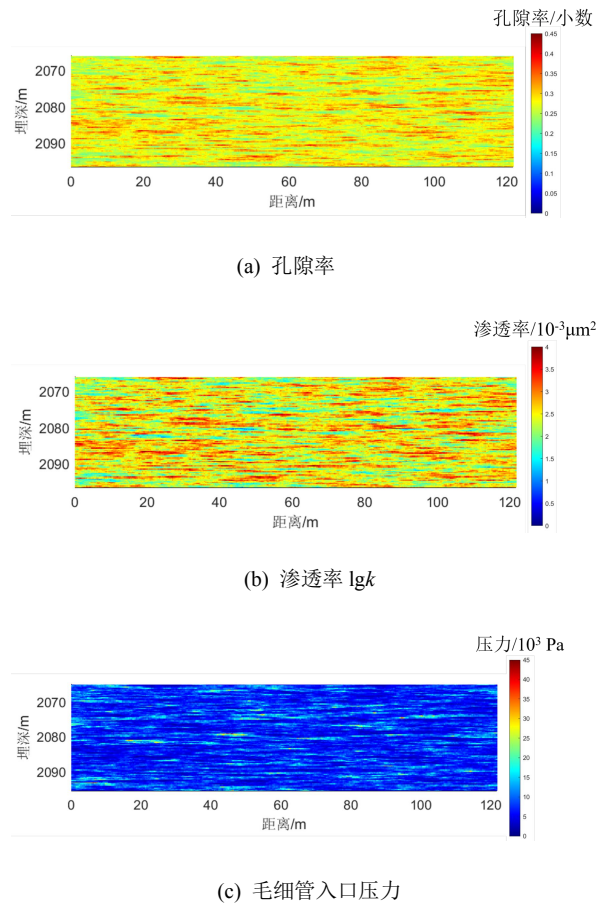


图 1 咸水层孔隙率、渗透率及毛细管入口压力分布
Fig. 1. The porosity, permeability and capillary entry pressure distribution for the saline aquifer

1.4 物性参数

本文设计了 3 种典型的离岸和陆上咸水层封存场

景,不同咸水层物性参数见表 1。考虑海洋低温环境与上覆海水压力作用,离岸咸水层和陆上咸水层的地质模型所处的温度和压力环境存在明显差异。在数值模拟过程中,利用状态方程计算不同温度和压力条件下 CO₂ 的密度、黏度及在水中的溶解度等参数,在此基础上进行两相流动计算。

情景 1 和 2 为离岸咸水层,假设海底恒温带深度为 1 266 m,恒温带温度为 3.5℃,两个咸水层分别位于恒温带以深 800 m 和 1 200 m 处。情景 3 为陆上咸水层,恒温带温度为 15℃,咸水层位于恒温带以深 1

200 m。在模型中,咸水层的孔隙表面假设为水湿。未考虑不同相态 CO₂-地层水间相渗曲线及毛管力曲线的差异,忽略 CO₂-地层水-岩石之间的化学反应,即不考虑矿化封存机理。咸水层两侧为开放边界,顶部和底部为封闭边界。本文主要探究注气结束之后,不同相态条件下 CO₂ 在咸水层内的运移和封存规律。在初始时刻,将约 1 个孔隙体积的 CO₂ 置于咸水层模型最底层网格中。在模拟的 25 a 内,预置的 CO₂ 受浮力和毛管力的作用向咸水层上方运移。基于有限差分法对上述数学模型进行数值求解。

表 1 陆上与离岸咸水层物性参数

Table 1 Basic parameters of onshore and offshore saline aquifers

情景	恒温带以下埋深/m	海床深度/m	恒温带温度/℃	地温梯度/(℃·m ⁻¹)	压力梯度/(MPa·km ⁻¹)	渗透率/10 ⁻³ μm ²	孔隙率/%	相态	密度/(kg·m ⁻³)	黏度/10 ⁻⁵ (Pa·s)
1	800	1 266	3.5	0.03	9.8	500	27.82	液态	902.75~904.70	9.33~9.38
2	1 200	1 266	3.5	0.03	9.8	500	27.82	超临界态	874.63~876.67	8.68~8.72
3	1 200	0	15	0.03	9.8	500	27.82	超临界态	551.50~572.24	4.03~4.23

1.5 不同封存方式 CO₂ 封存量评价指标

本文主要考虑咸水层中 CO₂ 在局部毛管力、残余气及溶解作用下的三种封存方式。局部毛管力封存是指在局部区域内,因毛细管入口压力的差异而形成的封存,其主要出现在特定的地质结构或小尺度区域。局部毛管力封存形成的 CO₂ 饱和度高于残余气饱和度。为定量表征局部毛管力封存量,本文将孔隙中超过残余气饱和度的 CO₂ 相视为局部毛管力封存。基于数值模拟结果,由局部毛管力作用封存的 CO₂ 质量可以表示为^[27]:

$$m_1 = \sum_{j=1}^{N_{\text{grid}}} (V_b \phi_j (S_{g,j} - S_{gr,j}) \rho_{g,\text{molar},j} Y_{\text{CO}_2,j} M_{\text{CO}_2}) \quad (15)$$

残余气封存是指孔隙周围地层水重新侵入孔隙中驱替 CO₂,使其以不连续的小气泡形式困锁于孔隙内形成的封存。残余气封存作用存在于整个咸水层范围。基于数值模拟得到的 CO₂ 饱和度进行如下判断:当 CO₂ 饱和度低于残余气饱和度时, $S_{gr,i}$ 取值为当前网格 CO₂ 饱和度,当 CO₂ 饱和度大于或等于残余气饱和度时, $S_{gr,i}$ 取值为当前网格残余气饱和度,由下式计算区域内残余气封存 CO₂ 质量:

$$m_r = \sum_{j=1}^{N_{\text{grid}}} (V_b \phi_j S_{gr,j} \rho_{g,\text{molar},j} Y_{\text{CO}_2,j} M_{\text{CO}_2}) \quad (16)$$

溶解封存是指 CO₂ 在地层水中溶解而形成的滞留。静态条件下,液态 CO₂ 在地层水中的溶解度高于超临

界态。在动态运移过程中,CO₂ 在地层水中的溶解量同时受其波及体积的影响。基于数值模拟得到的 CO₂ 在地层水中的溶解度,由下式计算区域内地层水中 CO₂ 的溶解总量:

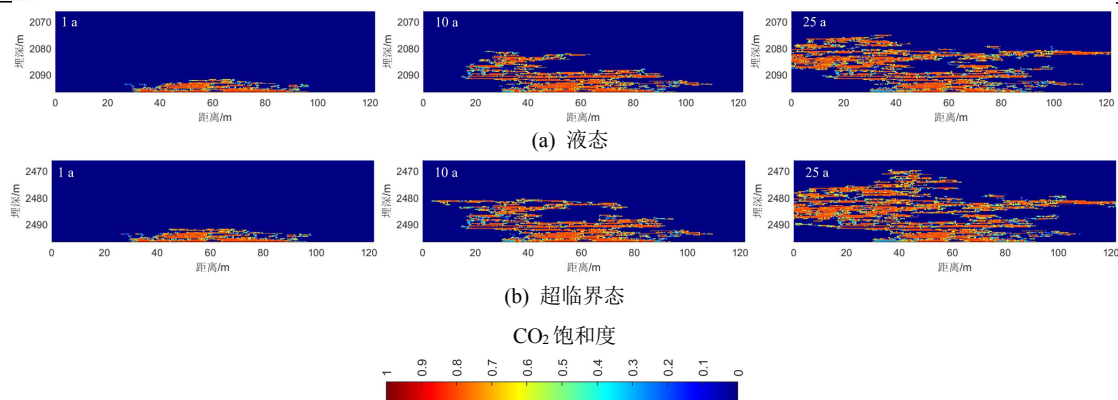
$$m_d = \sum_{j=1}^{N_{\text{grid}}} (V_b \phi_j S_{w,j} \rho_{a,\text{molar},j} X_{\text{CO}_2,j} M_{\text{CO}_2}) \quad (17)$$

2 结果与讨论

2.1 离岸咸水层液态与超临界 CO₂ 运移与封存特征

2.1.1 相态对 CO₂ 运移的影响

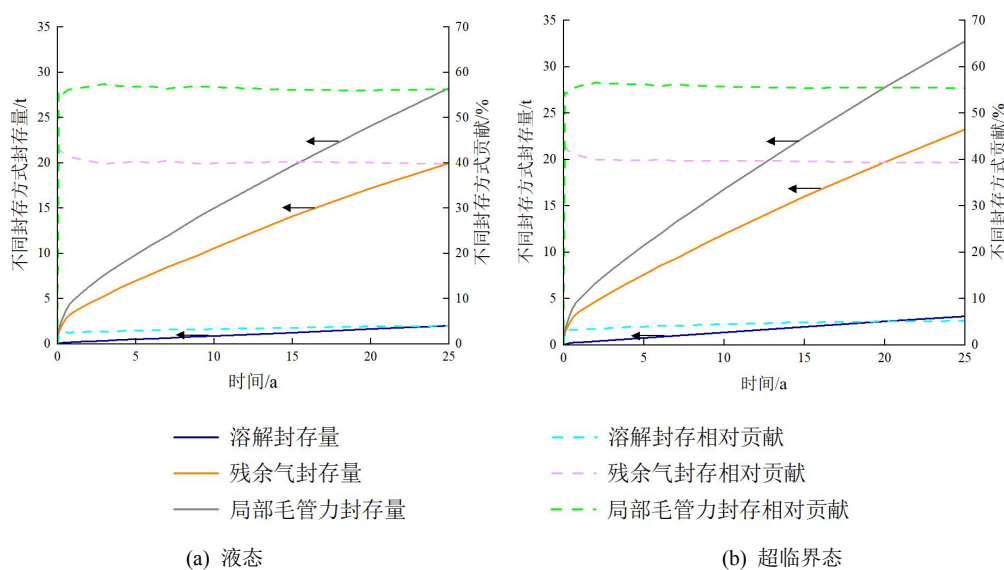
离岸咸水层中液态和超临界 CO₂ 在运移 1、10 及 25 a 后的羽流分布如图 2 所示。可以看出,在注气阶段结束后,CO₂ 受浮力驱动向咸水层上部运移。受非均质毛细管入口压力的阻碍,CO₂ 运移路径发生明显改变,致使具有高毛细管入口压力的区域未被波及,CO₂ 羽流呈现分叉结构。处于海底 800 m 的咸水层,其孔隙压力为 20.35~20.64 MPa,平均温度为 27.95℃。在此条件下,CO₂ 为液态,平均密度 903.76 kg/m³。此时,CO₂ 与地层水的密度差异较小,浮力驱动作用较弱,25 a 后液态 CO₂ 尚未运移至咸水层顶部。位于海底 1200 m 的咸水层,其压力为 24.27~24.56 MPa,平均温度为 39.95℃,该条件下 CO₂ 处于超临界态,密度为 875.66 kg/m³。相较于液态,超临界 CO₂ 的密度更低,与地层水密度差异更大,所受浮力相对较大,提高了 CO₂ 的垂向运移速率和波及体积,咸水层封存容量利用率提高,25 a 后 CO₂ 运移接近咸水层顶部。

图 2 离岸咸水层液态与超临界 CO₂ 羽流时空演变特征Fig. 2. Spatial and temporal evolution of liquid and supercritical CO₂ plume in offshore saline aquifers

2.1.2 相态对 CO₂ 封存方式演变的影响

不同封存方式下离岸咸水层中液态与超临界 CO₂ 封存量和相对贡献, 如图 3 所示。可以看出, 在模拟时间尺度内, 液态和超临界 CO₂ 在不同封存方式下的封存量随着时间的推移, 主要呈线性增加趋势。考虑到超临界 CO₂ 密度更小, 垂向运移速率更大, 不同封

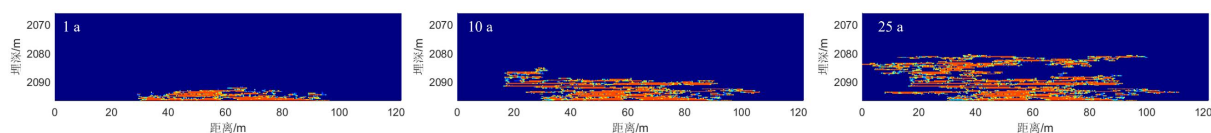
存方式的封存量较液态条件更高。因此, 对于离岸浅部咸水层, 当 CO₂ 处于液态时, 其封存容量相较于超临界 CO₂ 更难被充分利用。从相对贡献看, 局部毛管力封存的占比最高(~55%), 残余气封存次之(~40%), 溶解封存占比最低(~5%), 相态对不同封存方式的贡献影响较小。

图 3 离岸咸水层液态与超临界态 CO₂ 封存方式演变特征Fig. 3 Evolution of different storage modes for liquid and supercritical CO₂ in offshore saline aquifers

2.1.3 地温梯度的影响

结合数值模拟, 分析离岸咸水层在 0.02、0.025 及 0.03 °C/m 三种典型地温梯度条件下, 液态 CO₂ 的运移与封存特征。不同时刻液态 CO₂ 羽流分布如图 4 所示。可以看出, 随着地温梯度的增加, 相同时刻 CO₂

的波及体积逐渐增大。在 0.03 °C/m 的地温梯度条件下, CO₂ 密度更小, 其垂向运移得到强化, 进一步增大了 CO₂ 在水平方向和咸水层上部的波及范围。在 0.02 °C/m 的地温梯度条件下, 25 a 后 CO₂ 在咸水层下部的波及范围有所增加, 这在一定程度上能够降低 CO₂ 通过盖层泄漏的风险, 有利于安全封存。



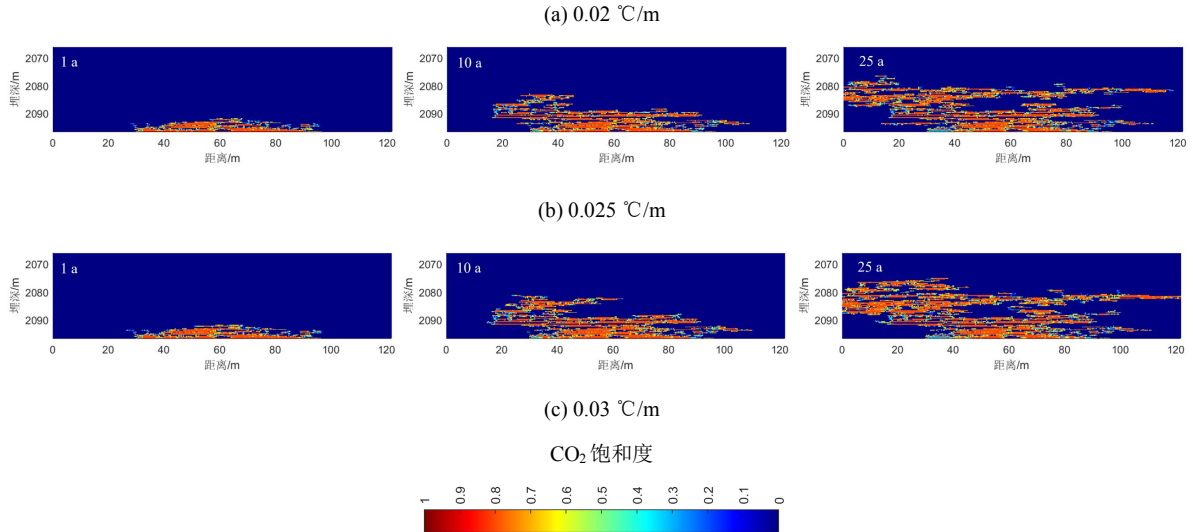


图 4 不同地温梯度条件下离岸咸水层液态 CO₂ 羽流时空演化特征

Fig. 4. Spatial and temporal evolution of liquid CO₂ plume in offshore saline aquifer with different geothermal gradients

基于数值模拟结果，计算不同地温梯度条件下液态 CO₂ 在三种封存方式下封存量及其贡献的演变曲线，如图 5 所示。可以看出，随着地温梯度的增加，通过局部毛管力、残余气及溶解封存的 CO₂ 量均明显提高，这是因为液态 CO₂ 波及范围随地温梯度的增大而增加。因此，高地温梯度有利于提高离岸浅部咸水层封存容量的利用效率。从不同封存方式的相对贡献看，地温梯度升高对三种封存方式的贡献率影响相对较小。

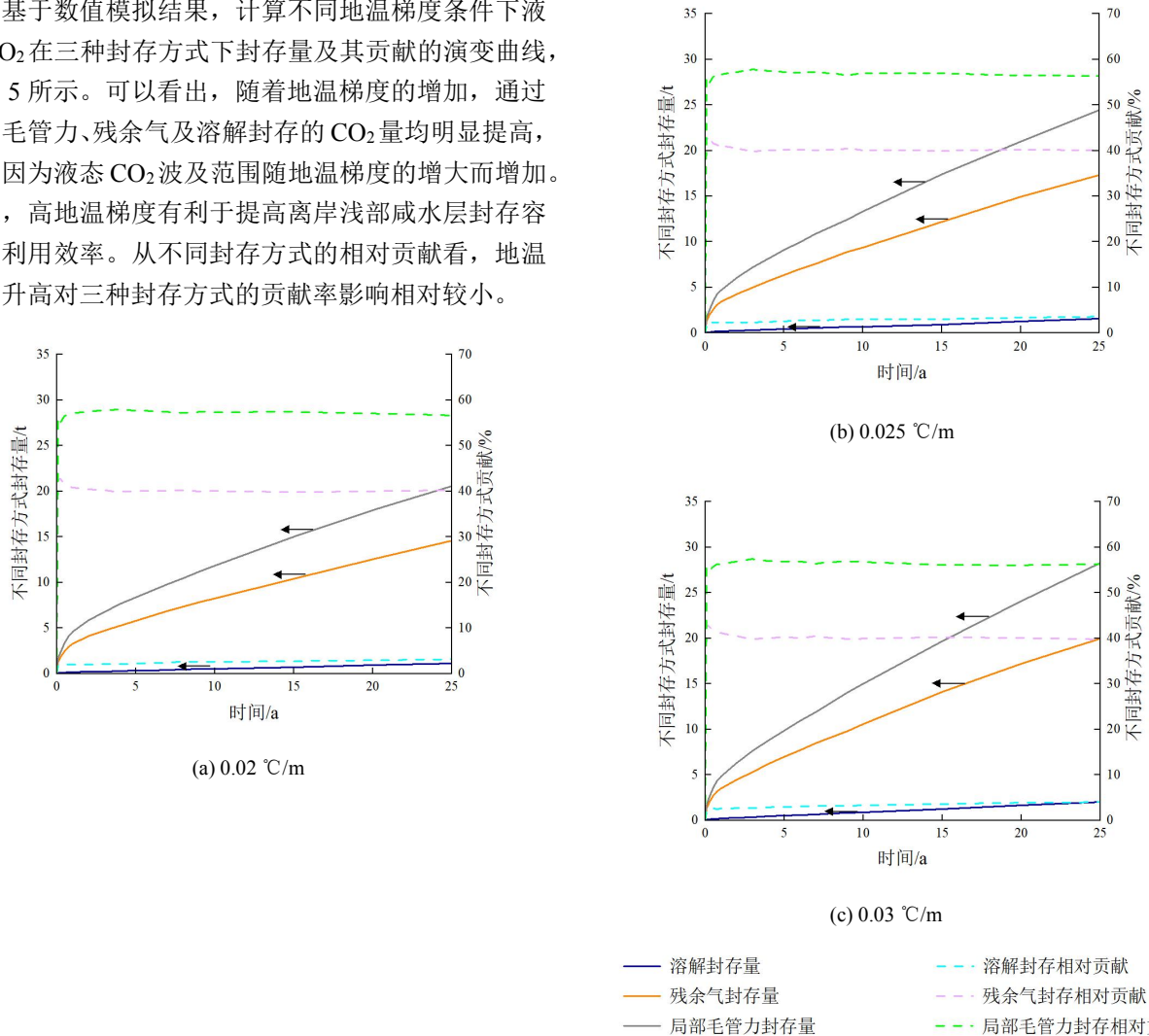


图 5 不同地温梯度条件下离岸咸水层中液态 CO₂ 不同封存方式演变特征

Fig.5 Evolution of different storage modes for liquid CO₂ in offshore saline aquifer with different geothermal gradients

2.2 陆上与离岸咸水层超临界 CO₂ 运移与封存特征

2.2.1 超临界 CO₂ 运移规律

利用数值模拟对比了相同埋深条件下, 陆上和离岸咸水层内超临界 CO₂ 的运移和封存特征, CO₂ 羽流的时空演化过程如图 6 所示。陆上咸水层的压力为 12.01 MPa, 平均温度为 51.45℃, CO₂ 密度为 561.53 kg/m³; 离岸咸水层压力和温度条件与 3.1.1 部分一致, 受上覆海水的影响, CO₂ 密度为 875.66 kg/m³, 高于陆

上条件。相较于离岸咸水层, 在陆上咸水层中, 超临界 CO₂ 与地层水之间密度差异更高, CO₂ 的垂向运移速率有效提升。由图 6 可以看出, 陆上咸水层中超临界 CO₂ 在 1 a 后的波及范围明显大于离岸条件, 10 a 后 CO₂ 基本聚集于咸水层上部, 波及范围较广, 咸水层封存容量的利用效率相对较高, 25 a 后 CO₂ 羽流分布变化相对较小。在离岸咸水层, 1 a 后 CO₂ 仍集中于咸水层中下部, 10 a 后, 超临界 CO₂ 在咸水层下部的波及范围更大, 25 a 后尚未运移至咸水层顶部, 咸水层封存容量利用效率低于陆上条件。

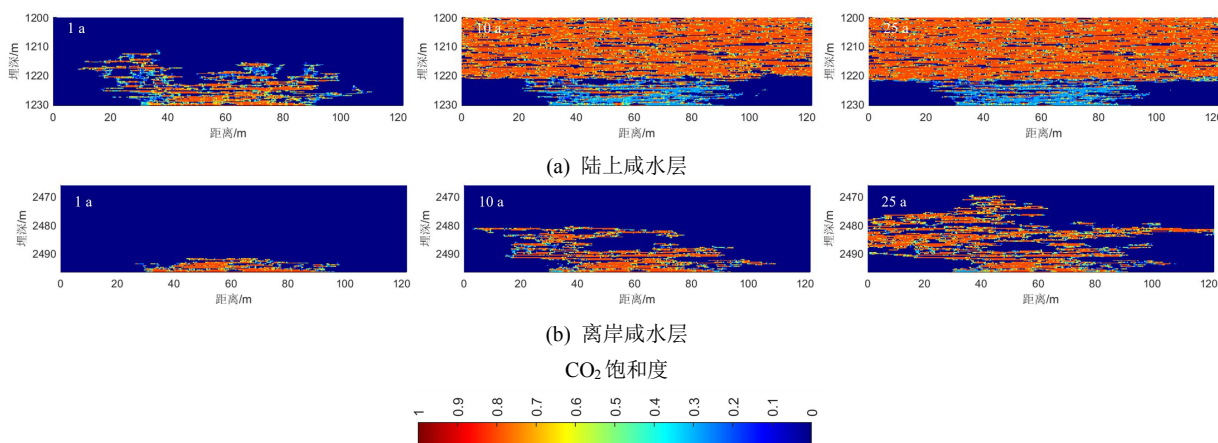


图 6 陆上和离岸咸水层中超临界 CO₂ 羽流的时空演化特征

Fig. 6. Spatial and temporal evolution of supercritical CO₂ plume in onshore and offshore saline aquifers

2.2.2 超临界 CO₂ 封存方式演变特征

基于数值模拟结果, 计算陆上和离岸咸水层中超临界 CO₂ 不同封存方式封存量的动态演变曲线, 如图 7 所示。可以看出, 在陆上咸水层条件下, 前 10 a 不同封存方式作用下超临界 CO₂ 的封存量随时间快速增加, 15 a 之后不同封存方式的封存量趋于平缓, 这与 CO₂ 羽流时空分布的演化特征趋于一致; 局部毛管力

和残余气封存的超临界 CO₂ 明显高于离岸咸水层情景, 陆上咸水层 CO₂ 封存容量的利用效率更高。在封存贡献方面, 局部毛管力封存占主导, 溶解封存的贡献最低, 且呈先增加后降低的趋势, 在初期占比相对较高。在离岸咸水层条件下, 局部毛管力封存、残余气封存及溶解封存的 CO₂ 随时间增加均呈线性增加趋势, 其相对贡献在初期基本趋于稳定。

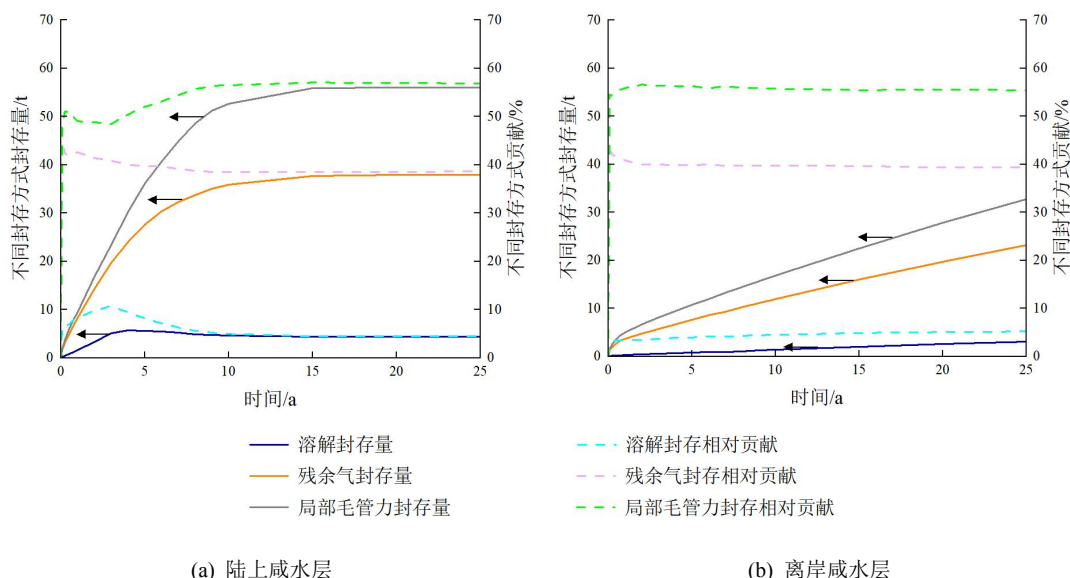


图 7 陆上和离岸咸水层超临界 CO₂ 封存方式演变特征

Fig. 7. Evolution of different storage mechanisms of supercritical CO₂ in onshore and offshore saline aquifers

2.3 液态和超临界 CO₂ 封存启示与建议

相较于超临界 CO₂, 液态 CO₂ 的流动性差, 会降低其在咸水层中的波及体积, 致使咸水层的封存容量更难被有效利用; 但液态 CO₂ 与地层水间的毛管力更高, 有利于提高残余气封存量和安全性。在陆上咸水层中, CO₂ 主要为超临界态, 与离岸咸水层中超临界 CO₂ 在物性方面存在明显差异, 其运移路径和封存规律差异明显。在离岸咸水层中, 液态和超临界 CO₂ 的物性较为相似, CO₂ 运移和封存特征的差异变小。对于离岸浅部咸水层, 液态 CO₂ 封存的施工成本和能耗会明显低于深部超临界 CO₂ 封存项目。在地质体稳定的条件下, 开展液态 CO₂ 封存经济性更优, 是一种可行的选择。对于离岸深部咸水层封存, CO₂ 在向上运移过程中, 由于温压条件的变化, 可能由超临界态变为液态, 该过程在方案设计时需要加以考虑。此外, 在合适温度压力环境下, 在咸水层上部 CO₂ 与地层水可能形成固态水合物, 一定程度上有利于提高封存安全性。未来可以进一步探究地层水与液态/超临界 CO₂ 体系的相对渗透率及毛管力特征的差异, 从而更加精确地表征不同相态 CO₂ 的运移和封存过程。

3 结论

(1) 对于离岸咸水层, CO₂ 注入后可能以液态或超临界态赋存。与超临界态相比, 浮力主导下的液态 CO₂ 垂向运移速率降低, 波及体积较小。在 25 a 内, 液态 CO₂ 在不同封存方式下的封存量要明显低于超临界态, 咸水层 CO₂ 封存容量较难被充分利用。局部毛管力封存占比 55%, 残余气封存约为 40%, 溶解封存占比 5%, 相态对不同封存方式贡献的影响较小。

(2) 地温梯度的增大有利于强化液态 CO₂ 的垂向运移, 增加其波及体积, 提高不同封存方式下的封存量, 提高咸水层封存容量的利用效率, 但地温梯度对不同封存方式的贡献影响较小。

(3) 相同埋深条件下, 超临界 CO₂ 在陆上与离岸咸水层中运移特征和封存量呈现明显差异。受上覆海水的影响, 离岸咸水层中超临界 CO₂ 的密度明显高于陆上咸水层, 抑制 CO₂ 的垂向运移和总体波及体积, 降低局部毛管力和残余气封存量。

(4) 在离岸浅部咸水层地质结构稳定的条件下, 开展液态 CO₂ 封存的经济性更优, 是一种可行的选择。未来建议进一步探究地层水与液态/超临界 CO₂ 体系的相对渗透率及毛管力特征的差异, 以更加精确地表征不同相态 CO₂ 的运移和封存过程。

符号注释:

a 为物质常数, Pa·m⁶/mol²; b 为物质常数, m³/mol; c 代表临界点相关性质; g 为重力加速度, m/s²; i 代表 CO₂ 相或地层水相; K_1 和 K_2 为参考网格和计算网格的渗透率, 10⁻³μm²; k_{ri} 为 i 相的相对渗透率; K 为咸水层的绝对渗透率, 10⁻³μm²; m_d 表示咸水层中地层水溶解的 CO₂ 质量, kg; m_l 为由局部毛管力封存的 CO₂ 质量, kg; m_r 表示咸水层中通过残余气封存的 CO₂ 质量, kg; M 为相对分子质量; M_{CO_2} 为 CO₂ 的摩尔质量, kg/mol; N_{grid} 为网格数量, 本文为 40 000; o 代表参考物质; p_c 为临界压力, Pa; $p_{c2}(S_w)$ 和 $p_{c1}(S_w)$ 为计算网格和参考网格在 S_w 时的毛管力, Pa; p_g 为 CO₂ 相的压力, Pa; p_i 为 i 相的流体压力, Pa; p_w 为地层水的压力, Pa; p 代表流体压力, Pa; R 为通用气体常数, J/(mol·K); $S_{g,j}$ 为第 j 个网格的 CO₂ 饱和度, 小数; $S_{gr,j}$ 为第 j 个网格的残余气饱和度, 小数; S_i 为 i 相的饱和度, 小数; $S_{w,j}$ 为第 j 个网格的含水饱和度, 小数; t 为时间, s; T_c 为临界温度, K; T 为咸水层温度, K; u_i 为地层水或 CO₂ 相的渗流速度, m/s; V_b 为网格的表观体积, m³; V_m 为摩尔体积, m³/mol;

$X_{CO_2,j}$ 为第 j 个网格内水相中 CO₂ 的摩尔分数;

$Y_{CO_2,j}$ 为第 j 个网格内气相中 CO₂ 的摩尔分数; α 函数

是 ω (无量纲偏心因子) 有关的表达式; β 为相关系数;

μ 为黏度, Pa·s; $\rho_{a,molar,j}$ 第 j 个网格中水相的摩尔密

度, mol/m³; $\rho_{g,molar,j}$ 第 j 个网格中气相的摩尔密度,

mol/m³; ρ_i 为 i 相的密度, kg/m³; ϕ 为咸水层的孔

隙率, 小数; ϕ_1 和 ϕ_2 为参考网格和计算网格的孔隙

率, 小数; ϕ_j 为第 j 个网格的孔隙率, 小数。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

参考文献(References)

- [1] 李阳, 王锐, 赵清民, 等. 含油气盆地咸水层二氧化碳封存潜力评价方法[J]. 石油勘探与开发, 2023, 50(2): 424-430.
- LI Yang, WANG Rui, ZHAO Qingmin, et al. A CO₂ storage potential evaluation method for saline aquifers in a petroliferous basin[J]. Petroleum Exploration and Development, 2023, 50(2): 424-430.

- [2] 蒋恕, 张凯, 杜凤双, 等. 二氧化碳地质封存及提高油气和地热采收率技术进展与展望[J]. 地球科学, 2023, 48(7): 2733–2749.
JIANG Shu, ZHANG Kai, DU Fengshuang, et al. Progress and prospects of CO₂ storage and enhanced oil, gas and geothermal recovery[J]. Earth Science, 2023, 48(7): 2733–2749.
- [3] 张贤, 杨晓亮, 鲁玺, 等. 中国二氧化碳捕集利用与封存(CCUS)年度报告(2023)[R]. 北京: 中国 21 世纪议程管理中心, 全球碳捕集与封存研究院, 清华大学, 2023.
- [4] 刘世奇, 皇凡生, 杜瑞斌, 等. CO₂ 地质封存与利用示范工程进展及典型案例[J]. 煤田地质与勘探, 2023, 51(2): 158–174.
LIU Shiqi, HUANG Fansheng, DU Ruibin, et al. Progress and typical case analysis of demonstration projects of the geological sequestration and utilization of CO₂[J]. Coal Geology & Exploration, 2023, 51(2): 158–174.
- [5] 周守为, 李清平, 朱军龙, 等. CO₂ 海洋封存的思考与新路径探索[J]. 天然气工业, 2024, 44(4): 1–10.
ZHOU Shouwei, LI Qingping, ZHU Junlong, et al. Consideration on CO₂ marine storage and exploration of new paths[J]. Natural Gas Industry, 2024, 44(4): 1–10.
- [6] 于航, 刘强, 李彦尊, 等. 大规模海上 CCS/CCUS 集群项目研究与思考[J]. 石油科技论坛, 2023, 42(2): 90–95.
YU Hang, LIU Qiang, LI Yanzun, et al. Research and thinking of large-scale offshore CCS/CCUS cluster projects[J]. Petroleum Science and Technology Forum, 2023, 42(2): 90–95.
- [7] SAADATPOOR E, BRYANT S L, SEPEHRNOORI K. New trapping mechanism in carbon sequestration[J]. Transport in Porous Media, 2010, 82: 3–17.
- [8] 王延永, 彭玺伊, 王晓光, 等. 浮力与毛管力协同作用下层状咸水层中 CO₂ 运移机制[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2023, 47(3): 96–106.
WANG Yanyong, PENG Xiyi, WANG Xiaoguang, et al. Mechanism of buoyancy and capillary forces dominated CO₂ migration in layered saline aquifers[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2023, 47(3): 96–106.
- [9] 崔国栋, 胡哲, 宁伏龙, 等. 咸水层毛管力圈闭机制及对非纯 CO₂ 封存效率的影响[J]. 煤炭学报, 2023, 48(7): 2791–2801.
CUI Guodong, HU Zhe, NING Fulong, et al. Local capillary entrapment and its effect on sequestration efficiencies during impure CO₂ injection into saline aquifers[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(7): 2791–2801.
- [10] REN Bo. Local capillary trapping in carbon sequestration: Parametric study and implications for leakage assessment[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2018, 78: 135–147.
- [11] CUI Guodong, HU Zhe, WANG Yanyong, et al. Migration characteristics and local capillary trapping mechanism after the CO₂ leakage out of saline aquifers[J]. Fuel, 2024, 356: 129347.
- [12] IDE S T, JESSEN K, ORR JR F M. Storage of CO₂ in saline aquifers: Effects of gravity, viscous, and capillary forces on amount and timing of trapping[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2007, 1(4): 481–491.
- [13] BRYANT S L, LAKSHMINARASIMHAN S, POPE G A. Buoyancy-dominated multiphase flow and its effect on geological sequestration of CO₂[J]. SPE Journal, 2008, 13(4): 447–454.
- [14] WEN Gege, BENSON S M. CO₂ plume migration and dissolution in layered reservoirs[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, 87: 66–79.
- [15] KHUDAIDA K J, DAS D B. A numerical analysis of the effects of supercritical CO₂ injection on CO₂ storage capacities of geological formations[J]. Clean Technologies, 2020, 2(3): 333–364.
- [16] VILARRASA V, SILVA O, CARRERA J, et al. Liquid CO₂ injection for geological storage in deep saline aquifers[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 14: 84–96.
- [17] LAND C S. Calculation of imbibition relative permeability for two- and three-phase flow from rock properties[J]. SPE Journal, 1968, 8(2): 149–156.
- [18] SOAVE G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state[J]. Chemical Engineering Science, 1972, 27(6): 1197–1203.
- [19] PENG Dingyu, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state[J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1976, 15(1): 59–64.
- [20] KUMAR A, OZAH R, NOH M, et al. Reservoir simulation of CO₂ storage in deep saline aquifers[J]. SPE Journal, 2005, 10(3): 336–348.
- [21] SHI Jialin, LI Huazhou. An improved volume translation model for PC-SAFT EOS based on a distance function[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 276: 118800.
- [22] SHI Jialin, WU Changxu, LIU Honglai, et al. Application of volume-translated rescaled perturbed-chain statistical associating fluid theory equation of state to pure compounds using an expansive experimental database[J]. AIChE Journal, 2024, 70(8): e18466.
- [23] PEDERSEN K S, FREDENSLUND A, CHRISTENSEN P L, et al. Viscosity of crude oils[J]. Chemical Engineering Science, 1984, 39(6): 1011–1016.
- [24] DEUTSCH C V, JOURNEL A G. GSLIB: Geostatistical software library and user's guide (Second edition)[M]. Oxford: Oxford University Press, 1997.
- [25] WANG Yanyong, WANG Xiaoguang, DONG Rencheng, et al. Reservoir heterogeneity controls of CO₂-EOR and storage potentials in residual oil zones: Insights from numerical simulations[J]. Petroleum Science, 2023, 20(5): 2879–2891.
- [26] HOLTZ M H. Residual gas saturation to aquifer influx: A calculation method for 3-D computer reservoir model construction[R]. Calgary: SPE Gas Technology Symposium, 2002.
- [27] REN Bo, SUN Yuhao, BRYANT S. Maximizing local capillary trapping during CO₂ injection[J]. Energy Procedia, 2014, 63: 5562–5576.

(责任编辑 范章群)