枯竭页岩气储层 CO_2 地质封存机理及潜力评估方法

成　其[1,2]，汤积仁[1,2]，卢义玉[1,2]，陆朝晖[1,2]，贾云中[1,2]，周军平[1,2]，张　弛[2,3]

(1. 重庆大学 煤矿灾害动力学与控制全国重点实验室, 重庆　400030; 2. 重庆大学 资源与安全学院, 重庆　400030;
3. 中石化重庆涪陵页岩气勘探开发有限公司, 重庆　408000)

摘　要: 页岩气在我国已实现大规模商业化开发，未来大量资源枯竭的页岩气水平井可提供巨大的 CO_2 封存容量。但页岩气储层的地质特征与深部咸水层、油气藏等常规封存地质体有显著区别，目前 CO_2 在页岩地层中的圈闭机理、封存机制及封存潜力评估方法有待进一步研究。以页岩气储层的地质特征为基础，分析了 CO_2 在页岩气储层中的圈闭机理及封存机制。CO_2 地质封存可以视作页岩气生产的逆过程，主要的封存空间为产出页岩气所占据的原始孔裂隙空间。基于改造储层体积 (SRV) 作为 CO_2 封存空间的前提，结合有效容积法和“游离–吸附–溶解”多重封存机制，以盖层安全性为约束条件，建立了页岩气储层 CO_2 封存潜力评估模型；基于我国页岩气开发的现状，初步评估了我国未来枯竭页岩气储层 CO_2 封存潜力。结果表明：在垂直方向上，毛细管力封闭是页岩盖层对 CO_2 的主要封闭机理；在水平方向上，SRV 被未经改造的致密页岩包围，可形成对 CO_2 侧向运移的有效屏障。基于以上机理研究，结合我国页岩气勘探开发的一般经验，计算得到页岩气水平井单井控制 SRV 内的最大 CO_2 封存潜力可达 71.2 万 t，其中游离封存机制的占比为 41.82%，吸附封存机制的占比为 56.79%，溶解封存机制的占比为 1.39%。初步评估我国现有页岩气井的 CO_2 封存潜力为 15.02 亿 t，未来新增页岩气井的封存潜力为 121.04 亿 t。

关键词: CO_2 地质封存; 页岩气储层; 圈闭机理; 封存机制; 封存潜力

中图分类号: X701; TE37　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 0253−9993(2025)03−1695−10

Mechanism and potential evaluation method of CO_2 geological storage in depleted shale gas reservoirs

CHENG Qi[1,2], TANG Jiren[1,2], LU Yiyu[1,2], LU Zhaohui[1,2], JIA Yunzhong[1,2], ZHOU Junping[1,2], ZHANG Chi[2,3]

(1. *State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control*, *Chongqing University*, *Chongqing*　400030, *China*; 2. *School of Resources and Safety Engineering*, *Chongqing University*, *Chongqing*　400030, *China*; 3. *Sinopec Chongqing Fuling Shale Gas Exploration and Development Co.*, *Ltd.*, *Chongqing*　408000, *China*)

Abstract: Large-scale commercial development of shale gas has been achieved in China, and in the future, a significant number of depleted shale gas horizontal wells could provide substantial CO_2 sequestration capacity. However, the geological characteristics of shale gas reservoirs significantly differ from those of conventional sequestration geological bodies, such as deep saline aquifers, conventional oil and gas reservoirs. The mechanisms of CO_2 sealing, trapping, and the methods for assessing sequestration potential in shale formations require further study. Based on the geological characteristics of shale gas reservoirs, this paper analyzes the mechanisms of CO_2 sealing and trapping within these reservoirs. CO_2 geo-

收稿日期: 2024−03−12　**策划编辑:** 韩晋平　**责任编辑:** 钱小静　**DOI:** 10.13225/j.cnki.jccs.2024.0255

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目 (52274074); 中央高校基本科研业务费优秀青年团队资助项目 (2023CDJYXTD-001); 重庆市杰出青年科学基金资助项目 (cstc2021jcyj-jqX0007)

作者简介: 成　其 (1998—), 男, 四川宜宾人, 博士研究生。E-mail: 20165767@cqu.edu.cn

通讯作者: 汤积仁 (1984—), 男, 河南信阳人, 教授, 博士生导师。E-mail: jrtang2010@163.com

引用格式: 成其, 汤积仁, 卢义玉, 等. 枯竭页岩气储层 CO_2 地质封存机理及潜力评估方法[J]. 煤炭学报, 2025, 50(3): 1695−1704.

CHENG Qi, TANG Jiren, LU Yiyu, et al. Mechanism and potential evaluation method of CO_2 geological storage in depleted shale gas reservoirs[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(3): 1695−1704.

移动阅读

sequestration can be regarded as the reverse process of shale gas production, with the main storage space being the pore and fracture space originally occupied by the shale gas produced. Based on the premise of stimulated reservoir volume (SRV) as the CO_2 storage space, combined with the effective volume method and "free-adsorption-dissolution" multiple storage mechanism, and with cap rock safety as the constraint condition, a shale gas reservoir CO_2 storage potential evaluation model was established. According the current state of shale gas development in China, the CO_2 sequestration potential of China's future depleted shale gas reservoirs' was preliminarily evaluated. The results indicate that, vertically, capillary sealing is the primary mechanism of shale caprock. Horizontally, the SRV is surrounded by unfractured dense shale, forming an effective barrier to lateral CO_2 migration. Based on these mechanisms and general experiences from shale gas exploration and development in China, the maximum CO_2 sequestration potential within the SRV controlled by a single horizontal well is estimated to be 712 000 tons. The proportion of free, adsorption, and dissolution storage mechanism is 41.82%, 56.79%, and 1.39%, respectively. The CO_2 sequestration potential of existing shale gas wells in China is preliminarily estimated at 1.502 billion tons, with an additional potential of 12.104 billion tons from future shale gas wells.

Key words: CO_2 geological storage; shale gas reservoir; sealing mechanism; trapping mechanism; storage potential

0 引 言

人类工业活动排放的巨量 CO_2 导致了全球范围内的温室效应[1]。目前大气中的 CO_2 体积分数从工业化前的 280×10^{-6} 增加到了 420×10^{-6}，全球平均气温较工业化前升高了 1.4 ℃[2]。减少 CO_2 排放已成为全球共识。目前我国是全球 CO_2 年排放量最大的国家，2022 年我国 CO_2 排放量为 113.4 亿 t[3]。为保障我国在 2060 年实现"碳中和"的战略目标，必须采取积极措施来减少 CO_2 排放。CO_2 地质封存是一种将工业排放的 CO_2 捕集并注入深部地层的技术，是实现大规模碳减排的关键技术之一[4]。可用于 CO_2 封存的地质体包括深部咸水层、枯竭油气藏和不可采煤层等[5-7]。近年来，由于页岩气在北美和中国实现大规模商业化开发，页岩气储层也被国内外学者认为是 CO_2 地质封存的一种潜在目标地层[8]。

据美国能源信息署 (Energy Information Administration, EIA) 估计，我国页岩气技术可采储量为 31.6 万亿 m^3[9]，主要分布于四川盆地、鄂尔多斯盆地、渤海湾盆地等地质构造中。2023 年，我国页岩气产量已超过 250 亿 m^3，表现出良好的勘探开发势头。页岩气水平井的生产年限通常为 20 a 左右。预计在 2045 年前后，我国将有大量页岩气水平井达到设计生产年限。大量资源枯竭的页岩气水平井可提供巨大的 CO_2 封存容量。探索枯竭页岩气储层 CO_2 地质封存技术对拓展我国"地质碳汇"潜力，助力"双碳目标"按期实现具有重要意义。

页岩具有致密、低渗的特点，未经改造的页岩地层注入性差，基本不具备作为 CO_2 地质封存体的潜力。页岩气开发通常采用水平井+分段水力压裂技术进行储层改造，在井筒周围构建人工裂隙网络，提高储层渗透率[10]。在页岩气井产能枯竭之后，利用页岩气生产井筒进行 CO_2 封存注入，可以克服原始页岩地层注入性差的问题，使得页岩地层 CO_2 地质封存具有可行性。笔者所在研究团队提出了"超临界 CO_2 强化页岩气高效开发与地质封存一体化"的学术思路，并在陕西延长陆相页岩气储层开展了现场试验，结果表明页岩气储层可以有效封存 CO_2。相比于其他封存地质体，枯竭页岩气储层具有以下优势：① 利用生产井筒进行 CO_2 注入，无需重新建井，可节约封存成本；② 水平井+水力压裂改造后的页岩储层渗透率高，注入能力大；③ 前期页岩气勘探开发过程中为 CO_2 封存积累了详细的地质资料；④ 除水力压裂改造区域外，致密的页岩地层提供了良好的封闭条件，CO_2 泄漏风险低；⑤ 注 CO_2 能有效提升页岩气采收率，产生附加经济效益[11]。

科学地认识 CO_2 封存机理和封存潜力是开展 CO_2 地质封存工程实践的基本前提。CO_2 地质封存研究起步于 20 世纪 80 年代，早期主要以深部咸水层为研究对象，页岩气储层 CO_2 封存研究起步较晚。EDWARDS 等[12]通过建立一维气体非线性扩散模型来评估 CO_2 在 Marcellus 页岩和 Barnett 页岩中的注入能力，结果表明 CO_2 在页岩气水平井的初始注入能力可达 400 t/d，但注入能力会随时间逐渐衰减。汤积仁等[13]研究了页岩对 CO_2 的绝对吸附量及其影响因素，基于质量守恒原理建立了 CO_2 绝对吸附量计算模型。HU 等[14]测试了高压条件 (40 MPa) 下龙马溪页岩对 CO_2 的吸附量，为深层页岩气储层 CO_2 封存规划提供了基础数据。代旭光等[15]分析了 CO_2−水−岩作用对页岩储层 CO_2 封存空间的影响机理，结果表明 CO_2−水−岩作用会扩大页岩的封存空间。现场尺度研究方面，陕西延长页岩气田和重庆南川页岩气田

均进行过页岩地层 CO_2 注入试验, 但都是以压裂增产或吞吐增产为主要研究目的[8]。此前, 地质封存被视作注 CO_2 提高页岩气采收率的附加效益, 对 CO_2 在页岩地层中的圈闭机理和封存机制的研究有限。此外, 虽然美国能源部 (The United States Department of Energy, US-DOE) 和碳封存领导人论坛 (Carbon Sequestration Leadership Forum, CSLF) 等研究组织以及国内外相关学者针对不同封存地质体建立了封存潜力评估方法 (表 1), 但针对页岩气储层的 CO_2 封存潜力评估方法鲜有报道。

表 1　典型 CO_2 封存潜力模型

Table 1　Typical CO_2 storage potential model

封存地质体	基本假设	封存潜力模型	提出者
深部咸水层	有效容积法	$M_{CO_2}=\rho_{CO_2}Ah\varphi E$	US-DOE[16]
	溶解封存机制	$M_{CO_2}=aAhn\varphi R\rho_s M$	李小春等[17]
	溶解封存机制	$M_{CO_2}=Ah\varphi C(\rho_s X_s^{CO_2}-\rho_0 X_0^{CO_2})$	BACHU等[18]
油气藏	物质平衡法	$M_{CO_2}=\rho_{CO_2}[R_f Ah\varphi(1-S_w)-V_{iw}-V_{pw}]$	CSLF[19]
	有效容积法	$M_{CO_2}=\rho_{CO_2}Ah\varphi E$	US-DOE[16]
不可采煤层	物质平衡法	$M_{CO_2}=\rho_{CO_2}Ahn_c G_c(1-f_a-f_m)$	CSLF[19]
	有效容积法	$M_{CO_2}=\rho_{CO_2,STP}AhC_s E$	US-DOE[16]
	多重封存机制	$M_{CO_2}=\rho_{CO_2,STP}M_{coal}(n_{ab}+n_s+n_f)$	桑树勋等[20]

注: M_{CO_2} 为CO_2地质封存量; ρ_{CO_2} 为CO_2密度; A为储层面积; n为含水层厚度占总沉积层的比例; h为储层厚度; φ为平均孔隙度; E为封存效率因子; a为可用咸水层占例; R为CO_2溶解度; ρ_s为饱和CO_2咸水密度; M为CO_2摩尔质量; C为经验系数; $X_s^{CO_2}$ 为CO_2饱和时地层水中CO_2质量分数; ρ_0为原始地层水密度; $X_0^{CO_2}$ 为原始地层水中CO_2质量分数; R_f为油气采收率; S_w为平均含水饱和度; V_{iw}为注水量; V_{pw}为产水量; n_c为原煤密度; G_c为煤层含气量; f_a为煤灰分; f_m为煤水分; $\rho_{CO_2,STP}$ 为标况下CO_2密度; C_s为标况下原煤CO_2吸附量; M_{coal}为煤质量; n_{ab}为CO_2吸附封存量; n_s为CO_2溶解封存量; n_f为CO_2游离封存量。

页岩气储层具有储盖一体、多种封存机制共存的特点[21], CO_2 在页岩气层中的圈闭机理、封存机制以及有效封存空间与深部咸水层、常规油气藏等封存地质体有显著差异。笔者以页岩气储层的地质特征为基础, 分析了 CO_2 在页岩气储层中的圈闭机理及封存机制, 结合有效容积法和多重封存机制, 以盖层安全性为约束条件, 建立了页岩气储层 CO_2 封存潜力评估模型, 基于我国页岩气开发的现状评估了我国未来枯竭页岩气储层 CO_2 封存潜力。

1　圈闭机理

1.1　页岩气储层基本地质特征

CO_2 在页岩气储层中的封存潜力和安全性主要受储层地质特征的影响。页岩气储层具有大面积连续分布的特征, 基质孔隙度通常较低, 纳米级孔喉发育。页岩气主要以游离态和吸附态赋存于基质孔隙中, 极少量以溶解气的形式存在[22]。与常规油气藏不同, 页岩气藏具有“储盖一体”的特征, 即由于致密页岩本身具有封盖功能, 页岩气储层不需要额外盖层封堵。与含气页岩层段直接接触的上覆及下伏页岩作为页岩气储层的直接盖层[23]。

1.2　CO_2 有效封存空间

页岩气藏非常致密, 只有经过水力压裂形成大规模人工裂缝网络才能进行工业产气。因此, 页岩气藏中能有效供气的储层体积只有形成有效渗流裂缝网络的改造储层体积 (Stimulated Reservoir Volume, SRV)[24]。CO_2 地质封存可以视作页岩气生产的逆过程, 主要的封存空间为产出页岩气所占据的原始孔裂隙空间。在未经页岩气开发的页岩层中进行 CO_2 地质封存在技术和经济上都不具有可行性, 以 SRV 作为单井注入的有效封存空间是相对可靠的估计。

1.3　垂向封闭机理

在垂直方向上, 原始含气层上覆页岩顶板作为直接盖层起到 CO_2 封闭屏障的作用, 阻止 CO_2 向上运移。在微观尺度, 毛细管力封闭是页岩盖层对 CO_2 的主要封闭机理[25]。毛细管力的本质是分子界面力, 即微小喉道中互不相溶的两相流体, 由于孔隙壁面两相流体润湿性的不同, 会在液面两边产生一个压差, 克服压差后, 非润湿相流体才能通过孔隙形成有效流动。毛细管力封闭的形成与盖层润湿性和束缚水含量有关[23]。页岩顶板盖层的润湿性通常为水湿性且含水饱和度较高 (图 1), 在盖层孔隙的气液界面处, 会形成指向非润湿相 (CO_2) 的毛细管压力, 阻止 CO_2 运移。当盖层毛细管压力大于孔隙 CO_2 压力时, 盖层能有效封闭 CO_2; 反之, CO_2 能突破盖层的毛细管封闭, 发生运移和泄漏。理想圆柱形孔隙的毛细管压力可以通

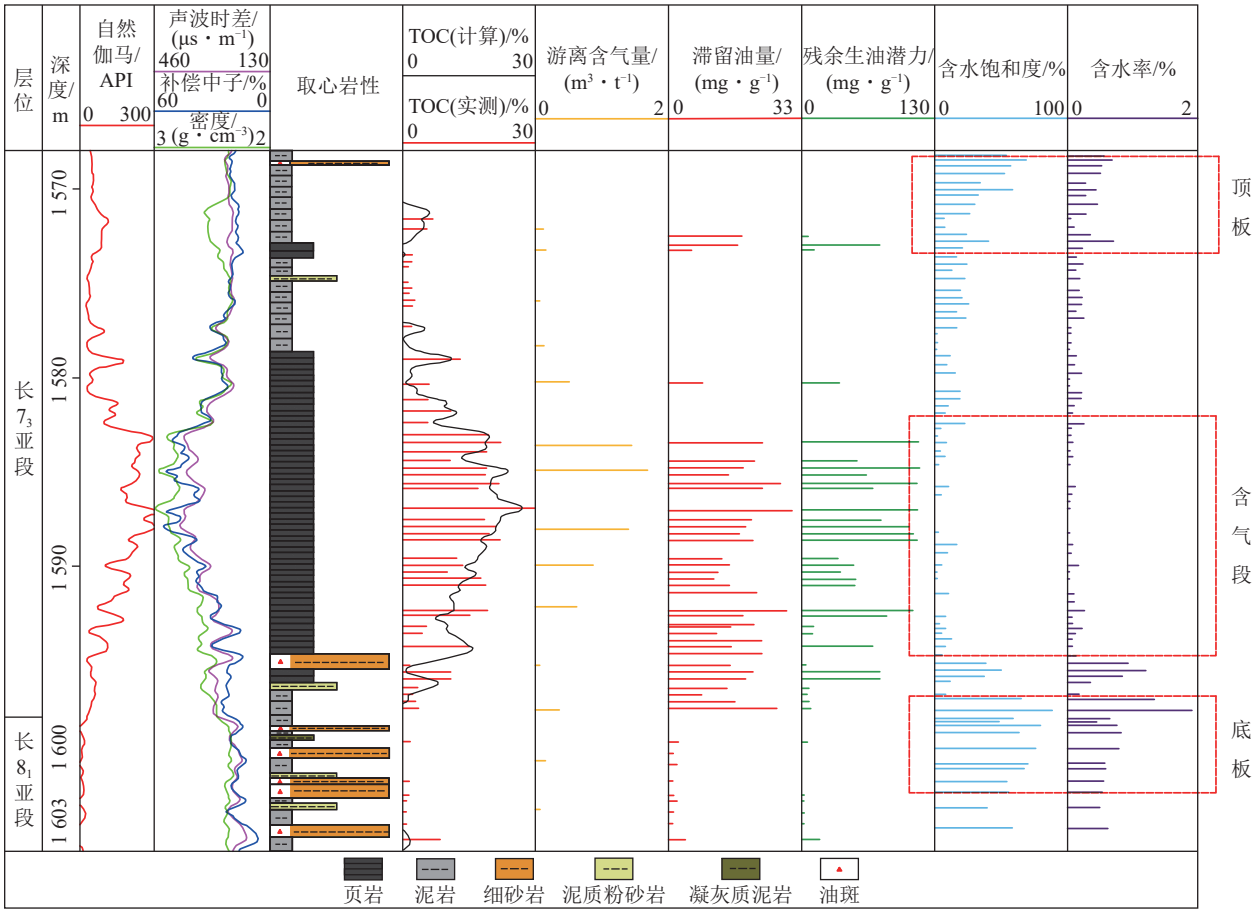

图 1 延安地区延长组页岩气储层含气段及顶底板含水饱和度情况

Fig.1 Water saturation of gas bearing sections, top floor and bottom floor in Yanchang shale gas reservoirs in Yan'an area

过 Young-Laplace 公式[26]计算:

$$P_c = \frac{2\gamma\cos\theta}{R} \tag{1}$$

式中: P_c 为毛细管压力, MPa; γ 为气液界面张力, N/m; θ 为接触角, (°); R 为孔喉半径, m。

突破压力是表征具有复杂孔隙结构盖层的毛细管封闭能力最直观的参数。从式 (1) 可知, 盖层突破压力主要受气液界面张力、盖层接触角及孔隙结构影响。此外, ZHANG 等[27]指出, 致密岩石的突破压力还受到含水饱和度的影响, 突破压力与含水饱和度之间呈指数关系。

理论上突破压力等于盖层连通孔隙中最小孔喉处对应的毛细管压力, 也可解释为盖层处于临界突破状态时 CO_2 压力与上覆静水压力的压差:

$$P_d = P_{CO_2,critical} - P_w \tag{2}$$

式中: P_d 为盖层突破压力, MPa; $P_{CO_2,critical}$ 为盖层处于临界突破状态时 CO_2 压力, MPa; P_w 为盖层上覆静水压力, MPa。

1.4 侧向封闭机理

由于页岩气储层的含水饱和度相对较低, 不能形成类似盖层的毛细封闭机制。注入的 CO_2 会以达西流动或扩散形式在水平方向上运移。采用 CMG 油藏模拟软件建立了页岩气水平井数值模型, 分析了 CO_2 注入页岩气储层后在水平方向上的运移情况。模型尺寸为 1 900 m×1 000 m×70 m, 水平井长 1 600 m, 裂缝段数 15 段, 缝间距为 100 m, 基质渗透率为 5×10^{-7} μm^{-2}。储层初始压力设置为 5 MPa(CH_4), CO_2 注入模式为 10 000 m^3/d 定量注入, 限压 20 MPa。注入 100 a 后储层压力和 CO_2 摩尔分数的分布如图 2 所示, 压力波及区域为水平井周 300 m 范围内, CO_2 仅分布于水平井及裂缝周围数十米范围内。

在水平方向上 SRV 被未经改造的致密页岩包围, 形成对 CO_2 侧向运移的阻碍。虽然 SRV 以外的致密页岩并不能像顶板盖层一样完全阻隔 CO_2 的运移, 但 CO_2 在水平方向上向 SRV 以外区域运移的速度非常缓慢, 波及范围较小, 且始终位于顶板盖层之下, 因此 CO_2 通过侧向运移发生泄漏的风险很小。

2 封存机制

封存机制指 CO_2 在封存地质体中长期滞留的形式。不同学者针对不同地质体提出了不同的封存机

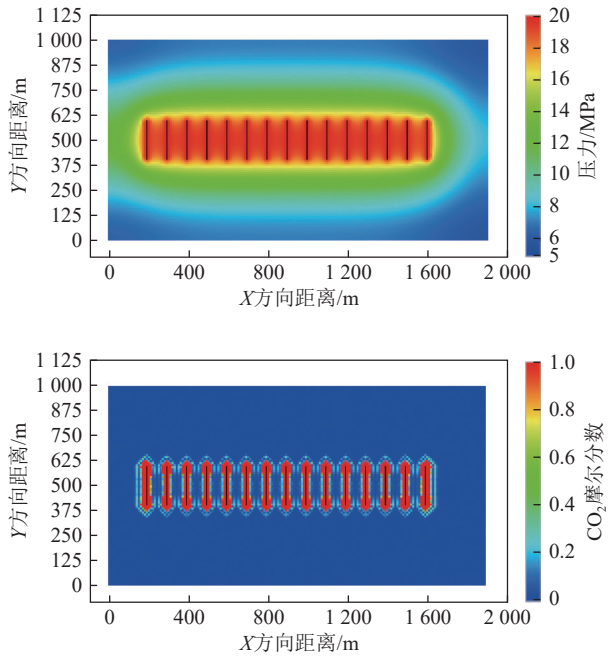

图 2　CO_2 注入 100 a 后储层压力和 CO_2 摩尔分数的分布

Fig.2　Distribution of reservoir pressure and CO_2 mole fraction after 100 years of CO_2 injection

制, 主要包含以下几类:

1) 构造封存, CO_2 注入后在浮力作用下发生运移, 最终聚集在非渗透性构造圈闭下, 以超临界态长期稳定存在的封存形式, 常见于深部咸水层封存。

2) 残余封存, CO_2 羽流扫掠过的区域发生咸水渗吸, 部分 CO_2 被毛细管力固定而无法运移, 在储层岩石孔隙中以非连续的 CO_2 "气泡" 或 "气段" 存在的封存形式, 常见于咸水层封存。

3) 溶解封存, CO_2 注入储层后, 部分溶解于地层流体的封存机制, 在深部咸水层、油气藏等多种封存地质体中都存在。

4) 吸附封存, CO_2 在吸附作用下被固定在岩石孔隙表面的封存形式, 常见于页岩层、煤层封存。

5) 游离封存, 泛指一切以超临界态、液态或气态形式游离存在于孔隙或裂隙中的封存形式。

6) 矿化封存, CO_2 溶于地层水后形成碳酸根离子, 并与地层水中的 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}等金属阳离子结合形成碳酸盐的封存形式。在基性或超基性岩层中 (如玄武岩), CO_2 矿化速率较快, 可以在数年时间内将注入的 CO_2 全部转化为碳酸盐矿物[28], 在砂岩或页岩地层中, CO_2 矿化速率非常缓慢, 通常需要上千年的时间才能形成一定规模[29], 在煤层中很难发生 CO_2 矿化。

上述 6 类封存机制并非完全独立互斥, 例如构造封存和残余封存本质上也可视作游离封存。基于 SRV 为有效封存空间的前提, 构造封存不适用于描述 CO_2 在页岩气储层的封存状态, 且由于页岩气储层的含水饱和度通常较低, 难以形成残余封存机制。因此, 笔者以游离、吸附、溶解和矿化 4 种封存机制来描述 CO_2 在页岩气储层中的滞留形式。图 3 所示的概念模型系统地阐明了 CO_2 在页岩气储层中的圈闭机理和封存机制。

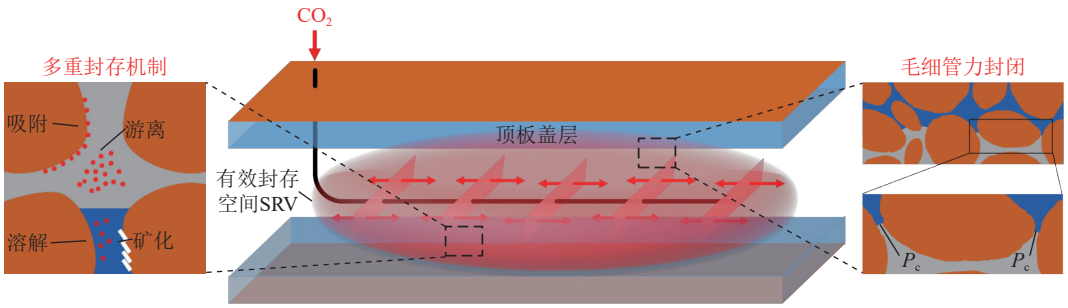

图 3　页岩气储层 CO_2 封存概念模型

Fig.3　Conceptual model of CO_2 storage in shale gas reservoirs

3　封存潜力模型

页岩气储层 CO_2 封存中矿化封存机制客观上存在, 但由于矿化反应所需时间漫长, 矿化封存潜力不具有工程价值, 因而在本文所构建封存潜力模型中, 只考虑游离、吸附和溶解 3 种封存机制。基于有效容积法的思想, 假设 SRV 内的孔隙空间全部由游离、吸附和溶解 3 种状态的 CO_2 所占据。

游离态 CO_2 的封存潜力可以表示为

$$C_f = \frac{P\varphi M_{CO_2}(1 - S_w - V_a)}{ZRT} \tag{3}$$

式中: C_f 为单位体积页岩内游离态 CO_2 的封存潜力, kg/m^3; P 为 CO_2 封存压力, Pa; φ 为储层平均孔隙度, %; M_{CO_2} 为 CO_2 的摩尔质量, 取 0.044 kg/mol; S_w 为储层平均含水饱和度, %; V_a 为单位体积页岩内吸附相 CO_2 占据的体积; Z 为气体压缩因子; R 为通用气体常数, 取 8.314 J/(mol · kg); T 为储层温度, K。

CO_2 在页岩中的吸附行为可以用 Langmuir 模型

来描述:

$$n_a = V_L \frac{P}{P_L + P} \tag{4}$$

其中, n_a 为单位质量页岩中的 CO_2 吸附量, mol/kg; V_L 为 Langmuir 体积, mol/kg; P_L 为 Langmuir 压力, Pa。V_L 和 P_L 可通过等温吸附试验拟合得到, 则单位体积页岩内吸附态 CO_2 的封存潜力及吸附相体积可以表示为

$$C_a = V_L \frac{P}{P_L + P} \rho_{shale} M_{CO_2} \tag{5}$$

$$V_a = \frac{C_a}{\rho_a} \tag{6}$$

式中: C_a 为单位体积页岩内吸附态 CO_2 的封存潜力, kg/m^3; ρ_{shale} 为页岩密度, kg/m^3; ρ_a 为吸附态 CO_2 的密度, kg/m^3。

溶解态 CO_2 的封存潜力可以表示为

$$C_d = \varphi S_w k_{CO_2} \tag{7}$$

其中, C_d 为单位体积页岩中溶解态 CO_2 的封存潜力, kg/m^3; k_{CO_2} 为 CO_2 在地层水中的溶解度, kg/m^3。CO_2 溶解度受温度、压力、离子浓度等因素的影响, 可通过相关模型计算。

单井控制 SRV 内 CO_2 总封存潜力可以表示为

$$C_t = V_{SRV}\left(\frac{P\varphi M_{CO_2}(1 - S_w - V_a)}{ZRT} + V_L \frac{P}{P_L + P}\rho_{shale} M_{CO_2} + \varphi S_w k_{CO_2}\right) \tag{8}$$

其中, V_{SRV} 为改造储层体积, m^3。CO_2 封存压力决定了封存潜力, 增大 CO_2 封存压力可增加储层封存容量和提高单井注入率, 然而封存压力过大时可能导致盖层发生毛细管突破或水力破裂。因此在考虑盖层安全性的条件下, 最大封存压力必须满足以下约束条件:

$$P \leqslant P_{max} = \min\begin{Bmatrix} 0.8(P_d + P_w) \\ 0.8(\sigma_h + \sigma_T) \end{Bmatrix} \tag{9}$$

式中: 0.8 为安全冗余系数; P_{max} 为最大封存压力, MPa; P_d 为盖页岩层 CO_2 突破压力, MPa; P_w 为盖层静水压力, MPa; σ_h 为最小水平主应力, MPa; σ_T 为盖层抗拉强度, MPa。

4 封存潜力评估

4.1 封存状态参数的确定

4.1.1 CO_2 密度及压缩因子

CO_2 的密度和压缩因子与温度和压力相关, 采用美国国家标准技术研究所开发的 NIST REFPROP 软件计算不同温度和压力条件下的 CO_2 密度及压缩因子, 计算结果如图 4 所示。

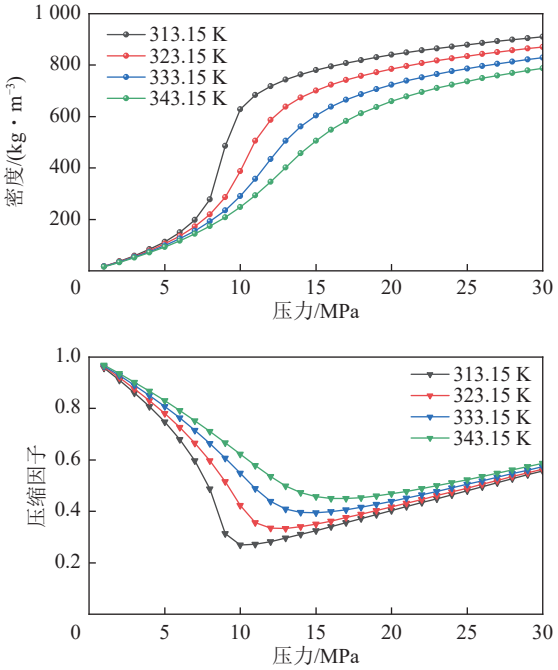

图 4 不同温度和压力条件下 CO_2 密度及压缩因子

Fig.4 CO_2 density and compression factor under different temperature and pressure conditions

4.1.2 CO_2 溶解度

CO_2 在地层水中的溶解度与温度、压力和离子成分相关。DUAN 等[30-31]建立了适用于温度在 273～533 K, 压力在 0～200 MPa 内的 CO_2 溶解度计算模型。该模型具有较高的计算精度, 被广泛用于 CO_2 在水溶液中溶解度的预测。CO_2 溶解度可根据式 (10) 计算:

$$\ln m_{CO_2} = \ln y_{CO_2}\phi_{CO_2}P - \mu_{CO_2}^{1(0)}/RT - 2\lambda_{CO_2-Na}\left(m_{Na} + m_K + 2m_{Ca} + 2m_{Mg}\right) - \zeta_{CO_2-Na-Cl} m_{Cl}\left(m_{Na} + m_K + m_{Mg} + m_{Ca}\right) + 0.07 m_{SO_4} \tag{10}$$

式中: m_{CO_2} 为 CO_2 溶解度, mol/kg; y_{CO_2} 为气相中的 CO_2 摩尔分数; ϕ_{CO_2} 为 CO_2 的逸度系数; $\mu_{CO_2}^{1(0)}$ 为液相和气相中 CO_2 标准化学势差; λ_{CO_2-Na} 为二元相互作用参数; $\zeta_{CO_2-Na-Cl}$ 为三元相互作用参数。

气相中的 CO_2 摩尔分数可根据式 (11) 计算:

$$y_{CO_2} = (P - P_{H_2O})/P \tag{11}$$

式中: P_{H_2O} 为水的饱和蒸汽压。

CO_2 的逸度系数可根据以下经验公式计算:

$$\phi_{CO_2} = c_1 + [c_2 + c_3T + c_4/T + c_5/(T - 150)]P + (c_6 + c_7T + c_8/T)P^2 + (c_9 + c_{10}T + c_{11}/T)\ln P + (c_{12} + c_{13}T)/P + c_{14}/T + c_{15}T^2 \tag{12}$$

$\mu_{CO_2}^{1(0)}$、λ_{CO_2-Na}和$\zeta_{CO_2-Na-Cl}$可根据以下经验公式计算:

$$P_{ar}=a_1+a_2T+a_3/T+a_4T^2+a_5(630-T)+a_6P+a_7P\ln T+a_8P/T+a_9P/(630-T)+a_{10}P^2/(630-T)^2+a_{11}T\ln P \tag{13}$$

式中: P_{ar} 为 $\mu_{CO_2}^{1(0)}$、λ_{CO_2-Na}和$\zeta_{CO_2-Na-Cl}$三个参数之一; a_1～a_{11}、c_1～c_{15}为经验参数, 具体取值方法可参阅文献[30-31]。

根据上述模型计算得到不同温度和压力条件下 CO_2 在纯水中的溶解度如图 5 所示。

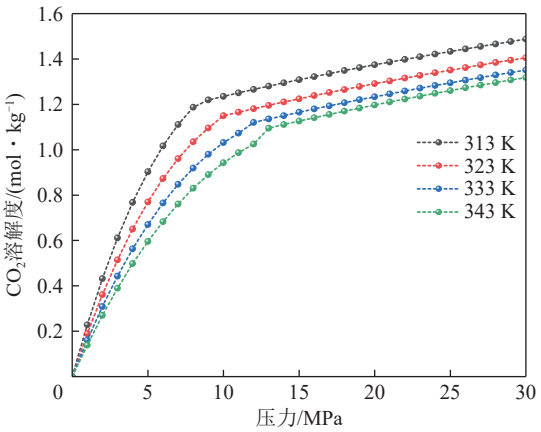

图 5　不同温度压力条件下 CO_2 在水中的溶解度

Fig.5　Solubility of CO_2 in water under different temperature and pressure conditions

4.1.3　CO_2 吸附参数

通过等温吸附试验确定 CO_2 在页岩上的吸附参数。我国目前页岩气开发的主力层位为四川盆地五峰-龙马溪组, 试验样品采用五峰-龙马溪组露头页岩。等温吸附试验依据《页岩甲烷等温吸附测定方法 第 1 部分: 容积法》(GB/T 35210.1—2017) 开展。在 323 K 条件测定了不同压力条件下 CO_2 的吸附量。容积法直接测量的过剩吸附量没有考虑吸附相体积对计算结果的影响, 通过式 (14) 可将过剩吸附量换算为绝对吸附量:

$$n_{ex}=n_{ab}\left(1-\frac{\rho_g}{\rho_a}\right) \tag{14}$$

式中: n_{ex} 为过剩吸附量, mol/kg; n_{ab} 为绝对吸附量, mol/kg; ρ_g 为气相 CO_2 密度, kg/m^3; ρ_a 为吸附相 CO_2 密度, kg/m^3。

等温吸附试验结果如图 6 所示, CO_2 过剩吸附量随压力的升高先增加后减小, 换算成绝对吸附量后采用 Langmuir 模型进行拟合, 得到 Langmuir 体积和 Langmiur 压力分别为 0.35 mol/kg 和 3.23 MPa。

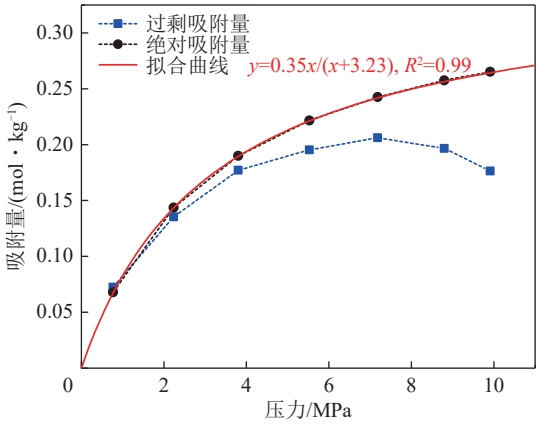

图 6　等温吸附试验结果

Fig.6　Result of isothermal adsorption experiment

4.2　单井封存潜力评估

根据我国页岩气勘探开发的一般经验, 地层参数的设定见表 2。

表 2　模型参数设定

Table 2　Parameters setting of the model

参数	数值	依据
φ/%	5	邹才能等[32]
S_w/%	30	李海涛等[24]
ρ_{shale}/(kg · m^{-3})	2 600	欧传根等[33]
P_d/MPa	1.25	KIM等[34]
P_w/MPa	20	据2 000 m埋深估计
σ_h/MPa	50	张培先等[35]
σ_T/MPa	12	田时峰等[36]
V_{SRV}/(m×m×m)	1 500×200×40	李海涛等[24]

不同封存压力下单井控制 SRV 内的 CO_2 封存潜力如图 7 所示, CO_2 封存潜力随封存压力的增大而增加。考虑盖层安全性约束条件, 最大封存压力限定为

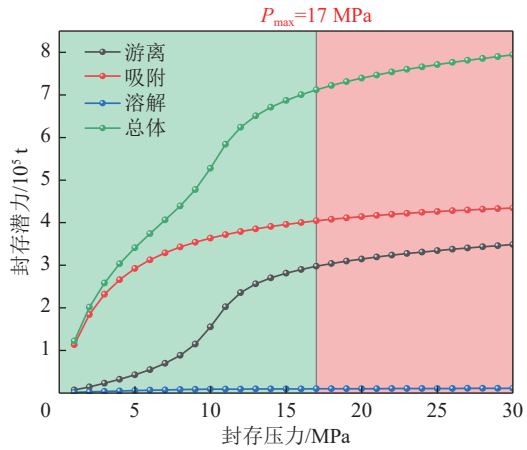

图 7　单井控制 SRV 内的 CO_2 封存潜力

Fig.7　CO_2 storage potential within the SRV controlled by a single well

17 MPa, 此时单井总体封存潜力为 7.12×10^5 t, 其中游离封存潜力为 2.98×10^5 t, 吸附封存潜力为 4.04×10^5 t, 溶解封存潜力为 0.1×10^5 t。在低压阶段 (< 12 MPa) CO_2 封存潜力随压力增加而快速增长; 在高压阶段 (> 12 MPa), CO_2 封存潜力随压力的增速降低。过高的封存压力所带来的封存潜力的提升有限, 但导致 CO_2 泄漏的风险迅速增加, 因此枯竭页岩气储层中 CO_2 封存压力不宜过高。

图 8 展示了不同封存压力下 3 种封存机制的占比, 游离封存机制和吸附封存机制贡献了绝大部分封存潜力。随着封存压力的增加, 游离封存机制占比增加, 吸附封存占比降低。达到最大封存压力时, 游离封存机制的占比为 41.82%, 吸附封存机制的占比为 56.79%, 溶解封存机制的占比为 1.39%。

上述单井封存潜力是根据我国页岩气开发的一般经验给出的算例, 特定地层封存潜力与储/盖层物性、埋深等条件有关, 在封存潜力精确评估时应根据实际地层条件设置相应的计算参数。

4.3 我国枯竭页岩气储层封存潜力初步评估

根据文献及公开资料显示, 截至 2021 年中国石油天然气 (集团) 有限公司页气井数为 1 330 口, 中国石油化工 (集团) 有限公司涪陵气田的页岩气井数为 779 口。此外, 邹才能等[32]根据探明页岩气地质储量估计我国未来可新增页岩气井数量达 17 000 口。按单井封存潜力 7.12×10^5 t 估计, 我国现有页岩气井的 CO_2 封存潜力为 15.02 亿 t(截至 2021 年), 未来新增页岩气井的封存潜力为 121.04 亿 t。其中, 四川盆地及其邻近区域埋深小于 3 500 m 的中浅层未来新增页岩气井的封存潜力为 38.45 亿 t, 埋深 3 500～4 500 m 的深层未来新增页岩气井的封存潜力为 42.72 亿 t, 埋深大于 4 500 m 的超深层未来新增页岩气井的封存潜力为 11.39 亿 t。在中上扬子地区未来新增页岩气井的封存潜力为 28.48 亿 t(表 3)。

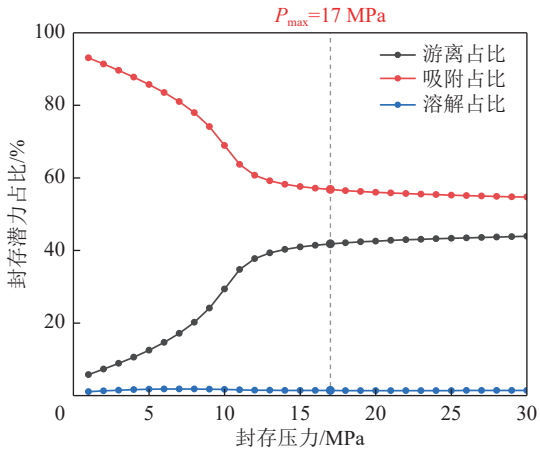

图 8 游离、吸附、溶解封存机制的占比

Fig.8 Proportion of dissociation, adsorption, dissolution and storage mechanisms

值得注意的是, 上述 CO_2 封存潜力是基于有限的试验结果和公开资料所做的初步评估。不同地区页岩气储层的埋深、地温、矿物组成、孔隙度、含水饱和度等参数均有不同, 顶板盖层的突破压力和力学性质也有差异。对我国枯竭页岩气储层 CO_2 封存潜力更加准确的评估有赖于工业界和学术界进一步研究和公开不同地区页岩气储层更详细的地质参数。

表 3 我国页岩气储层 CO_2 封存潜力评估

Table 3 Assessment table of CO_2 storage potential in shale gas reservoirs in China

类型	区域	井数/口	CO_2封存潜力/亿 t
现有页岩气井	四川盆地及其邻近区域	2 109	15.02
中浅层未来新增井	四川盆地及其邻近区域	5 400	38.45
深层未来新增井	四川盆地及其邻近区域	6 000	4 272
超深层未来新增井	四川盆地及其邻近区域	1 600	11.39
中上扬子地区未来新增井	中上扬子地区	4 000	28.48

5 结 论

1) 页岩气藏非常致密, 只有经过压裂改造的页岩气储层才具有开展 CO_2 地质封存的可行性, 以 SRV 作为页岩气储层单井注入的有效 CO_2 封存空间是相对可靠的估计。

2) 在垂直方向上, 毛细管封闭是页岩盖层对 CO_2 的主要封闭机理; 在水平方向上 SRV 被未经改造的致密页岩包围, 形成对 CO_2 侧向运移的阻碍。

3) CO_2 在页岩气储层中存在游离、吸附、溶解和矿化 4 种封存机制; 但由于矿化反应所需时间漫长, 矿化封存潜力不具有工程价值。

4) 建立了 CO_2 封存潜力模型, 基于我国页岩气勘探开发的一般经验估计单井控制 SRV 内的最大 CO_2 封存潜力为 7.12×10^5 t, 我国现有页岩气井的 CO_2 封存潜力为 15.02 亿 t(截至 2021 年), 未来新增页岩气井的封存潜力为 121.04 亿 t。

参考文献(References):

[1] 赵鲁涛, 李丰荣, 李照源, 等. 中国绿色低碳经济政策: 进展与展望[J]. 绿色矿山, 2023, 1(1): 128−137.
ZHAO Lutao, LI Fengrong, LI Zhaoyuan, et al. China's green and low-carbon economic policies: Progress and prospects[J]. Journal of Green Mine, 2023, 1(1): 128−137.

[2] 邓安健, 郭海波, 胡洁, 等. GOSAT 卫星数据监测中国大陆上空 CO_2 浓度时空变化特征[J]. 遥感学报, 2020, 24(3): 319−325.
DENG Anjian, GUO Haibo, HU Jie, et al. Temporal and distribution characteristic of CO_2 concentration over China based on GOSAT satellite data[J]. Journal of Remote Sensing, 2020, 24(3): 319−325.

[3] Our world in data. Annual CO_2 emissions by world region[DB/OL]. (2024−03−04)[2025−02−02]. https://ourworldindata.org/grapher/annual-co-emissions-by-region.

[4] AMINU M D, ALI NABAVI S, ROCHELLE C A, et al. A review of developments in carbon dioxide storage[J]. Applied Energy, 2017, 208: 1389−1419.

[5] 崔国栋, 胡哲, 宁伏龙, 等. 咸水层毛管力圈闭机制及对非纯 CO_2 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 CO_2 injection into saline aquifers[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(7): 2791−2801.

[6] ZHANG X, WEI B, SHANG J, et al. Alterations of geochemical properties of a tight sandstone reservoir caused by supercritical CO_2-brine-rock interactions in CO_2-EOR and geosequestration[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2018, 28: 408−418.

[7] 桑树勋, 刘世奇, 朱前林, 等. CO_2 地质封存潜力与能源资源协同的技术基础研究进展[J]. 煤炭学报, 2023, 48(7): 2700−2716.
SANG Shuxun, LIU Shiqi, ZHU Qianlin, et al. Research progress on technical basis of synergy between CO_2 geological storage potential and energy resources[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(7): 2700−2716.

[8] 赵玉龙, 黄义书, 张涛, 等. 页岩气藏超临界 CO_2 压裂−提采−封存研究进展[J]. 天然气工业, 2023, 43(11): 109−119.
ZHAO Yulong, HUANG Yishu, ZHANG Tao, et al. Research progress on supercritical CO_2 fracturing, enhanced gas recovery and storage in shale gas reservoirs[J]. Natural Gas Industry, 2023, 43(11): 109−119.

[9] ZHAO J Z, REN L, SHEN C, et al. Latest research progresses in network fracturing theories and technologies for shale gas reservoirs[J]. Natural Gas Industry B, 2018, 5(5): 533−546.

[10] 翁定为, 雷群, 管保山, 等. 中美页岩油气储层改造技术进展及发展方向[J]. 石油学报, 2023, 44(12): 2297−2307.
WENG Dingwei, LEI Qun, GUAN Baoshan, et al. Progress and development directions of reservoir stimulation techniques for shale oil and gas in China and the United States[J]. Acta Petrolei Sinica, 2023, 44(12): 2297−2307.

[11] ZHOU J P, TIAN S F, XIAN X F, et al. Comprehensive review of property alterations induced by CO_2–shale interaction: Implications for CO_2 sequestration in shale[J]. Energy & Fuels, 2022, 36(15): 8066−8080.

[12] EDWARDS R W J, CELIA M A, BANDILLA K W, et al. A model to estimate carbon dioxide injectivity and storage capacity for geological sequestration in shale gas wells[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(15): 9222−9229.

[13] 汤积仁, 张靖, 卢义玉, 等. 页岩对 CO_2 的绝对吸附量及其影响因素试验研究[J]. 煤炭学报, 2020, 45(8): 2838−2845.
TANG Jiren, ZHANG Jing, LU Yiyu, et al. Absolute adsorption capacity of shale on CO_2 and its influencing factors[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(8): 2838−2845.

[14] HU K, HERDEGEN V, MISCHO H. Carbon dioxide adsorption to 40 MPa on extracted shale from Sichuan Basin, southwestern China[J]. Fuel, 2022, 318: 123666.

[15] 代旭光, 王猛, 冯光俊, 等. 超临界 CO_2−水−页岩作用矿物溶蚀/沉淀特征及其对页岩吸附性的影响[J]. 煤炭学报, 2023, 48(7): 2813−2826.
DAI Xuguang, WANG Meng, FENG Guangjun, et al. Mineralogical erosion and precipitation characteristics and their effects on adsorption property of shale during $scCO_2$−H_2O−shale interaction[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(7): 2813−2826.

[16] GOODMAN A, HAKALA A, BROMHAL G, et al. U. S. DOE methodology for the development of geologic storage potential for carbon dioxide at the national and regional scale[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 5(4): 952−965.

[17] 李小春, 刘延锋, 白冰, 等. 中国深部咸水含水层 CO_2 储存优先区域选择[J]. 岩石力学与工程学报, 2006, 25(5): 963−968.
LI Xiaochun, LIU Yanfeng, BAI Bing, et al. Ranking and screening of CO_2 saline aquifer storage zones in China[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2006, 25(5): 963−968.

[18] BACHU S, ADAMS J J. Sequestration of CO_2 in geological media in response to climate change: Capacity of deep saline aquifers to sequester CO_2 in solution[J]. Energy Conversion and Management, 2003, 44(20): 3151−3175.

[19] BACHU Stefan, BONIJOLY D, BRADSHAW J, et al. Estimation of CO_2 storage capacity in geological media-phase II[C]//Carbon Sequestration Leadership Forum, Paris. France, 2007.

[20] 桑树勋, 刘世奇, 王文峰, 等. 深部煤层 CO_2 地质存储与煤层气强化开发有效性理论及评价[M]. 北京: 科学出版社, 2020: 403−435.

[21] 贾承造, 庞雄奇, 宋岩. 论非常规油气成藏机理: 油气自封闭作用与分子间作用力[J]. 石油勘探与开发, 2021, 48(3): 437−452.
JIA Chengzao, PANG Xiongqi, SONG Yan. The mechanism of unconventional hydrocarbon formation: Hydrocarbon self-containment and intermolecular forces[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(3): 437−452.

[22] 贾承造. 论非常规油气对经典石油天然气地质学理论的突破及意义[J]. 石油勘探与开发, 2017, 44(1): 1−11.
JIA Chengzao. Breakthrough and significance of unconventional oil and gas to classical petroleum geological theory[J]. Petroleum Exploration and Development, 2017, 44(1): 1−11.

[23] 郭旭升, 胡东风, 俞凌杰, 等. 页岩自封闭性与页岩气保存的微观机理研究[J]. 石油实验地质, 2023, 45(5): 821−831.
GUO Xusheng, HU Dongfeng, YU Lingjie, et al. Study on the micro mechanism of shale self-sealing and shale gas preservation[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2023, 45(5): 821−831.

[24] 李海涛, 王科, 张庆, 等. 基于修正容积法计算页岩气井改造区原始天然气地质储量[J]. 天然气工业, 2017, 37(11): 61−69.
LI Haitao, WANG Ke, ZHANG Qing, et al. Calculation of OGIP in the stimulated zone of a shale gas well based on the modified volumetric method[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(11): 61−69.

[25] SONG J, ZHANG D X. Comprehensive review of caprock-sealing mechanisms for geologic carbon sequestration[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(1): 9−22.

[26] ZHANG C, WANG M L. A critical review of breakthrough pressure for tight rocks and relevant factors[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2022, 100: 104456.

[27] ZHANG Cheng, YU Qingchun. Breakthrough pressure and permeability in partially water saturated shales using methane–carbon dioxide gas mixtures: An experimental study of Carboniferous shales from the eastern Qaidam Basin, China[J]. AAPG Bull, 2019, 103(2): 273−301.

[28] MATTER J M, STUTE M, SNÆBJÖRNSDOTTIR S Ó, et al. Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions[J]. Science, 2016, 352(6291): 1312−1314.

[29] LIU D Q, LI Y L, AGARWAL R K. Numerical simulation of long-term storage of CO_2 in Yanchang shale reservoir of the Ordos basin in China[J]. Chemical Geology, 2016, 440: 288−305.

[30] DUAN Z H, SUN R. An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2 000 bar[J]. Chemical Geology, 2003, 193(3−4): 257−271.

[31] DUAN Z H, SUN R, ZHU C, et al. An improved model for the calculation of CO_2 solubility in aqueous solutions containing Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, and SO_4^{2-}[J]. Marine Chemistry, 2006, 98(2-4): 131−139.

[32] 邹才能, 赵群, 丛连铸, 等. 中国页岩气开发进展、潜力及前景[J]. 天然气工业, 2021, 41(1): 1−14.
ZOU Caineng, ZHAO Qun, CONG Lianzhu, et al. Development progress, potential and prospect of shale gas in China[J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(1): 1−14.

[33] 欧传根, 唐诚, 王崇敬, 等. 基于多元自适应回归样条的页岩密度计算模型[J]. 录井工程, 2021, 32(1): 1−5.
OU Chuangen, TANG Cheng, WANG Chongjing, et al. Shale density calculation model based on multivariate adaptive regression splines[J]. Mud Logging Engineering, 2021, 32(1): 1−5.

[34] KIM S, SANTAMARINA J C. CO_2 breakthrough and leak-sealing–Experiments on shale and cement[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 19: 471−477.

[35] 张培先, 高全芳, 何希鹏, 等. 南川地区龙马溪组页岩气地应力场特征及对产量影响分析[J]. 油气地质与采收率, 2023, 30(4): 55−65.
ZHANG Peixian, GAO Quanfang, HE Xipeng, et al. Characteristics of *in situ* stress field and its influence on shale gas production from Longmaxi Formation in Nanchuan area[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2023, 30(4): 55−65.

[36] 田时锋, 周军平, 鲜学福, 等. 超临界 CO_2 作用下页岩抗拉强度的变化规律[J]. 煤炭学报, 2023, 48(7): 2728−2736.
TIAN Shifeng, ZHOU Junping, XIAN Xuefu, et al. Effect of supercritical CO_2 on alteration of tensile strength of shale[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(7): 2728−2736.