

CO₂ 地质封存技术进展与废弃矿井采空区封存 CO₂

黄定国¹, 杨小林², 余永强², 梁为民²

(1. 河南理工大学 材料科学与工程学院, 河南 焦作 454000;

2. 河南理工大学 土木工程学院, 河南 焦作 454000)

摘要: CO₂ 的封存场所包括海洋和地下, 其中地质封存研究较多。详细介绍了目前 CO₂ 地质封存的主要手段包括深部咸水层封存、油气田封存(废弃油气田封存和 CO₂ 驱油) 以及废弃煤层封存(CO₂ 驱气), 并论述了这些封存技术的研究进展。最后研究了中国的煤矿废弃矿井采空区封存 CO₂ 的实际情况及优势, 最后提出了相关的建议。

关键词: CO₂ 封存; CO₂ 驱油; 煤矿废弃矿井; 采空区

中图分类号: X701; TE341

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011) 05-0093-04

目前世界一次能源、特别是中国一次能源以化石能源为主, CO₂ 排放量将不断增长。降低 CO₂ 量除了采取主动措施减少排放(如提高能源效率、开发洁净能源等) 和提高地球陆地系统对 CO₂ 的吸收能力(碳汇) 外, 对已经产生的 CO₂ 进行人为处置成为近年来人们关注的焦点。CO₂ 人为处置一方面是做好 CO₂ 的利用, 即使用 CO₂ 合成制品, 但受技术限制, 潜力有限; 另一方面是对 CO₂ 进行封存。

1 CO₂ 封存研究概况

目前 CO₂ 人工封存的场所主要是海洋和地下。

CO₂ 海洋封存技术 20 世纪 70 年代在澳大利亚出现, 在海洋国家得到较多的研究, 其中日本 RITE (财团法人地球环境产业技术研究机构) 进行的研究较为深入, 已经取得了丰富的成果。虽然海洋处理 CO₂ 的潜力非常巨大, 但由于海洋生态系统的复杂性和测试方法的局限性, 无法准确估测 CO₂ 的大规模注入对海洋生态系统的影响, 因此目前该技术仍停留在实验研究阶段。

CO₂ 地质封存具有广泛的应用前景。美国普林斯顿大学研究表明, 仅美国 Viking 地层封存 CO₂ 的能力可达 2000 亿 t; 日本 RITE 2005 年对全日本

800~4000 m 地层封存容量计算结果为 1460 亿 t, 而该机构 1993 年的调查计算结果为 914 亿 t; 有研究资料估算了世界范围内 CO₂ 的地下贮存容量, 可用于贮存 CO₂ 的陆地沉积盆地面积约 7000 万 km²; 假定平均可用厚度为 200 m, 含水层平均孔隙度 10%, 可容纳 CO₂ 达 5.6×10^{13} t; 若以 20% 平均孔隙度计算, 全球陆基深部含水层可容纳 CO₂ $1 \times 10^{13} \sim 20 \times 10^{13}$ t^[1]。中国的能源、产业和 CO₂ 集中发生源分布的特征, 决定了其适用 CO₂ 的地质封存。根据中国主要沉积盆地咸水层容积、油气藏容积和煤层去容积估算, CO₂ 地质封存量可达 1.4548×10^{12} t^[2]。

CO₂ 地质封存技术的基本思路为: 把从集中排放源(发电厂、钢铁厂等) 分离得到的 CO₂ 注入到地下深处具有适当封闭条件的地层中隔离起来。主要包括废气分离、压缩、输送和调压注入等几个环节。目前研究较多且具有应用价值的 CO₂ 地下封存方式主要有: ①沉积盆地内的深部咸水层封存; ②油气田封存。包括已废弃或无商业开采价值的油气田封存和开采中的油气田封存(提高石油采收率的 CO₂ 驱油技术——CO₂-EOR); ③无商业开采价值的深部煤层封存(加强煤层气回收的 CO₂ 驱气技术——CO₂-ECBMR)。

收稿日期: 2011-06-03 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 河南理工大学博士基金资助项目(648409)

作者简介: 黄定国(1964—), 男, 河南偃师人, 教授, 工学博士, 2004 年毕业于日本国立山形大学, 现从事洁净煤技术与教学工作。

2 CO₂ 地质封存技术研究和应用现状

2.1 沉积盆地深部咸水层封存 CO₂

深部咸水层处置 CO₂ 有 3 种机制: 一为液体填埋, 是将 CO₂ 以气体或超临界流体的形态存储在低渗透性的岩石盖层下; 二为溶解填埋, 是将 CO₂ 直接溶解在地下水中; 三为矿物填埋, 是将 CO₂ 压入地层后与其中的矿物发生化学反应生成次生碳酸矿物并沉淀。

深部咸水层封存 CO₂ 应具备一定地质和温压条件。将 CO₂ 以超临界流体形态注入地下储层, 只有在地表以下 800 m 深处才能保持 CO₂ 的超临界流体形态。考虑到泄漏等因素, CO₂ 封存深度至少应在地下 1000 m 以下。另外, CO₂ 层要有足够的孔隙以保证良好的渗透性, 以便超临界 CO₂ 渗入和流通。为防止 CO₂ 泄漏, 储层上部要有页岩等盖层并能与饮用水源隔离。图 1 为 CO₂ 深部含水层处理工艺。



图1 CO₂ 深部含水层处理工艺

挪威国家石油公司在北海斯莱普内尔(Sleipner)含咸水层 CO₂ 存储工程是世界上第一个完全为了对 CO₂ 进行地质封存而实施的具有商业规模的工程, 为 CO₂ 的地质封存及监测提供了宝贵的经验。该项目 CO₂ 储层为高渗透性砂岩, 储层顶面平坦, 盖层为页岩, 埋深 800 ~ 1000 m, 厚 200 ~ 300 m, 面积约 $3.2 \times 10^4 \text{ km}^2$, CO₂ 储存能力达 60 Mt。封存工艺为首先将开采出的含有大量 CO₂ 的天然气进行分离, 然后将 CO₂ 通过一根长 4 km 的管道直接泵入北海海底以下 800 ~ 1000 m 的储层中。自 1996 年 10 月项目建成以来, 每年向地下充注 CO₂ 约 100 万 t, 迄今为止已累计封存 CO₂ 约 12 Mt^[4]。据报道, 该公司因封存 CO₂ 而节省的环境税已经足以收回其成本并有收益。国际能源组织(IEA) 注资 4800 万美元对该项目 CO₂ 封存效果进行了监测, 迄今已用人工地震方法进行了 2 次监测, 表明 CO₂ 储存状态良好, 无泄漏迹象。1989 年以来, 加拿大实施了 48

处酸性气体(CO₂ 和 H₂S 混合物) 的地质封存, 现仍有 41 处在工作, 截至 2003 年底共储存 CO₂ 2.5 Mt, H₂S 2 Mt。所用储层主要是含咸水地层, 其次是采空的油气藏或其下方的水层。围岩以碳酸盐岩为主, 其次为砂页岩, 盖层多数为页岩, 少数为致密灰岩、蒸发岩和硬石膏层。

阿尔及利亚的 In Salah 项目, 2004 年 7 月开始实施, 每年分离回收 CO₂ 100 万 t, 回收后将其注入到地下 1800 m 深的石炭纪砂岩中, 整个项目计划封存 CO₂ 1700 万 t^[4]。

澳大利亚的 Gorgon 项目拟将从天然气中分离富集的 CO₂ 直接注入深部咸水层, 每年注入 CO₂ 500 万 t^[4]。

2.2 油气田中贮存 CO₂

采用油气田封存 CO₂ 的情况有 2 种: 一是利用废弃油气田封存 CO₂, 原理为采用“酸气”封存技术。“酸气”为油气开采和提炼过程中产生的一种 CO₂, H₂S 和其他副产品的混合物, 其中 CO₂ 占总量的 90%。“酸气”封存实践表明, 将 CO₂ 直接注入废弃油气田的原始储油(气) 层中, 能够可靠地封存 CO₂。另一种方法是在开采的油气田中注入 CO₂ 的驱油开采技术, 即 CO₂-EOR 技术(Enhance Oil Recovery)。CO₂-EOR 技术是把超临界状态 CO₂ 直接注入已开采过的储油层中, 在高压条件下, CO₂ 驱动原油向生产井流动, 从而提高原油的采收率。其中部分 CO₂ 溶解于未能被开采的原油中或贮存于地层孔隙中; 部分 CO₂ 随原油、水和天然气从生产井排出, 这部分 CO₂ 可以通过分离和压缩由注气井循环注入储油层。CO₂-EOR 技术作为一种成熟技术, 可为地下贮存 CO₂ 提供一种更加经济实用的方法。图 2 为 CO₂-EOR 技术工艺流程示意。

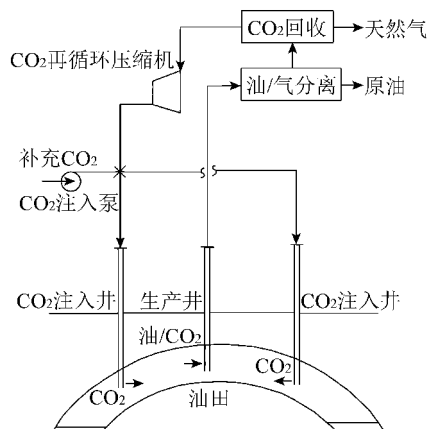


图2 CO₂-EOR 技术工艺流程

世界上 CO_2 -EOR 技术研究最多、应用最早的为美国。美国从 1970 年开始利用 CO_2 -EOR 技术进行强化采油,现在有 70 多个 CO_2 -EOR 点正在作业,每年充注 CO_2 约 25 Mt,但其 CO_2 大部分来自天然气藏,只有 3 Mt 来自人类排放。

Weyburn 油田位于美国中北部至加拿大中南部的 Williston 盆地,面积 180 km^2 ,原油储量 $2.2 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。由于石油产层为早石炭世灰岩,裂隙主要发育于灰岩下部,因此早先的注水二次采油未影响其上部产层。2000 年末开始利用 300 km 以外北达科达州的煤气化工厂伴生 CO_2 实施 CO_2 -EOR,计划经过 20 ~ 25 a,以约 $18 \text{ Mm}^3 \text{ CO}_2$ 充注 50% 以上的油田体积,减去生产过程所排放的 CO_2 ,实际净存储 14 Mm^3 。该项目每天充注 CO_2 1000 t,增产原油约 800 m^3 。

2.3 不可开采煤层封存 CO_2 (CO_2 -ECBMR)

在煤系地层中,普遍存在着因技术或经济原因而弃采的煤层,如不可采的薄煤层、埋藏超过终采线的深部煤层和构造破坏严重的煤层等,这些无法开采的煤层是封存 CO_2 的另一个潜在的地质构造。当 CO_2 注入到这样的煤层后,类似于利用活性碳过滤空气和水中杂质的过程,它们在煤层的孔隙中扩散,并最终被煤体所吸附。有实验表明,煤体表面对 CO_2 的吸附能力约为对 CH_4 吸附能力的 2 倍。根据这一特性,当 CO_2 被注入煤层时,可以在封存 CO_2 的同时,有效地替换 CH_4 ,使吸附状态的 CH_4 转变成游离状态,大大增强煤层气的产出率,提高煤层气的产量。图 3 为 CO_2 -ECBMR 工艺示意。

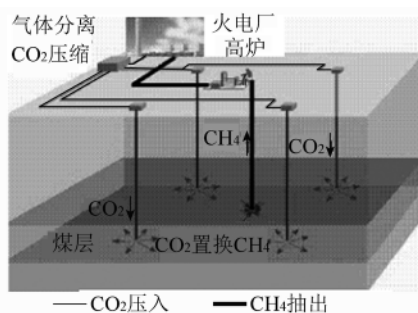


图3 CO_2 -ECBMR 工艺示意

3 理论研究

在 CO_2 深层咸水层封存的基础理论研究方面,日本 RITE 的 CO_2 地质封存研究小组近年来做了大

量工作^[4]。一是通过对砂岩空隙中注入 CO_2 前后砂岩弹性波和比电阻的测试与分析,证实了注入 CO_2 可以降低砂岩的弹性波和提高砂岩的电阻率;二是通过模拟地下条件的实验室实验,证实了某些岩石基于化学应对 CO_2 的矿物固定作用;三是通过模拟实际条件下向水饱和的多孔质物体中注入 CO_2 的实验室实验,考察了空隙结构和注入压力对 CO_2 在空隙中渗流举动的影响,总结出了 CO_2 在空隙中两相流流动的数值模型,并可以用动画模拟显示。

此外,近年来,在 1000 m 深的地下和海底的玄武岩层中发现了大量的甲烷菌活动。甲烷菌在没有阳光照射下可以促使 CO_2 和 H_2 合成 CH_4 。基于此,RITE 还进行了往地下甲烷菌堆积层注入 CO_2 ,生成和回收 CH_4 的研究,取得了一定的成果。

4 中国煤矿废弃矿井采空区封存 CO_2 研究

4.1 优势

尽管深部咸水层封存具有储量大、安全等优势,但其大储量是以 CO_2 超临界处理为前提,加压、输送、压注技术要求和成本都很高。而且 CO_2 超临界封存下的安全需要对储层岩盖的要求也相当苛刻。因此,根据中国实际情况,在安全性允许的前提下,牺牲一定的封存能力,寻找一种分布广泛、注入便捷、成本低廉的封存场所更为现实。

中国具有悠久的煤炭开采历史,迄今为止,有大量的矿井因资源枯竭而报废。据统计,仅仅从 1953 年—1998 年,中国国有重点煤矿就报废矿井 459 处,残留煤炭储量 300 亿 t 以上^[5]。废弃矿井及其资源的利用也成为一个大课题,如废弃矿井瓦斯抽出和利用、废弃矿井残煤地下气化、废弃矿井地下空间保护和利用等^[6]。煤矿废弃矿井存在大面积的采空垮落区和废弃巷道硐室。而随着中国煤炭的高强度开采,将会不断提供更多、更深的废弃矿井采空区。采空区上覆岩层垮落后形成的垮落区空隙率和空隙的几何尺寸都远大于深部咸水层储层,加上废弃巷道硐室,不仅提供了巨大的 CO_2 封存空间,而且 CO_2 压注阻力要远小于深部咸水层储层。另外,废弃矿井长期的开采地质工作提供的详尽的地质资料和数据也是深部咸水层储层无法比拟的优势。只要根据埋深和上覆岩层 CO_2 逸散

通道的发育情况,调整封存压力和采取适当的封堵措施,可以获得相当可观的 CO_2 封存容量,用于当地 CO_2 的地质封存有很大价值。

中国许多重要的煤炭生产基地,由于老矿区较多,已经废弃和预期废弃的矿井也比较多,非常适合开展废弃矿井封存 CO_2 的研究。另外,煤炭产地火电、水泥、建材、煤化工等行业比较发达,这些大型的 CO_2 固定排放源比较集中地分布在煤矿矿区附近,为 CO_2 就地封存处理提供了良好的先天条件。以焦作矿区为例,经过 100 多年的规模开采,浅部及开采条件简单的区域基本开采结束,6 座矿井已经报废。所剩区域大多埋藏较深和开采技术条件极为复杂,形成了体积巨大的地下采空区和难开采煤层。

4.2 研究内容

(1) 开展地质调查,筛选合适的实验场所

作为研究的起步阶段,建议以废弃矿井多的老矿区为基地,对该矿区报废矿井的情况,尤其是采空区的分布和参数、上覆岩层性质和垮落压实情况、地质构造等进行详细调查,从中选取符合条件的矿井或区域作为实验场所。

(2) CO_2 采空区渗流规律研究

通过模拟实际条件下向采空区多孔质物体中注入 CO_2 的实验室实验,考察空隙结构和注入压力、空隙分布和地下水等对 CO_2 在空隙中吸附和渗流举动的影响,总结出 CO_2 在空隙中两相流流动的数值模型。

(3) 采空区 CO_2 封存安全性评价

通过模拟实验,考察采空区中注入的 CO_2 向地表逸散的通道和逸散规律,弄清 CO_2 封存压力、上覆岩层厚度、岩性、裂隙特征、 CO_2 化学腐蚀以及地质构造等因素和 CO_2 逸散行为之间的关系,评价采空区 CO_2 封存的安全性,并计算安全条件下采空区对 CO_2 的封存容量。

(4) CO_2 逸散通道修复封堵技术研究

针对废弃矿井采空区埋深较小、 CO_2 逸散通道多的问题,通过实验研究,探索采空区上覆岩层 CO_2 逸散通道的封堵技术和封存期 CO_2 逸散监测技术。

参考文献:

- [1] 文冬光,吴登定,孙继潮,等. CO_2 地质处置研究现状和有关建议 [EB/OL]. http://219.142.70.139/qingbao_ReadNews.asp?NewsID=4799,2005-11-07.
- [2] 刘延锋,李小春,白冰. 中国 CO_2 煤层储存容量初步评价 [J]. 岩石力学与工程学报,2005,24(16): 2947-2952.
- [3] 王芳. 挪威:14 年捕获 1200 万吨 CO_2 [N]. 中华工商时报,2010-09-10(06).
- [4] 日本(财)地球环境产业技术研究机构(RITE)/ CO_2 貯留研究グループ [EB/OL]. <http://www.rite.or.jp/Japanese/lab/choryu/choryu-frame.html>.
- [5] 孙欣,金铃. 中国报废矿井瓦斯抽放与利用前景 [A]. 2002 年第三届国际煤层气论坛论文集 [C]. 徐州: 中国矿业大学出版社,2002: 162-167.
- [6] 米全平,武运生. 衰老报废矿井地下空间保护和利用 [J]. 河北煤炭,1997(3): 28-29.

Technical progress of CO_2 geological sequestration and CO_2 sequestration by antiquated mine goaf

HUANG Ding-guo¹, YANG Xiao-lin², YU Yong-qiang², LIANG Wei-min²

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. School of Civil Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Seas and oceans, underground are main CO_2 geological sequestration places. Geological sequestration is a hot subject containing deep saline water layer sequestration, oil and gas fields sequestration (abandoned oil and gas fields and crude displacement with CO_2), abandoned coal seams sequestration (methane displacement with CO_2), introduce the research progress of those technologies. At last, analyze the reality of the situation and advantages of CO_2 sequestration by antiquated mine goaf in China, also provide some suggestions.

Key words: CO_2 sequestration; crude displacement with CO_2 ; antiquated coal mine; goaf