



# Study on the Transport and Transformation Law of CO<sub>2</sub> Marine Storage in Reservoirs with Various Permeability Anisotropy

Yongqiang Xia<sup>1</sup>, Peng Gao<sup>1</sup>, Zhibo Jiang<sup>1</sup>, Qi Fan<sup>2</sup>, Rupeng Wei<sup>1</sup>, Qingping Li<sup>2</sup>, Lunxiang Zhang<sup>1</sup>, Tao Yu<sup>1</sup>, Lei Yang<sup>1,\*</sup>, Yongchen Song<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, China

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Natural Gas Hydrate, China National Offshore Oil Corporation, Beijing, China

## Email address:

3020606150@qq.com (Yongqiang Xia), 2213627767@qq.com (Peng Gao), 929133983@qq.com (Zhibo Jiang), xjufq@sina.com (Qi Fan), 867842792@qq.com (Rupeng Wei), liqp@cnooc.com.cn (Qingping Li), lunxiangzhang@dlut.edu.cn (Lunxiang Zhang), yutao@dlut.edu.cn (Tao Yu), leiyang@dlut.edu.cn (Lei Yang), songyc@dlut.edu.cn (Yongchen Song)

\*Corresponding author

## To cite this article:

Yongqiang Xia, Peng Gao, Zhibo Jiang, Qi Fan, Rupeng Wei et al. (2024). Study on the Transport and Transformation Law of CO<sub>2</sub> Marine Storage in Reservoirs with Various Permeability Anisotropy. *Science Discovery*, 12(2), 20-26. <https://doi.org/10.11648/j.sd.20241202.11>

Received: 12 March 2024; Accepted: 29 March 2024; Published: 12 April 2024

**Abstract:** There is an international consensus to reduce the pace of global warming caused by greenhouse gases, such as CO<sub>2</sub>. The geological storage of CO<sub>2</sub> plays a crucial role in reducing the atmospheric CO<sub>2</sub> concentration, and hydrate-based CO<sub>2</sub> storage is an important geological storage technology applied to seabed sediments, which has attracted increasing attention due to its advantages of high safety and large storage capacity. In this study, a large-scale numerical simulator applicable to CO<sub>2</sub> hydrate storage is developed, which considers the two-phase flow process including hydrate formation and realizes the coupling of the thermal-fluidic-chemical three fields, and further investigates the transport and transformation behavior of CO<sub>2</sub> in the reservoir with anisotropic permeability during the injection period and at the cessation of injection. The results show that the formation of CO<sub>2</sub> hydrate can easily generate local high-pressure zones and local high-temperature zones inside the reservoir; the CO<sub>2</sub> hydrate cap formed above the wellhead can limit the vertical transport distance of CO<sub>2</sub> and ensure the safe storage of CO<sub>2</sub>. In addition, this study also analyzed the efficiency of CO<sub>2</sub> hydrate storage in different permeability anisotropic reservoirs and found that high  $K_{hv}$  reservoirs are more conducive to CO<sub>2</sub> conversion in the long term. This study can provide scientific value for the hydrate-based CO<sub>2</sub> storage in the ocean and a theoretical basis for the transport behavior of CO<sub>2</sub> in submarine reservoirs.

**Keywords:** CCUS, CO<sub>2</sub> Storage, CO<sub>2</sub> Hydrate, Numerical Simulation

## 渗透率各相异性储层内CO<sub>2</sub>海洋封存运移及转化规律研究

夏永强<sup>1</sup>, 高鹏<sup>1</sup>, 姜智博<sup>1</sup>, 樊奇<sup>2</sup>, 魏汝鹏<sup>1</sup>, 李清平<sup>2</sup>, 张伦祥<sup>1</sup>, 于涛<sup>1</sup>, 杨磊<sup>1\*</sup>, 宋永臣

<sup>1</sup>大连理工大学海能源与动力学院洋能源利用与节能教育部重点实验室, 大连, 中国

<sup>2</sup>中海油研究总院天然气水合物国家重点实验室, 北京, 中国

## 邮箱

3020606150@qq.com (夏永强), 2213627767@qq.com (高鹏), 929133983@qq.com (姜智博), xjufq@sina.com (樊奇), 867842792@qq.com (魏汝鹏), liqp@cnooc.com.cn (李清平), lunxiangzhang@dlut.edu.cn (张伦祥), yutao@dlut.edu.cn (于涛), leiyang@dlut.edu.cn (杨磊), songyc@dlut.edu.cn (宋永臣)

**摘要:** 减缓由CO<sub>2</sub>等温室气体导致的全球变暖已经成为国际共识。CO<sub>2</sub>地质封存在降低大气CO<sub>2</sub>浓度方面起着至关重要的作用, 水合物法封存CO<sub>2</sub>是一种应用于海底沉积物的重要地质封存技术, 因其安全性高、封存容量大等优点而日益受到关注。本研究开发了一个适用于CO<sub>2</sub>水合物封存的大型数值模拟器, 该模拟器考虑了包含水合物形成的两相流过程, 实现了热-流-化三场耦合, 进一步调查了注入期间和停注期间CO<sub>2</sub>在渗透率各向异性储层中的运移和转化行为。结果表明, CO<sub>2</sub>水合物的形成容易使储层内部产生局部高压区和局部高温区; 井口上方形成的CO<sub>2</sub>水合物盖层能够限制CO<sub>2</sub>垂直运移距离, 保障CO<sub>2</sub>安全封存。此外, 本研究还分析了不同渗透率各向异性储层内CO<sub>2</sub>水合物封存效率, 发现高K<sub>hv</sub>储层在长期内更有利于CO<sub>2</sub>转化。该研究能够为水合物法CO<sub>2</sub>海洋封存提供科学价值, 并为CO<sub>2</sub>在海底储层内运移行为提供理论依据。

**关键词:** CCUS, CO<sub>2</sub>封存, CO<sub>2</sub>水合物, 数值模拟

## 1. 引言

自工业化以来, 化石燃料已经成为城市化推进和工业生产的主要供应能源, 而其燃烧向大气中释放了大量CO<sub>2</sub>, 诱导了温室效应的产生并加速了全球变暖, 使得全球的生态环境系统发生重大变化。大气中的CO<sub>2</sub>浓度从19世纪中期的280 ppm增加到2016年的近404 ppm [1], 导致地球平均温度比工业化前水平上升了近1°C, 气候变化俨然成为了全人类面临的重大挑战之一[2]。

目前, 国际社会为减少碳排放, 采取了调整产业结构、加快能源转型、发展低碳技术等一系列策略, 然而在短时间内, 化石能源仍发挥着重要的作用, 仅仅依靠减少碳排放无法实现净零排放的目标, 亟需负排放技术减少大气中CO<sub>2</sub>浓度。CO<sub>2</sub>捕集、利用及封存技术(CCUS)应运而生[3]。CO<sub>2</sub>地质封存具有很大的碳封存潜力, 主要包括陆地封存和海洋封存。CO<sub>2</sub>陆地封存最具有潜力的地点是地下深部咸水层[4, 5], 由于地层的高温条件, 这时候CO<sub>2</sub>呈现超临界态, 大约是水密度的60%, 极具浮力[6, 7], 因此如果没有致密盖层的存在, CO<sub>2</sub>很可能通过损坏的地质层泄漏到浅水区域, 威胁人类用水安全。相比于陆地, 海洋覆盖全球70%的面积, 对维持整个生物圈的碳平衡起着至关重要的作用。有学者提出将CO<sub>2</sub>直接注入到海水中, 依靠海水流动将CO<sub>2</sub>溶解到海水中[8], 然而这种方式并未受到国际支持, 尽管这种CO<sub>2</sub>注入方式成本低、容易操作, 但是对海洋生态环境的负面影响不能忽略[9]。为了避免CO<sub>2</sub>对海洋环境的危害并且保障CO<sub>2</sub>长期稳定封存, 将CO<sub>2</sub>注入到海底以下的沉积层已经成为一种新的碳封存方式。当沉积层内温度和压力条件满足水合物相平衡区间时, 注入的CO<sub>2</sub>将会转变成以水合物形式存在的固体[10-13], 这样既能提高CO<sub>2</sub>气体/液体封存效率, 又能缓解由于CO<sub>2</sub>持续注入引起的地层压力积聚, 同时还可以降低CO<sub>2</sub>泄漏到海底的风险, 进而实现储层内CO<sub>2</sub>长期稳定封存[14]。

数值模拟已经成为探究储层内CO<sub>2</sub>运移规律, 指导CO<sub>2</sub>封存项目实施的一个必要手段。由于CO<sub>2</sub>水合物的相平衡条件比CH<sub>4</sub>水合物更温和, 所以含CH<sub>4</sub>水合物的地质条件更有利于CO<sub>2</sub>水合物生成。有学者基于CMG软件开发了用于水合物储层的HyRes代码, 研究了天然气水合物回收甲烷兼顾CO<sub>2</sub>水合物封存的可行性, 结果表明CO<sub>2</sub>注入有利于水合物开采, 并且生产初期最高产气量达到40000

STD m<sup>3</sup>/day, 同时注入的CO<sub>2</sub>会在近井位置形成了CO<sub>2</sub>水合物[15]。海底储层中满足水合物生成的区域被称为HFZ (hydrate formation zone)。有学者通过TOUGH+HYDRATE软件并更改其源代码, 将CO<sub>2</sub>以及CO<sub>2</sub>水合物物性参数考虑在内, 研究表明CO<sub>2</sub>注入到HFZ以下时, CO<sub>2</sub>将会受到浮力作用向上迁移到HFZ并形成低渗透率水合物盖, 该研究证明了在3000 m水深下CO<sub>2</sub>海底封存的有效性和稳定性[16]。对于应用水合物法封存CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>水合物的形成很容易降低CO<sub>2</sub>可注性, 因此需要特别采用合适的注入方案[17]。有学者通过设置开采井, 通过预先抽水的方式降低储层初始压力的方式, 减小井口附近CO<sub>2</sub>水合生成速率, 从而提高CO<sub>2</sub>持续注入时间[18]。

尽管以上研究证明了CO<sub>2</sub>水合物封存的有效性, 然而, 关于大尺度水合物法海洋封存CO<sub>2</sub>的长期性研究较少, 特别是包含水合物生成过程的CO<sub>2</sub>封存行为仍不明晰。本文通过COMSOL软件开发一套适用于CO<sub>2</sub>水合物生成的大尺度数值模拟器, 针对储层渗透率各项异性, 分析了长达3年的CO<sub>2</sub>注入过程中CO<sub>2</sub>运移和转化机制, 同时监测了停止注入后9年内储层物性参数演变规律及水合物生长情况。

## 2. 数值模型建立

### 2.1. 模拟方法和模型建立

水合物法封存CO<sub>2</sub>包含CO<sub>2</sub>和水两相驱替过程以及CO<sub>2</sub>水合物生成过程, 本模型基于有限元法软件COMSOL实现了水力场, 化学场以及热场的完全耦合。CO<sub>2</sub>相压力和地层压力能够为水合物生成提供压力驱动力, 而CO<sub>2</sub>水合物的生成会改变储层物理特性, 同时水合物生成释放反应热会影响储层热场分布, 从而影响水合物生成动力学, 进一步地, 压力场会影响热传递, 并且流体密度、粘度等属性参数也会随温度和压力的波动而发生变化。图1为模型概念图, 目标封存层的长和宽均为200 m, 水平注入井位于海底以下80 m, 持续3年向储层内注入液态CO<sub>2</sub>。

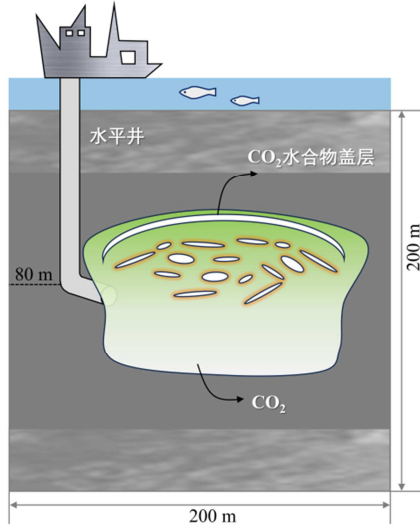


图1 模型概念示意图

模型中使用的控制方程如下。

质量守恒方程：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi \rho_i S_i) + \nabla \cdot \left( \rho_i \frac{K k_{ri}}{\mu_i} \nabla p_i \right) = -\dot{m}_i \quad (i = c, h) \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi \rho_h S_h) = \dot{m}_c \frac{M_h}{M_c} \quad (2)$$

其中， $\phi$ 是储层孔隙度； $c$ 和 $w$ 分别代表是 $\text{CO}_2$ 相或水相； $S_i$ 代表流体饱和度， $\rho_i$ 代表流体密度， $k_{ri}$ 是各相的相对渗透率， $\mu_i$ 代表流体粘度， $p_i$ 是流体压力； $K$ 是储层绝对渗透率； $\dot{m}_i$ 是各相的质量消耗速率。

动力学方程：

$$\dot{m}_c = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) M_c A_s (f_c - f_e) \quad (3)$$

$$\dot{m}_w = \dot{m}_c \frac{n_h M_w}{M_c} \quad (4)$$

$$\dot{m}_h = \dot{m}_c \frac{M_h}{M_c} \quad (5)$$

其中， $k_0$ 为水合物反应动力学常数； $\Delta E_a$ 为反应活化能； $R$ 是气体常数； $A_s$ 是反应比表面积； $M_c$ 、 $M_w$ 和 $M_h$ 分别是 $\text{CO}_2$ 、水和水合物的摩尔质量； $N_h$ 是水合数； $f$ 为 $\text{CO}_2$ 逸

度， $f_e$ 为平衡逸度，通常用压力和平平衡压力代替。 $\dot{m}_h$ 是水合物形成速率。

能量守恒方程：

$$\begin{aligned} & \sum_i \frac{d(\rho_i \phi S_i C_i T)}{dt} + \frac{d(\rho_s (1 - \phi) C_s T)}{dt} \\ & + \nabla \cdot (\rho_w \phi S_w u_w C_w T + \rho_c \phi S_c u_c C_c T) \\ & = \nabla \cdot \left( \phi \left( \sum_i S_i k_i \right) + (1 - \phi) k_s \right) \nabla T \\ & + \dot{m}_h (19199 - 62.55/T) \quad (i = c, w, h) \end{aligned} \quad (6)$$

其中， $h$ 代表水合物相， $k_i$ 为各相传热系数， $C_i$ 为各相比热容； $k_s$ 和 $C_s$ 分别为沉积物颗粒的传热系数和比热容； $T$ 为储层温度。

模型中采用的主要物性参数见表1。

表1 模型采用的物性参数。

参数	数值	参数	数值
绝对渗透率 $K_0$ ( $\text{m}^2$ )	2.38	孔隙度 (-)	0.26
$\text{CO}_2$ 密度 $\rho_c$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	985	水密度 $\rho_w$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	1010
$\text{CO}_2$ 粘度 $\mu_w$ ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )	8.5E-5	水粘度 $\mu_w$ ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )	1E-3
水合数 $N_h$	6	水合物密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	1100
动力学常数 ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{MPa}\cdot\text{s}$ )	4.24E11	水合物比热容 ( $\text{J}/\text{kg}/\text{K}$ )	2220

## 2.2. 初始值和边界条件

储层内的压力分布遵循静水压力梯度的公式：

$$P_i = P_a + \rho_w g (h + z) \quad (7)$$

其中， $P_a$ 为大气压； $\rho_w$ 为孔隙水密度； $g$ 为重力加速度； $z$ 为水深度，取1500 m； $h$ 为储层深度。

储层内温度分布使用下面的计算公式：

$$T_i = T_0 + \Delta T \cdot h \quad (8)$$

其中， $T_0$ 为海底温度，取 $5^\circ\text{C}$ ； $\Delta T$ 为地温梯度，取 $0.043^\circ\text{C}/\text{m}$ 。

该模型的左右边界采用压力恒定的狄里克雷边界条件，上下边界采用无通量的诺依曼边界条件。模型初始化后，其压力和温度分布如图2所示。

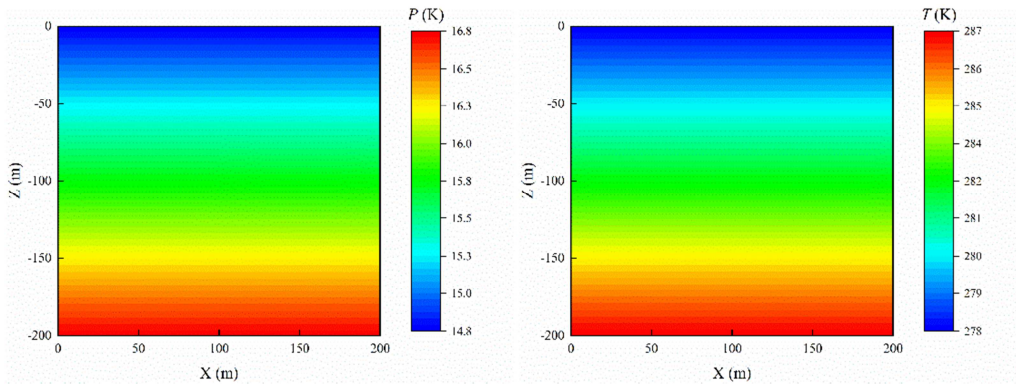


图2 模型的初始压力和温度条件。

2.3. 模型验证

为了验证模型可靠性，需要对该二维模型执行网格无关性研究。由于井口所在位置是模拟的关键区域，并且井的存在会干扰网格划分，因此采用了分区域的网格剖分方式，即井口区域采用了自由三角形网格，而此区域外用采用四边形网格。井口位置的网格疏密程度，直接影响CO<sub>2</sub>转化为水合物的过程，于是，执行网格无关性验证是研究该部分网格数量对CO<sub>2</sub>水合物封存量的影响。如图3所示，随着网格数量增加，封存的CO<sub>2</sub>水合物体积逐渐减小，当网格数量达到一定值时，水合物封存量几乎不变，为了平衡模型准确性和计算时间，该研究选取的网格数量为15.2 w，需要注意的是，为了保证所有模型仅渗透率为控制变量，需要保证他们具有相同的网格数量。

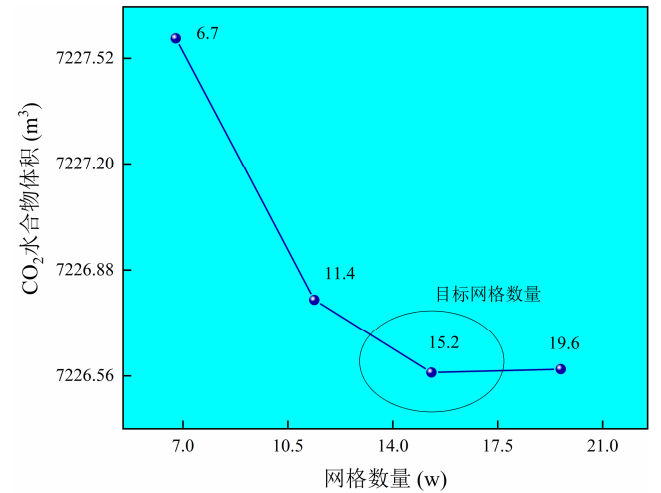


图3 网格无关性验证。

3. 结果与讨论

渗透率各向异性是储层重要的物理特性，它是水平渗透率和垂直渗透率的比值，这里用 $K_{hv}$ 表示，通常情况， $K_{hv}$ 数值大于1。本文设置的案例如表1所示，TM代表3年，案例1是基本案例，其余案例是为了调查渗透率各向异性程度对CO<sub>2</sub>封存的影响。

表2 案例设置。

案例	$K_{hv}$	注入温度 (K)	注入流量 (kg/s)	注入时间 (a)	停注时间 (a)
1	1:1	$T_i$	0.3	TM	3TM
2	3:1	$T_i$	0.3	TM	3TM
3	8:1	$T_i$	0.3	TM	3TM

3.1. 储层压力和温度特性

CO<sub>2</sub>注入和水合物形成过程会使得储层内压力和温度发生动态变化。注入期间，当CO<sub>2</sub>以0.3 kg/s的恒定流速注入到低渗透率储层后，会占据储层孔隙空间，进一步地，由于地层初始温度和压力满足水合物生成条件，生成的CO<sub>2</sub>水合物也会导致储层有效孔隙度降低，因此CO<sub>2</sub>运移变得更加困难，致使注入井周围的地层压力不断升高，并且在压差作用下，地层压力有向海底表面拱起的趋势，这种现象在图4(a)中得到体现。如图4(b)所示，CO<sub>2</sub>停止注入后，局部高压得到缓解并逐渐恢复到初始地层压力。水合物生成会伴随着大量潜热释放，这明显地改变了储层温度分布。在图4(c)中，CO<sub>2</sub>持续注入到3年时，井周围温度要高于同一深度下的储层温度，大约相差3 K；图4(d)表明停止注入9年时，该局部高温区域仍然在向四周扩大，表明水合物仍在不断生成，而且随着热传导和热对流，温度有向上覆层和下覆层迁移的趋势。

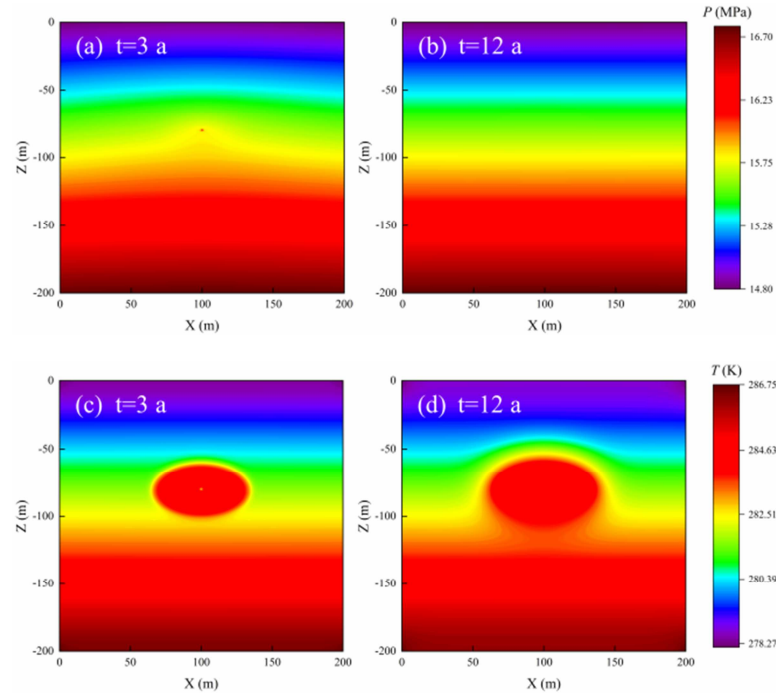


图4  $K_{hv}$ =3:1时压力和温度时空分布云图。



图5展现了不同渗透率各向异性储层内井口位置的的压力和温度变化趋势。 $\text{CO}_2$ 注入初期,井口压力在短时间内提高,此后由于水合物生成过程消耗 $\text{CO}_2$ ,减缓了压力升高速率,同时,井口温度升高又抑制了水合物生成速率,因此压力迅速上升,并在注入结束时达到峰值,停注期间内逐渐恢复地层压力。相比于高 $K_{\text{hv}}$ ,低 $K_{\text{hv}}$ 储层内井口位置更容易产生压力聚集。3年时, $K_{\text{hv}}=1:1$ 的井口压力上升了2.91 MPa,而 $K_{\text{hv}}=3:1$ 和 $K_{\text{hv}}=8:1$ 的井口压力分别上升了1.37 MPa和0.73 MPa。 $K_{\text{hv}}$ 的增大意味着水平渗透率的增加,这分散了井口位置的压力,所以压力峰值也随之降了下来。在温度曲线中,低 $K_{\text{hv}}$ 储层内井口温度要高于高 $K_{\text{hv}}$ 储层,但是在整个封存周期,其温度差值不明显,这是由于 $\text{CO}_2$ 注入温度与储层初始温度保持一致,因此在水合物生成后,井口温度升高比较缓慢。储层较低的热导率导致井口温度不像压力那样,在停注后立即扩散掉,而是升高至井附近温度,并维持在稳定值。

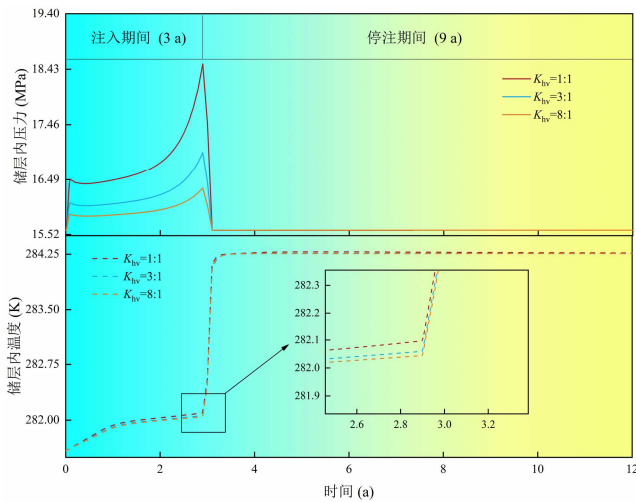


图5 井口位置的的压力和温度变化趋势

### 3.2. $\text{CO}_2$ 与水合物饱和度分布规律

分析 $\text{CO}_2$ 运移和转化规律有利于明晰 $\text{CO}_2$ 羽流在储层内运移行为。如图6(a)所示,在 $\text{CO}_2$ 持续注入过程中, $\text{CO}_2$ 在压力梯度和密度差作用下向四周运移,并且倾向水平方向运移,因此 $\text{CO}_2$ 饱和度呈现椭圆形的分布方式,同时,储层较低的渗透能力使得 $\text{CO}_2$ 运移范围有限,导致井口区域 $\text{CO}_2$ 饱和度较高。停止注入后(图6(b)), $\text{CO}_2$ 主要受到浮力作用,逐渐向上覆层方向迁移,而形成的水合物为 $\text{CO}_2$ 运移提供了阻碍,减小了 $\text{CO}_2$ 垂直运移高度。图6(c)显示了水合物饱和度分布情况,3年时,由于井口位置有着丰富的 $\text{CO}_2$ 供应源和足够大的比表面积,因此生成了大量的水合物,在 $\text{CO}_2$ 注入期间,水合物饱和度以井口为中心,向四周生长,并且受到水合物生成动力学影响,水合物更倾向在较浅深度的低温区域内生成[19, 20]。储层初始温度分布由地温梯度决定,因此与80 m深度以下区域相比,80 m以上区域有着更高的水合物饱和度,这样一来,形成的低渗透率水合物盖层将有助于 $\text{CO}_2$ 安全封存,降低 $\text{CO}_2$ 泄露风险。

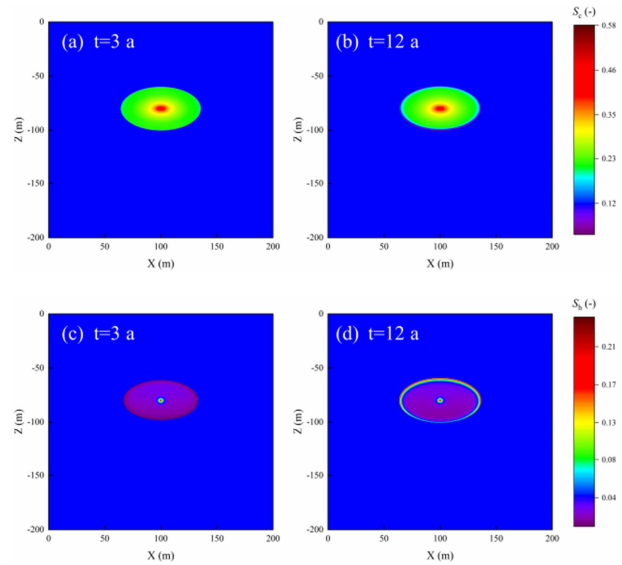


图6  $K_{\text{hv}}=3:1$ 时 $\text{CO}_2$ 和水合物饱和度时空分布云图。

图7直观地展现了 $K_{\text{hv}}=3:1$ 储层内不同位置的水合物生长速率与储层温度的相互关系。3年时,在80 m深度的水合物生长速率最大值能够达到 $6.5\text{E-}7 \text{ kg/m}^3/\text{s}$ ,其次较大的生长速率位置在70 m、90 m。储层温度与水合物生长速率相互影响,当温度升高时,水合物生长速率下降,也就是说温度最大值对应着生长速率最小值。12年时,水合物生长区域集中在 $\text{CO}_2$ 运移边界上方和下方。由于 $\text{CO}_2$ 通过低渗的水合物壳层缓慢向四周扩散导致水合物生长速率范围变宽,并且在储层温度升高的影响下,水合物生长速率有所下降,值得注意的是,此时井口位置的温度升高至284 K左右,并且在温度保持在平稳区间内,水合物生长速率几乎为0,代表此区间内没有水合物生成。

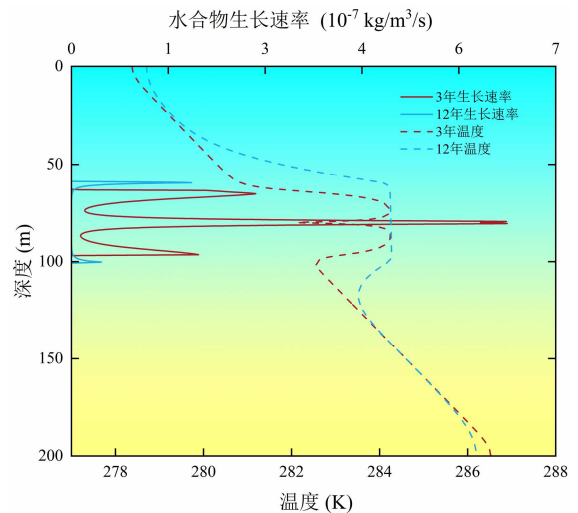


图7  $K_{\text{hv}}=3:1$ 时水合物生长速率与温度关系。

### 3.3. 水合物封存效率变化趋势

目标储层满足水合物生成的温度和压力条件,然而受水合物生成动力学制约,注入的 $\text{CO}_2$ 并不能完全转化为水

合物, CO<sub>2</sub>水合物封存效率用来评估CO<sub>2</sub>转化为水合物的程度, 其值为水合物中封存的CO<sub>2</sub>质量与CO<sub>2</sub>总注入质量之比。由于水合物放出的热量要远高于CO<sub>2</sub>溶解焓, 所以CO<sub>2</sub>溶解过程并没有被考虑在该模型中。注入的液态CO<sub>2</sub>一部分转化为水合物相, 另一部分仍以自由CO<sub>2</sub>相存在在储层内。图8展现了不同 $K_{hv}$ 储层的各相所占比例以及水合物封存效率。对于指定储层, 随着时间延长, 水合物所占比例不断提高, 相应地, 自由CO<sub>2</sub>的比例不断下降。对于不同 $K_{hv}$ 下的储层, 在同一时间内封存效率与 $K_{hv}$ 密切相关, 在注入1年时, 水合物封存效率随着 $K_{hv}$ 增大而几乎没有变化, 大约为15.5%; 注入结束时,  $K_{hv}=8:1$ 储层内水合物封存效率最高, 但与其他 $K_{hv}$ 储层相比, 水合物封存效率相差不明显; 停止注入9年时, 水合物封存效率随着 $K_{hv}$ 增大而不断提高。这说明在短时间注入期间内, 渗透率各相异性储层的水合物封存效率没有明显优势, 而长时间的停注则有利于促进CO<sub>2</sub>转化, 提高CO<sub>2</sub>水合物封存效率。图9表明了不同 $K_{hv}$ 储层内水合物平均生长速率在三个区间内的变化趋势。CO<sub>2</sub>初始注入期间(区间I), 持续不断地CO<sub>2</sub>供应为水合物生长提供了充足的压力驱动力, 与此同时, 快速生成的水合物提高了储层局部温度, 这导致水合物生长速率变得缓慢, 这体现在区间II, 但由于CO<sub>2</sub>仍在注入, 水合物生成速率可以维持在稳定的水平, 然而, 在CO<sub>2</sub>停止注入后(区间III), 水合物生长速率大幅度下降, 之后缓慢下降。对于不同 $K_{hv}$ 下的水合物生长速率, 区间I内的水合物生长速率曲线基本重合, 而在区间II和区间III, 生长速率随着 $K_{hv}$ 的变化产生差异, 其数值随着 $K_{hv}$ 的增大而提高, 这主要得益于高 $K_{hv}$ 使储层内压力分布更加分散, 减缓了储层升温, 从而促进水合物长期生成, 这也进一步解释了渗透率各向异性储层中水合物封存效率在后期有所提高的行为。

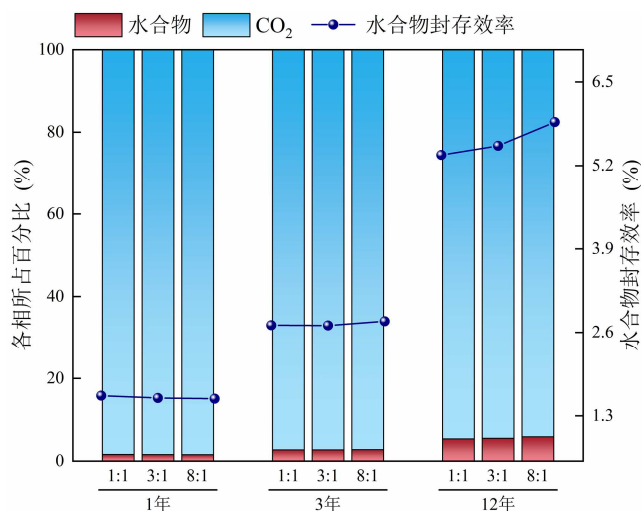


图8 不同 $K_{hv}$ 情况下自由CO<sub>2</sub>相和水合物相封存占比。

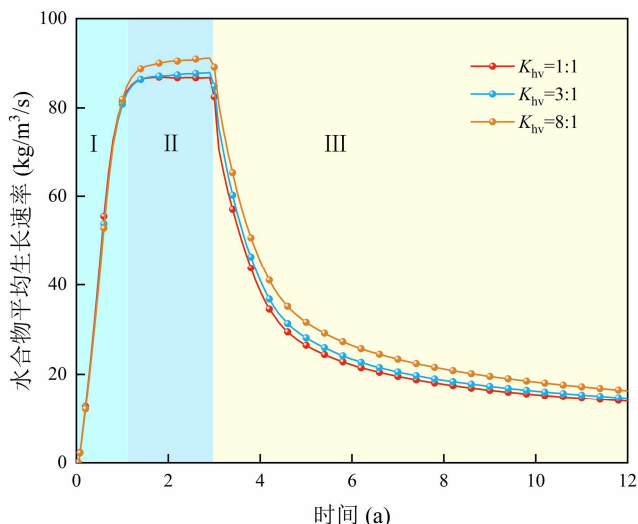


图9 不同 $K_{hv}$ 情况下水合物平均生长速率变化趋势。

## 4. 结论

本文通过建立大尺度CO<sub>2</sub>水合物封存模型, 研究了渗透率各向异性对CO<sub>2</sub>封存的影响, 首先调查了CO<sub>2</sub>封存周期内储层温度和压力变化规律, 其次分析了CO<sub>2</sub>饱和度和水合物饱和度时空演变行为, 最后深入探究了CO<sub>2</sub>水合物封存效率, 本文主要得出的结论如下:

(1) CO<sub>2</sub>的注入会影响储层内压力和温度分布状态。对于低渗储层, 持续的CO<sub>2</sub>注入以及水合物形成, 会影响CO<sub>2</sub>传质过程, 从而导致注入点附近产生高压; 水合物形成释放的大量热量无法通过低热导率储层快速扩散, 从而产生局部高温区域;

(2) 水合物的形成抑制了CO<sub>2</sub>垂直运移。由于渗透率各向异性, 储层内的CO<sub>2</sub>饱和度呈现椭圆形分布, 停止注入后, CO<sub>2</sub>受到浮力作用向上迁移, 浅深度的地温区域有利于水合物盖层形成, 从而阻碍CO<sub>2</sub>向海底进一步迁移;

(3) 高 $K_{hv}$ 储层更有利于水合物长期生成。注入期间, 水合物封存效率随 $K_{hv}$ 增大没有发生明显改变; 停止注入后, 水合物封存效率随着 $K_{hv}$ 增大而提高, 水合物封存效率的变化趋势与水合物生长速率密切相关。

## 致谢

本文研究工作得到国家自然科学基金(U19B2005)、中央高校基本科研业务费(DUT22QN239)的支持。

## 参考文献

- [1] AGENCY I E. CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion 2016 [R]. 2016.  
[https://www.oecd-ilibrary.org/content/publication/co2\\_fuel-2016-en](https://www.oecd-ilibrary.org/content/publication/co2_fuel-2016-en)

- [2] IEA. Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector [R]. 2021.  
<https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>
- [3] LIU Z-X, GAO M, ZHANG X-M, et al. CCUS and CO<sub>2</sub> injection field application in abroad and China: Status and progress [J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2023, 229: 212011. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.212011>
- [4] DE SILVA G P D, RANJITH P G, PERERA M S A. Geochemical aspects of CO<sub>2</sub> sequestration in deep saline aquifers: A review [J]. *Fuel*, 2015, 155: 128-43. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.045>
- [5] ALI F, NEGASH B M, RIDHA S, et al. A review on the interfacial properties of caprock/CO<sub>2</sub>/brine system-implications for structural integrity of deep saline aquifers during geological carbon storage [J]. *Earth-Science Reviews*, 2023, 247: 104600. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104600>
- [6] SUEKANE T, SOUKAWA S, IWATANI S, et al. Behavior of supercritical CO<sub>2</sub> injected into porous media containing water [J]. *Energy*, 2005, 30(11): 2370-82. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2003.10.026>
- [7] CHEN Y, SAEEDI A, XIE Q. Interfacial interactions of CO<sub>2</sub>-brine-rock system in saline aquifers for CO<sub>2</sub> geological storage: A critical review [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2023, 274: 104272. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2023.104272>
- [8] MARCHETTI C. On geoengineering and the CO<sub>2</sub> problem [J]. *Climatic Change*, 1977, 1(1): 59-68. <https://doi.org/10.1007/BF00162777>
- [9] SMYTH R C, MECKEL T A. Best Management Practices for subseabed geologic sequestration of carbon dioxide; proceedings of the 2012 Oceans, F 14-19 Oct. 2012, 2012 [C]. <https://doi.org/10.1109/OCEANS.2012.6404971>
- [10] NORTH W J, BLACKWELL V R, MORGAN J J. Studies of CO<sub>2</sub> hydrate formation and dissolution [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(5): 676-81. <https://doi.org/10.1021/es970483f>
- [11] SUN Y, JIANG S, LI S, et al. Hydrate formation from clay bound water for CO<sub>2</sub> storage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126872. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126872>
- [12] YAMASAKI A, TENG H, WAKATSUKI M, et al. CO<sub>2</sub> hydrate formation in various hydrodynamic conditions; proceedings of the Annals of the New York Academy of Sciences, F, 2000 [C]. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2000.tb06777.x>
- [13] LEE Y, KIM H, LEE W, et al. Thermodynamic and kinetic properties of CO<sub>2</sub> hydrates and their applications in CO<sub>2</sub> capture and separation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110933. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110933>
- [14] CAO X, WANG H, YANG K, et al. Hydrate-based CO<sub>2</sub> sequestration technology: Feasibilities, mechanisms, influencing factors, and applications [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 219: 111121. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.111121>
- [15] JANICKI G, SCHLÜTER S, HENNIG T, et al. Simulation of Methane Recovery from Gas Hydrates Combined with Storing Carbon Dioxide as Hydrates [J]. *Journal of Geological Research*, 2011, 2011: 462156. <https://doi.org/10.1155/2011/462156>
- [16] TENG Y, ZHANG D. Long-term viability of carbon sequestration in deep-sea sediments [J]. *Science Advances*, 2018, 4(7): eaao6588. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aao6588>
- [17] AGHAJANLOO M, YAN L, BERG S, et al. Impact of CO<sub>2</sub> hydrates on injectivity during CO<sub>2</sub> storage in depleted gas fields: A literature review [J]. *Gas Science and Engineering*, 2024, 123: 205250. <https://doi.org/10.1016/j.jgsce.2024.205250>
- [18] ZHANG K, LAU H C. Sequestering CO<sub>2</sub> as CO<sub>2</sub> hydrate in an offshore saline aquifer by reservoir pressure management [J]. *Energy*, 2022, 239: 122231. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122231>
- [19] CLENNELL M B, HOVLAND M, BOOTH J S, et al. Formation of natural gas hydrates in marine sediments: 1. Conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1999, 104(B10): 22985-3003. <https://doi.org/10.1029/1999JB900175>
- [20] ZHAO G, ZHENG J-N, GONG G, et al. Formation characteristics and leakage termination effects of CO<sub>2</sub> hydrate cap in case of geological sequestration leakage [J]. *Applied Energy*, 2023, 351: 121896. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.121896>