

ГЕОЛОГИЯ

УДК 550.9

С. А. Переверзева, П. К. Коносавский, А. В. Тудвачев, И. Л. Хархордин

ЗАХОРОНЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, Российская Федерация

В соответствии с Киотским протоколом Россия взяла на себя обязательства не увеличивать выбросы вредных газов в атмосферу по сравнению с ситуацией 1990 г. Одной из наиболее перспективных технологий, позволяющих улучшить экологический баланс в окружающей среде, является утилизация промышленных выбросов путем их захоронения в глубокие геологические структуры. В статье рассматривается опыт создания и эксплуатации подземных хранилищ газов в пластах-коллекторах геологических структур, в отработанных горных выработках (истощенные нефтяные и газовые месторождения), а также в слабопроницаемых отложениях (например, в толще каменных солей). Также рассматриваются особенности взаимодействия углекислого газа с геологической средой. Библиогр. 45 назв. Ил. 8. Табл. 4.

Ключевые слова: закачка углекислого газа, подземное хранилище газов, миграция углекислого газа, растворимость углекислого газа в воде, вторичное минералообразование, сверхкритическое состояние углекислого газа в горных породах.

DISPOSAL OF CARBON DIOXIDE INDUSTRIAL EMISSIONS IN GEOLOGICAL STRUCTURES

S. A. Pereverzeva, P. K. Konosavskiy, A. V. Tudevachev, I. L. Kharkhordin

St. Petersburg State University, 7/9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

In accordance with the Kyoto Protocol, Russia has committed not to increase emissions of carbon dioxide into the atmosphere compared to the situation in 1990. One of the most promising technologies to improve the ecological balance in environment is disposal of carbon dioxide of industrial wastes in deep geological structures. The paper deals with the physical properties of carbon dioxide, depending on the phase state, and various underground storage of gases, which can be arranged in the reservoir geological structures, in the former minings (depleted oil and gas deposits), as well as in low permeability sediments (e.g., in the rock salt deposits). The features of the interaction of carbon dioxide with the geological environment are also considered. Refs 45. Figs 8. Tables 4.

Keywords: injection of carbon dioxide gas, underground storage, migration of carbon dioxide, carbon dioxide solubility in water, secondary mineral formation, supercritical state of carbon dioxide in the rocks.

Концентрация газов, составляющих атмосферу, практически постоянна, за исключением воды (H₂O) и углекислого газа (CO₂). Концентрация CO₂ в доиндустриальную эпоху на протяжении нескольких тысяч лет сохранялась на уровне

280 ± 10 ppm, но интенсивное развитие промышленности привело к росту концентрации CO₂ в атмосфере к 1999 г. до 367 ppm [1, 2]. Постоянные наблюдения за концентрацией углекислого газа в атмосфере с 1958 г. ведутся на Гавайях в обсерватории Мауна Лоа. В начале наблюдений концентрация CO₂ составляла 315 ppm, а к маю 2013 г. она уже превысила 396 ppm. Полный архив наблюдений доступен на сайте (<http://co2now.org/current-co2/co2-now/>) [3].

По прогнозам концентрация CO₂ в атмосфере к середине XXI в. может увеличиться до 0,08% [4]. Наибольшие выбросы CO₂ происходят на электростанциях, цементных, сталелитейных и нефтеперерабатывающих заводах (табл. 1) [5].

Таблица 1. Источники выбросов углекислого газа и количество выделяемого газа

Процесс	Количество источников	Выбросы (Мт CO ₂ /год)
Энергетика	4942	10539
Производство цемента	1175	932
Нефтеочистительные заводы	638	798
Сталелитейная промышленность	269	646
Нефтехимическая промышленность	470	379
Переработка нефти и газа	данных нет	50
Биоэтанол и биоэнергетика	303	91
Другие источники	90	33
Итого	7887	13468

В соответствии с Киотским протоколом Россия взяла на себя обязательства не увеличивать выбросы вредных газов в атмосферу по сравнению с ситуацией 1990 г. Одной из технологий, позволяющих улучшить экологический баланс в окружающей среде, является утилизация промышленных выбросов путем их захоронения в глубокие геологические структуры [6]. Эффективность такой утилизации определяется как наличием геологических структур, позволяющих надежно изолировать CO₂ от атмосферы, так и изменчивостью свойств углекислого газа с ростом температуры и давления, что характерно для глубоких геологических структур.

Диоксид углерода является одним из двух оксидов углерода. При стандартных условиях плотность газообразного CO₂ составляет 1,967 кг/м³. Углекислый газ может существовать в четырёх фазовых состояниях — газообразном, жидком, твёрдом и сверхкритическом (рис. 1) [7, 8].

В газообразном состоянии CO₂ хорошо растворяется в воде (0,88 объёма в 1 объёме воды), частично взаимодействуя с ней с образованием угольной кислоты. При атмосферном давлении CO₂ при охлаждении переходит сразу в твёрдое состояние, минуя жидкую фазу, температура сублимации составляет –78,5 °С. Тройная точка, когда CO₂ может находиться в равновесии с твердой, жидкой и газообразной фазами, достигается при температуре –56,5 °С и давлении 0,518 МПа. Наиболее простым уравнением состояния углекислого газа является уравнение Ван-дер-Ваальса, которое для одного моля имеет вид

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT, \quad (1)$$

где V_m — мольный объем ($\text{м}^3/\text{моль}$); R — универсальная газовая постоянная ($8,31446 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$); T — температура (К); P — давление (Па); $a=0,396 \text{ Па} \cdot \text{м}^3$, $b=0,00004269 \text{ м}^3/\text{моль}$ — параметры уравнения Ван-дер-Ваальса для углекислого газа [9]. Более сложные многопараметрические уравнения состояния CO_2 , дающие более точное описание свойств флюида, предложены Спаном и Вагнером, ими же выполнен обзор более ранних исследований [10]. Уравнения состояния для смесей углекислого газа с углеводородами приводятся в работе Вальдеррамы с сотрудниками [11].

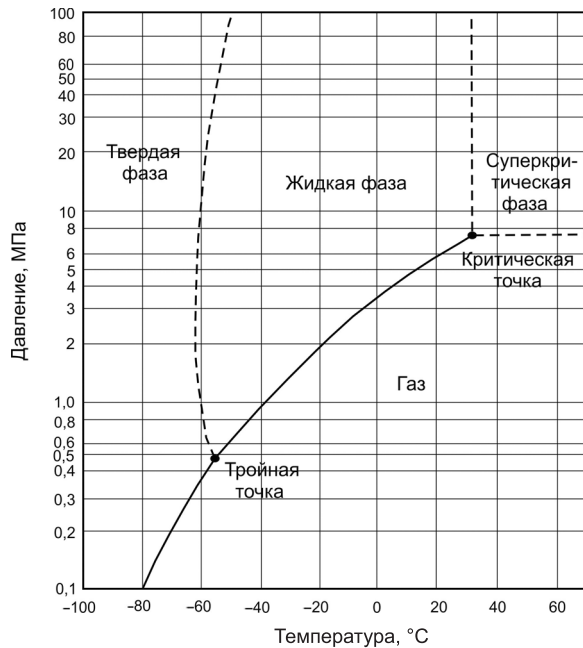


Рис. 1. Диаграмма фазового состояния CO_2 (по материалам [17])

Плотность углекислоты в жидком и сверхкритическом состояниях изменяется в широком диапазоне в зависимости от температуры и давления (рис. 2). При температурах выше 0°C и давлениях, характерных для подземных резервуаров, пригодных для ее захоронения, она не превышает плотности воды.

При температуре больше $31,6^\circ\text{C}$ и давлении, превышающем $7,39 \text{ МПа}$, CO_2 находится в сверхкритическом состоянии [8, 12–17] и проявляет свойства как жидкости (плотность), так и газа (вязкость) [14, 18, 19].

Удельный вес твердой углекислоты зависит от метода ее получения и колеблется в пределах $1300\text{--}1600 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Сопоставление физических свойств диоксида углерода в зависимости от агрегатного состояния приведено в табл. 2 [20] и на рис. 2, 3 [19, 17, 21].

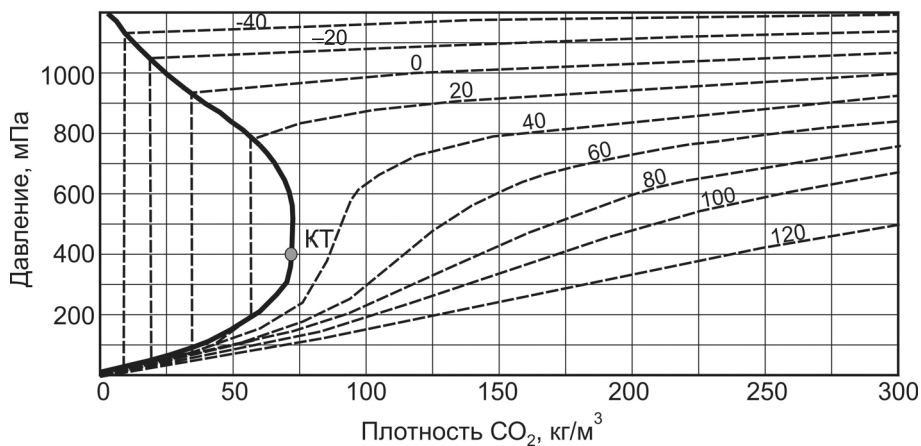


Рис. 2. Изменение плотности углекислого газа в зависимости от температуры и давления (по материалам [17])

Числами на графиках показаны значения температуры в градусах Цельсия. КТ — критическая точка.

Таблица 2. Физические свойства CO₂ в зависимости от агрегатного состояния

Свойство	Жидкость	СК флюид	Газ
Плотность, кг/м ³	600–1600	100–900	0,6–2
Вязкость, Па·с	10 ⁻³	10 ⁻⁵ –10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
Коэффициент диффузии, м ² /с	10 ⁻⁹	10 ⁻⁸	10 ⁻⁵

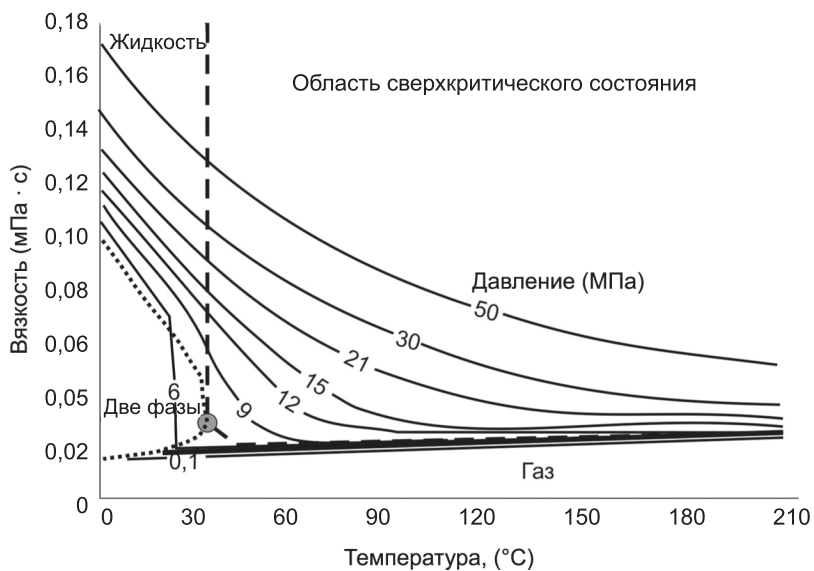


Рис. 3. Зависимость вязкости CO₂ от температуры (по материалам [21])

Величины плотности, вязкости и коэффициента диффузии для диоксида углерода в сверхкритическом состоянии находятся между соответствующими значениями для жидкости и газа.

Фазовое состояние CO_2 в природных условиях определяется пластовыми температурами и давлением. При увеличении гидростатического давления с глубиной плотность диоксида углерода увеличивается, и на глубинах от 500 до 750 м при низких температурах углекислота может перейти в жидкое состояние, а по достижении глубины 800 м и температуры, превышающей $31,6^\circ\text{C}$, она переходит в сверхкритическое состояние. На глубинах, больших 1,5 км, рост плотности за счет давления компенсируется ее снижением с повышением температуры, и она остается практически постоянной [22, 23].

Таким образом, в природных условиях диоксид углерода может находиться в следующих состояниях:

- газообразном на глубинах менее 700–800 м;
- жидком при низких температурах на глубинах более 500 м;
- сверхкритическом на глубинах более 700–800 м;
- растворенном в воде (в разном количестве в зависимости от термобарических условий).

При выборе геологических структур, пригодных для организации подземного захоронения углекислого газа, целесообразно ориентироваться на опыт, полученный при эксплуатации газовых и нефтяных месторождений, а также при создании подземных хранилищ газа.

Подземное хранилище газов (ПХГ) может быть организовано в пластах-коллекторах геологических структур, горных выработках, а также в выработках-емкостях, созданных в слабопроницаемых отложениях (например, в толще каменных солей). В мире накоплен богатый опыт сооружения и эксплуатации ПХГ для хранения углеводородных газов [24, 25], когда ПХГ сооружаются вблизи трасс магистральных газопроводов и крупных газопотребляющих центров для возможности оперативного покрытия пиковых расходов газа. Всего в мире действует более 600 подземных хранилищ газа общей активной емкостью порядка 340 млрд м^3 . Наибольший объем резерва газа хранится в ПХГ, созданных на базе истощенных газовых и газоконденсатных месторождений. Менее емкими хранилищами являются соляные каверны, есть также единичные случаи создания ПХГ в кавернах твердых пород.

Данный опыт использования ПХГ (с позиций закачки CO_2 в глубокие горизонты) безусловно заслуживает всестороннего анализа. Рассмотрим вкратце существующие геологические структуры, активно используемые для ПХГ.

Подземные хранилища в соляных кавернах служат преимущественно для покрытия пиковых нагрузок, поскольку могут эксплуатироваться в «рывковом» режиме с производительностью отбора, на порядок превышающей производительность отбора из ПХГ в пористых структурах, а количество циклов может достигать 20 в год. В мире создано порядка 70 ПХГ в отложениях каменной соли с общей активной емкостью около 30 млрд м^3 . Наибольшее количество ПХГ в соляных кавернах эксплуатируется в США — 31 ПХГ, их общая активная емкость составляет порядка 8 млрд м^3 , а суммарный объем отбора более 200 млн $\text{м}^3/\text{сут}$. В Германии эксплуатируется 19 ПХГ в соляных кавернах с суммарным объемом активного газа около 7 млрд м^3 ; также планируется расширение действующих и строительство новых ПХГ

общей активной емкостью порядка 8 млрд м³. На территории России в настоящее время строится 3 ПХГ в соляных кавернах: Калининградское (Калининградская область), Волгоградское (Волгоградская область) и Березняковское (Пермская область).

Нефтяные резервуары являются потенциально пригодными для хранения при условии, что к моменту эксплуатации доказана герметичность резервуара, т. е. углеводороды могут хорошо удерживаться в данных структурах. Объем резервуара для хранения CO₂ определяется величиной порового пространства, освобожденного нефтью, вместе с дополнительным объемом пор, занимаемым подземными водами, залегающими ниже нефтяного горизонта. При применении технологии добычи нефти с искусственным поддержанием пластового давления (*Enhanced Oil Recovery*) углекислый газ используется для перевода в подвижное состояние остатков нефти в резервуаре после завершения первичной и вторичной добычи. При этом CO₂ растворяется в нефти, снижая ее эффективную вязкость и увеличивая подвижность. Перемещение фронта CO₂ по резервуару помогает оттеснить остаточную нефть к эксплуатационным скважинам, увеличивая тем самым коэффициент нефтеотдачи пласта. Технология EOR с использованием CO₂ уже принята для применения в береговых условиях, но еще не опробована на морских шельфах. По технологии EOR хранение CO₂ происходит в поровом пространстве нефтеносных горных пород.

Газовые месторождения, подобно нефтяным резервуарам, имеют герметизацию, которая до момента эксплуатации промысла гарантирует консервацию газа на долгий период времени. Хотя закачка CO₂ может обеспечить получение дополнительных объемов газа из пласта, экономическая выгода от этого меньше, чем от комбинированного применения технологии EOR и хранения CO₂ в условиях почти полной отработки газового месторождения. Ключевым моментом является обязательный учет эксплуатационных параметров промысла, например, если поровое пространство было заполнено проникнувшей (подошвенной) водой, то потребуются больше энергозатрат для нагнетания CO₂, чтобы преодолеть капиллярные силы. Следует отметить, что емкость газовых месторождений больше, чем нефтяных [26].

Первая в мире опытная закачка природного газа в истощенное газовое месторождение была проведена в 1915 г. в Канаде (месторождение Уэлленд-Каунти), первое промышленное ПХГ емкостью 62 млн м³ было создано в 1916 г. в США (газовое месторождение Зоар, район г. Буффало) [27].

В России практические работы по поискам водоносных пластов, пригодных для создания газохранилищ, начались в 1956 г. Они стали проводиться в первую очередь в центральном районе страны — в Московской, Рязанской и Калужской областях. В мае 1958 г. трест Куйбышевнефтегаз впервые в стране начал проводить экспериментальную закачку газа в Башкатовскую истощенную газовую залежь Уфимской свиты. Глубина залегания залежи около 400 м. Начальное пластовое давление было равным 45,2 атм, начальные запасы газа исчислялись в 30 млн м³. За время нагнетания в хранилище подано 9,275 млн м³ газа, при этом давление в залежи повысилось с 16,5 до 32,7 атм. В 1958 г. была выполнена опытная закачка газа при давлении нагнетания 35 атм в четыре скважины тульского горизонта Елшано-Курдюмского месторождения в Саратовской области [28].

В 1979 г. начато создание крупнейшего в мире хранилища в истощенном газовом месторождении — Северо-Ставропольского (Ставропольский край). Оно создано

на основе истощенных одноименных газовых месторождений в зеленой свите (1979) и хадумском горизонте (1984) при аномально низких пластовых давлениях. Данные горизонты являются самостоятельными объектами эксплуатации, расположенными на глубинах 1000 и 800 м, соответственно, и существенно отличаются по своим характеристикам и режимам работы.

Глубинные минерализованные водоносные горизонты из всех доступных геологических формаций являются наиболее перспективными для хранения CO_2 , так как эти воды практически не используются для хозяйственно-питьевых нужд и в сельском хозяйстве [29]. Существует два основных типа водоносных структур — открытые и закрытые. Закрытые глубинные водоносные горизонты имеют естественные (слабопроницаемые) границы, сформированные геологическими складками или сбросами, которые значительно снижают вероятность бокового оттока и просачивания CO_2 в смежные водоносные горизонты, используемые для питьевого водоснабжения. Это делает их более благоприятными для выбора при материковом устройстве хранилищ, но их объем меньше, чем у горизонтов открытого типа. Водоносные горизонты открытого типа представляют собой протяженные горизонтальные или пологопадающие формации водоносных пород. Ввиду их открытости CO_2 может перемещаться в латеральном направлении, но низкая скорость перемещения и большая протяженность горизонтов дают основание считать, что ореол газа будет ограничен в пространстве на многие столетия. Уменьшению подвижности CO_2 в обоих случаях может способствовать растворение углекислого газа в остаточной воде, оставшейся в водоносном горизонте, что снижает эффект плавучести, а также — реакции CO_2 с минералами и образование твердых соединений.

Первое ПХГ в водоносном пласте было создано в 1946 г. в США — ПХГ Doo Run Uppег (Кентукки). В СССР первое газохранилище в водоносном пласте было создано в 1959 г. в районе г. Калуга — Калужское ПХГ (проектный объем активного газа — 410 млн м^3). Крупнейшее в мире хранилище в водоносном пласте — Касимовское ПХГ — было создано в 1977 г. (проектный объем активного газа — 12 млрд м^3).

Неразрабатываемые угольные пласты также могут быть использованы для хранения CO_2 , так как углекислый газ адсорбируется углем, вытесняя ранее адсорбированный метан. Данный вариант хранения CO_2 обеспечивает дополнительные возможности по аккумулярованию и использованию адсорбированного метана. Основным фактором при рассмотрении данного варианта хранения CO_2 является степень проницаемости угольного пласта. Угольные пласты в северо-западной части Европы имеют низкую проницаемость, что затрудняет создание ПХГ. Более того, нагнетание CO_2 может вызвать разбухание угля.

В мире активно увеличивается спрос на резервные мощности ПХГ, однако не везде существуют оптимальные геологические условия для создания ПХГ на базе истощенных месторождений, в водоносных пластах или в каменной соли. В связи с этим разрабатываются и внедряются технологии создания ПХГ в **каменных пещерах и угольных шахтах**. Примеры таких хранилищ единичны, но в каждом конкретном случае они являются технически единственно возможным и экономически обоснованным объектом для резервирования необходимого объема CO_2 . Наибольший опыт в организации подобных хранилищ имеется у Норвегии, США,

Швеции и Чехии, которые рассматривают этот вариант как более экономичную и доступную альтернативу организации ПХГ в солях и наземных хранилищ сжиженного газа.

Оценка необходимого объема хранилищ CO₂ в мировом масштабе была проведена Международным энергетическим агентством (IEA) в рамках программы «Научное исследование и разработки по проблемам парниковых газов».

Результаты оценки следующие:

- истощенные резервуары нефти — 125 Гт CO₂;
- истощенные резервуары природного газа — 800 Гт CO₂;
- глубинные водоносные минерализованные горизонты — 400–10 000 Гт CO₂;
- неразрабатываемые угольные пласты.

Геологическое хранение CO₂ в мире осуществляется в рамках трех проектов промышленного масштаба (проекты порядка 1 Мт CO₂ в год или более): проект Слейпнера в Северном море, проект Уэйберна в Канаде и проект Ин-Салаха в Алжире (всего порядка 3–4 Мт CO₂).

Помимо осуществляемых в настоящее время проектов утилизации углекислого газа, ежегодно для целей повышения нефтеотдачи (ПИН) закачивается 30 Мт CO₂, главным образом в Техасе, США, где ПИН началось в начале 1970-х годов. Дополнительные проекты перечислены в табл. 3 [5].

Таблица 3. Наиболее крупные реализованные проекты по закачке углекислого газа.

Название проекта	Страна	Начало закачки (год)	Приблизительный среднесуточный расход закачки (т CO ₂ /сут)	Общий (планируемый) объем хранения (т CO ₂)	Тип резервуара для хранения
Уэйберн	Канада	2000	3000–5000	20 000 000	Повышение извлечения нефти
Ин-Салах	Алжир	2004	3000–4000	17 000 000	Газовое месторождение
Слейпнер	Норвегия	1996	3000	20 000 000	Соленосная формация
K12B	Нидерланды	2004	100 (1000 планируется)	8 000 000	Повышенное извлечение газа
Фрио	США	2004	177	1600	Соленосная формация

В нашей стране имеется опыт использования CO₂ для увеличения нефтеотдачи пластов аналогичный опыту США.

Особенности взаимодействия CO₂ с геологической средой

Распространение углекислого газа в геологической среде определяется следующими механизмами:

- миграция газа под действием градиента давления через нарушенные (тектоника) и проницаемые породы (фильтрация);

- молекулярная диффузия;
- конвективный перенос в жидкой, газовой и сверхкритической фазах под действием различий в плотности флюидов;
- миграция растворенного в воде CO_2 с потоком подземных вод;
- физико-химические взаимодействия с породами.

По данным, полученным в ходе геотермических, геохимических (при поисках) и сейсмических исследований, CO_2 и CH_4 (чаще всего встречается как основной компонент природного газа) являются газами транспортерами вследствие их высоких концентраций в различных геологических формациях [30, 31]. Базовым параметром, контролирующим миграцию этих газов, является проницаемость.

Для описания движения многофазных флюидов в пористой или трещиноватой среде традиционно используется расширенный на многофазную фильтрацию закон Дарси [32]:

$$F_{\beta} = -k \frac{k_{r\beta} \rho_{\beta}}{\mu_{\beta}} (\nabla P_{\beta} - \rho_{\beta} g), \quad (2)$$

где k — абсолютная проницаемость, $k_{r\beta}$ — относительная проницаемость для данной фазы, μ_{β} — динамическая вязкость β -ой фазы, P_{β} — давление флюида в β -ой фазе, g — ускорение свободного падения.

В первом приближении проницаемость пористых сред является постоянной, определяемой лишь структурой среды и не зависит от природы флюида, проходящего через неё [33]. Для двухфазных систем, например «вода—газ», проницаемость по газу (относительная фазовая проницаемость) будет снижаться по мере того, как вода будет занимать поровое пространство, уменьшая свободное пространство для фильтрации газа.

В двухфазной системе процессы диффузии происходят на контакте газ—жидкость.

Согласно кинетической теории газов, диффузия зависит от температуры и давления. Коэффициенты диффузии газа на контакте «газ—вода» для CH_4 и CO_2 соответственно равны $D_{\text{CH}_4, \text{вода}} = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ [27, 34], $D_{\text{CO}_2, \text{вода}} = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ [35].

Явление переноса частиц одного газа по отношению к частицам другого (или того же самого) газа называется газовой диффузией [36]. В молекулярном режиме скорость переноса частиц зависит от их скорости, а в вязкостном режиме — и от их средней длины свободного пробега. Коэффициент собственной диффузии (самодиффузии) газа описывается формулой:

$$D = \frac{1}{3} v_{ap} \lambda_0, \quad (3)$$

где v_{ap} — скорость движения частицы газа, λ_0 — путь, который пробегает частица газа до удара с другой частицей.

В случае же диффузии газа (а) в газ (b) (или наоборот) это будет коэффициент взаимной диффузии ($D_{ab} = D_{ba}$).

Величина, пропорциональная произведению пути λ_0 на скорость v_{ap} , определяется как коэффициент диффузии. В случае различных газов, имеющих соответственно

концентрации n_a и n_b , коэффициенты собственной диффузии записываются в виде:

$$D_a = \frac{1}{3} v_{ap_a} \lambda_{0a}, \quad (4)$$

$$D_b = \frac{1}{3} v_{ap_b} \lambda_{0b}. \quad (5)$$

Коэффициент взаимной диффузии обоих газов, т.е. газа (a) с плотностью n_a в газ (b) с плотностью n_b и газа (b) в (a), выражается формулой:

$$D_{ab} = D_{ba} = D_a \frac{n_a}{n_a + n_b} + D_b \frac{n_b}{n_a + n_b}. \quad (6)$$

Более строгий анализ показывает, что требуется введение поправочного множителя ξ_D , который учитывает максвелловское распределение скоростей молекул газа, в этом случае коэффициент диффузии может быть выражен формулой:

$$D = \frac{1}{3} \xi_D v_{ap} \lambda_0, \quad (7)$$

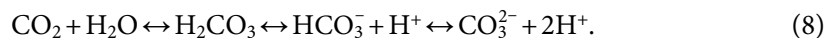
где размерность D [$\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$].

Из приведенных данных следует, что коэффициент диффузии возрастает с повышением температуры, а также с уменьшением давления, молекулярной массы и размеров частиц.

Ориентировочное значение коэффициента самодиффузии (при 273 К и 760 торр) для $D_{\text{CO}_2, \text{газ}} = 0,001 - 0,00159 \text{ м}^2/\text{с}$.

Еще одним значимым физико-химическим процессом является растворение газа в пластовых водах, так как CO_2 , мигрируя через геологическую формацию, частично растворяется в пластовой воде. Данный механизм оказывается более значим, чем диффузия: согласно данным работы [37] за 300 лет длина проникновения молекул газа в водную фазу составила всего лишь 3,1 м, в отличие от процесса растворения CO_2 в подземных водах. На диаграмме (рис. 4) показано, что доля CO_2 , растворенного в подземных водах, в среднем составляет около 10% от закачанного газа.

Растворение CO_2 в пластовых водах может быть представлено в виде химической реакции:



При закачке CO_2 происходит изменение термодинамического равновесия системы, существовавшего до закачки. Во время закачки растворение CO_2 в подземных водах идет с уменьшением pH.

Растворимость CO_2 измеряется объемами газа, приведенными к нормальным условиям (0°C и 760 мм рт. ст.), на объем растворителя. Растворимость углекислоты в воде при умеренных температурах и давлениях до 4–5 атм и подчиняется закону Генри, который выражается уравнением:

$$P = NX, \quad (9)$$

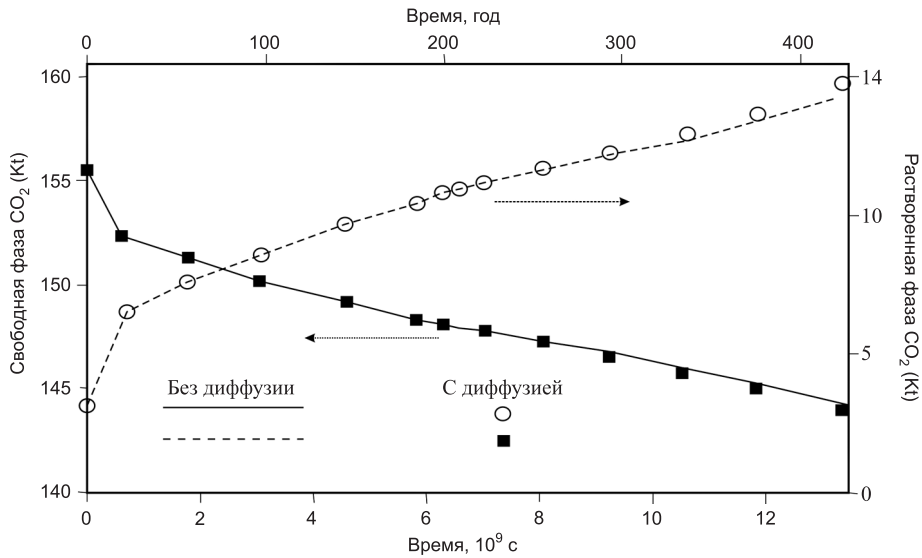


Рис. 4. Временная диаграмма растворения CO_2 (по материалам [37])

где P — парциальное давление газа над жидкостью, X — количество газа в молях, H — коэффициент Генри.

Растворимость углекислого газа в воде зависит от температуры и давления, в меньшей степени — от минерализации. Чем выше давление, тем выше растворимость CO_2 в воде, чем выше температура и минерализация, тем она ниже.

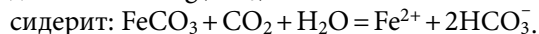
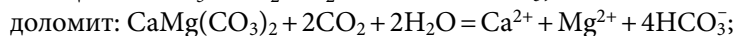
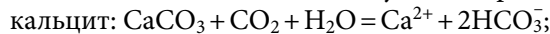
Экспериментальные графики предельной растворимости CO_2 в воде приведены на рис. 5 и табл. 4.

Растворимость CO_2 в морской воде уменьшается с увеличением давления, уменьшением температуры и увеличением ее солёности (рис. 6).

С увеличением концентрации углекислого газа в воде ее вязкость возрастает, а значит, вода становится менее подвижной [41].

При изучении химизма CO_2 в гидрогеологических структурах могут быть рассмотрены природные системы, в которых углекислота играет ведущую роль. Это — коры выветривания [42] и месторождения углекислых минеральных вод [43].

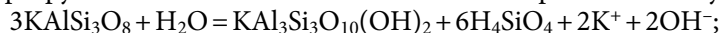
Растворение наиболее распространенных карбонатных пород в присутствии углекислого газа описывается следующими реакциями:



Таким образом, повышение парциального давления углекислого газа в системе при захоронении CO_2 приводит к смещению равновесия вправо, в сторону растворения карбонатов.

При закачке углекислого газа в силикатные породы, напротив, в ряде случаев становится возможным осаждение карбонатов, например, по следующей схеме:

— разрушение калиевого полевого шпата с образованием мусковита



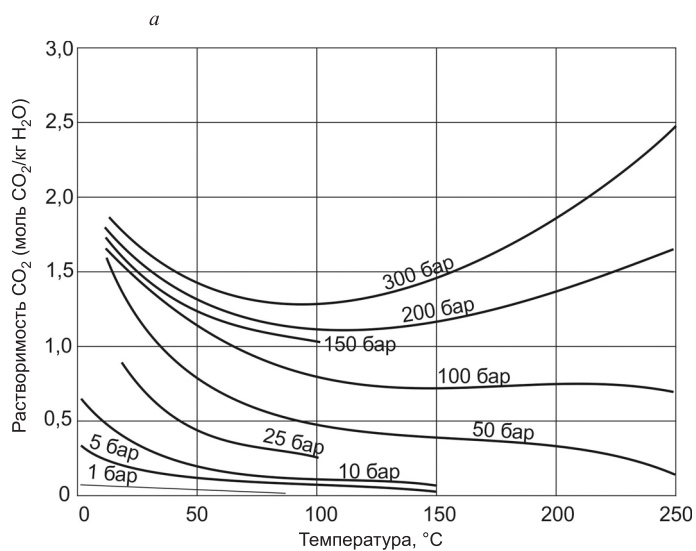


Рис. 5. Растворимость CO_2 в зависимости от температуры (а) и давления (б) (по материалам [38])

Таблица 4. Растворимость газа в воде при различных температурах [39]

Газ	Т, °С							
	0	10	20	30	40	60	80	100
CH_4	0,0556	0,0418	0,0331	0,0276	0,0237	0,0195	0,0177	0,0170
CO_2	1,713	1,194	0,878	0,665	0,530	0,359		

Примечание. Объем газа (приведенный к 0°C и 760 мм рт. ст.), поглощенный единицей объема жидкости при парциальном давлении газа, равном 760 мм рт. ст.

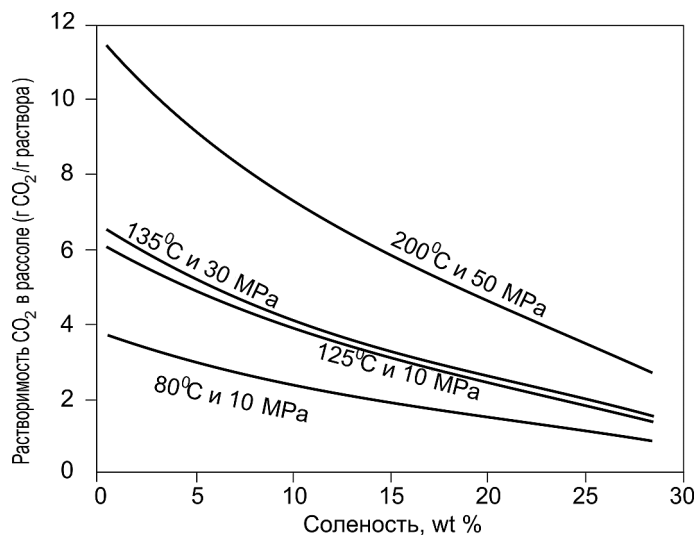
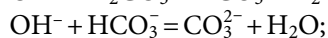
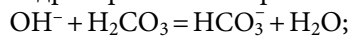
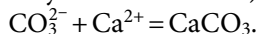


Рис. 6. Зависимость растворимости CO_2 от солености (по материалам [40])

- нейтрализация гидроксил-ионов при взаимодействии с угольной кислотой с повышением pH раствора с соответствующим повышением концентраций гидрокарбонат- и карбонат-ионов



- осаждение вторичных карбонатов кальция и магния из природных вод (предполагается, что эти компоненты присутствовали в растворе на момент закачки углекислого газа)



Аналогичным образом возможно и формирование других вторичных карбонатов. Принципиальным в процессах взаимодействия углекислого газа как с карбонатными, так и с силикатными породами является тот факт, что при этом свободная углекислота переходит в связанную.

В случае закачки CO_2 в термобарических условиях при температуре закачки соответствующей пластовой — 60°C и максимально возможному забойному давлению закачки — 5 МПа CO_2 будет находиться в «нормальном» газообразном состоянии. Как видно на графике зависимости плотности CO_2 от давления и температуры (рис. 7) его плотность в пластовых условиях будет составлять от 70 до 100 кг/м^3 .

Диффузия, растворимость или различного рода гидрогеохимические превращения углеводородов, происходящие на естественных месторождениях за геологическое время, не столь характерны для искусственных залежей подземных газохранилищ. В силу кратковременности протекания процессов диффузии и растворения в хранилищах по сравнению с масштабами времени формирования месторождений, влияние этих процессов, как показывают расчеты по различным методикам, является сравнительно небольшим и потери составляют 1,0–1,5 % от объема активного газа. Количество газа, сорбированного горными породами при создании и эксплуатации подземных хранилищ газа, значительно меньше количества газа, растворенного в пластовой воде [44].

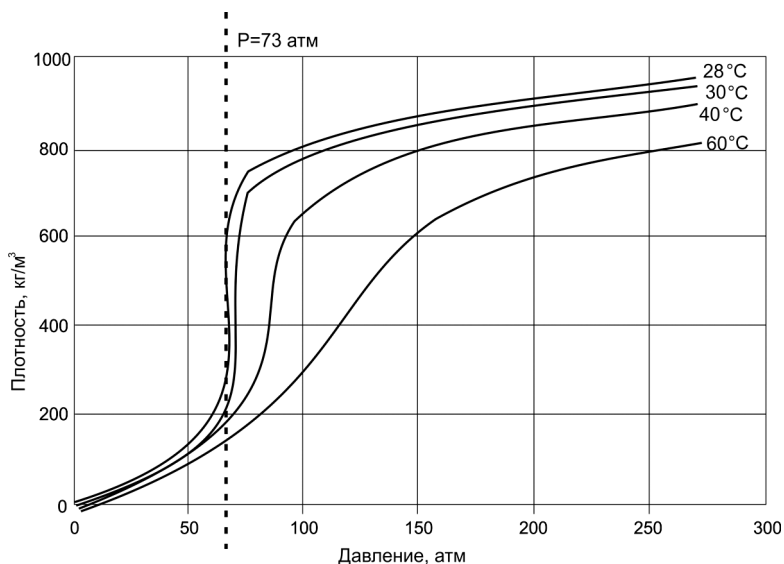


Рис. 7. Изменение плотности CO_2 от давления при различных температурах (по материалам [38])

Обычно в пластах с глубиной залегания более 1000 м и температурой выше 35°C CO_2 находится в сверхкритическом состоянии, а в выработанных пластах месторождений углеводородов из-за сниженного пластового давления он может находиться и в газообразном состоянии. При приближении CO_2 к сверхкритическим условиям происходит резкий скачок его плотности, а у метана в этом же диапазоне давлений и температур этого скачка не происходит, следовательно метан в пластовой системе будет вести себя почти как идеальный газ с величиной сжимаемости $Z = 1$.

На диаграмме (рис. 8), видно, что плотность CO_2 может быть очень высокой, гораздо больше, чем плотность метана во всех вариантах их соотношений в смеси.

Вязкость CO_2 увеличивается с повышением давления, а вязкость метана с ростом давления увеличивается незначительно. Даже если плотность сверхкритического CO_2 близка к плотности воды, вязкость смеси $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ будет близка к вязкости газа. Таким образом, углекислый газ в пласте (особенно в сверхкритическом состоянии) это мобильный флюид с маленькой вязкостью и высокой плотностью.

Во время закачки CO_2 в пласт будет происходить разделение смеси по плотности, из-за большей молекулярной массы углекислого газа и действия гравитационных сил его содержание будет максимально в наиболее глубоких отметках пласта, как правило у подошвы, а наибольшее содержание метана будет наблюдаться в районе кровли пласта.

В процессе закачки метана происходит выколачивание фронта насыщения смеси газов за счет разных плотностей газов и хорошей сжимаемости CO_2 . Использование CO_2 за счет его свойств в качестве буферного газа позволяет примерно на 30% увеличить объем активного метана в подземном хранилище газа.

В заключение выделим основные вопросы, требующие решения при проектировании захоронения CO_2 в геологические структуры:

- оценка состояния CO_2 при заданных температурах и давлениях;

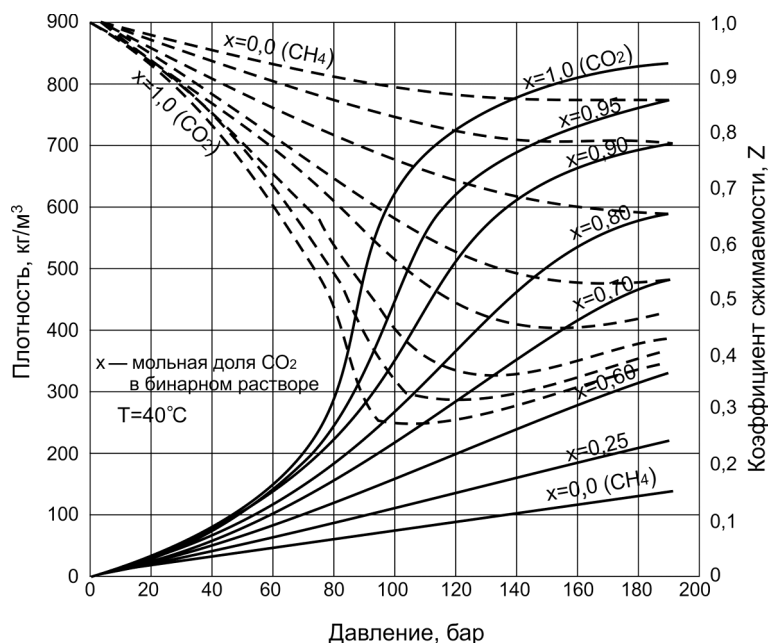


Рис. 8. Диаграмма изменения плотности и коэффициента сжимаемости Z для смеси $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ при $t = 40^\circ\text{C}$ (по материалам [15, 32])

- оценка взаимодействия CO_2 —порода (особенно в водонасыщенных карбонатных коллекторах);
- растворимость CO_2 в контурных и остаточных водах коллектора;
- оценка скорости движения фронта CO_2 при заданном темпе закачки.

Количественный ответ на эти вопросы можно получить только с привлечением аппарата численного моделирования [32, 37, 45].

Литература

1. IPCC, 2001: Climate Change. The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / eds J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C. A. Johnson. Cambridge, United Kingdom; New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2001. 881 p.
2. Sabine C. L., Feely R. A., Gruber N., Key R. M., Lee K., Bullister J. L., Wanninkhof R., Wong C. S., Wallace D. W. R., Tilbrook B., Millero F. J., Peng T. H., Kozyra A., Ono T., Rios A. F. The oceanic sink for anthropogenic CO_2 // Science. 2004. Vol. 305, N 16. P. 367–371.
3. Scripps Atmospheric CO_2 Dataset. Mauna Loa Observatory. Source data was produced by the Scripps Institution of Oceanography. This CO_2 Now worksheet reposts the data. URL: http://scrippsco2.ucsd.edu/data/atmospheric_co2.html (дата обращения: 15.08.2013).
4. Feely R. A., Sabine C. L., Lee K., Berelson W., Kleypas J., Fabry V. J., Millero F. J. Impact of anthropogenic CO_2 on the CaCO_3 system in the oceans // Science. 2004. Vol. 305, N 16. P. 362–366.
5. Улавливание и хранение двуокиси углерода. Резюме для лиц, определяющих политику, Доклад рабочей группы III МГЭИК. Межправительственная группа экспертов по изменению климата. 2005. ISBN 92-9169-419-3.
6. Current state of and issues concerning underground natural gas storage. Docket No. AD04-11-000. FERC, Staff report, 2004. 35 p.
7. International Chemical Safety Cards. CARBON DIOXIDE. ICSC: 0021. ... ICSC 0021. Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety & the Commission of the European Communities (C) IPCS CEC 1994. 2 p.

8. Overview of CO₂ sequestration opportunities // New York State Energy Research and Development Authority. 2006. P.42.
9. *Fishbane P.M., Gasiorowicz S. G., Thornton S. T.* Physics for scientists and engineers. 3rd Ed. Prentice-Hall, 2005. 645 p.
10. *Span R., Wagner W.* A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from triple point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1996. Vol. 25, N 6. P.1509–1596.
11. *Valderrama J. O., Obaid-ur-Rehman S., Cisternas L. A.* Generalized interaction parameters in cubic equations of state for CO₂-n-alkane mixtures // *Fluid Phase Equilibria.* 1988. Vol. 40. P.217–233.
12. *Bachu S.* Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change // *Energy Conversion and Management.* 2000. Vol. 41 (9). P.953–970.
13. *Bachu S.* Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change // *Environmental Geology.* 2003. Vol. 44. P.277–289.
14. *Holloway S., Savage D.* The potential for aquifer disposal of carbon dioxide in the UK // *Energy Conversion and Management.* 1993. Vol. 34 (9–11). P. 925–932.
15. *Oldenburg C. M.* Carbon sequestration in natural gas reservoirs: Enhanced gas recovery and natural gas storage // TOUGH Symposium 2003, Berkeley, 2003. CA, LBNL-52476.
16. *Van der Meer L. G. H.* The conditions limiting CO₂ storage in aquifers // *Energy Conversion and Management.* 1993. Vol. 34 (9–11). P.959–966.
17. *Van der Meer B.* Carbon dioxide storage in natural gas reservoirs // *Oil & Gas Science and Technology // Rev. IFP.* 2005. Vol. 60, N3. P.527–536.
18. *Flett M. A., Taggart I. J., Lewis J., Gurton R. M.* Subsurface sensitivity study of geologic CO₂ sequestration in saline formations // The Second Annual Conference on Carbon Sequestration, 5–8 May 2003, Alexandria, USA. National Energy Technology Laboratory, United States Department of Energy, [CDRom]. 2003.
19. *Henz G., Dietrich W.* Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water // *J. Geophys. Res.* 1987. Vol. 92 (C10). P. 10767–10776.
20. Инженерный справочник. Таблицы. WWW.dpva.info
21. *Nordbotten J. M., Celia M. A., Bachu S.* Injection and storage of CO₂ in deep saline aquifers: analytical solution for CO₂ plume evolution during injection. *Transport in Porous Media*, 2005. Vol. 58 (3). P. 339–360.
22. *Borm G., Hawkins D., Lee A.* Chapter 5: Underground geological storage // IPCC Special Report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge University Press, 2002. P. 195–276.
23. *Benson S. M.* Carbon dioxide capture and storage: Overview with an Emphasis on Geological Storage // Earth Sciences Division Lawrence Berkeley National Laboratory. Berkeley, California, 2005. P. 57.
24. Улавливание и хранение углекислого газа Дті информационный буклет. Программа экологически чистого ископаемого топлива СВ015. Великобритания. 2005.
25. *Emberley S., Hutcheon I., Shevalier M., Durocher K., Mayer B., Gunter W. D., Perkins E. H.* Monitoring of fluid-rock interaction and CO₂ storage through produced fluid sampling at the Weyburn CO₂-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada // *Applied Geochemistry.* 2005. Vol. 20 (6). P. 1131–1157.
26. *Сафонов М. С., Лисичкин Г. В.* Можно ли уменьшить концентрацию углекислого газа в атмосфере // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 7. С. 40–46.
27. *Cussler E. L.* Diffusion mass transfer in fluid systems. 2nd edition. Cambridge University Press, 1997. 580 p.
28. 50 лет подземному хранению газа в России. ОАО «Газпром», 2008. URL: <http://www.gazprom.ru/f/posts/27/233865/50-years-underground-gas-storage-russia-ru.pdf>
29. *Garcia J. E.* Fluid. Dynamics of carbon dioxide disposal into saline aquifers. Berkeley: University of California, 2003. 157 p.
30. *Durrance E. M., Gregory R. G.* Fracture mapping in clays: Soil-Gas surveys at Down Ampney, Gloucestershire. DOE Report No. DOE/RW/88081. Dep. Of Energy. Washington D. C., 1988. 42 p.
31. *Morner N. A., Etiopie G.* Carbon degassing from lithosphere // *Global Planet. Change.* 2002. Vol. 33, N 1–2. P. 185–203.
32. *Pruess K., Xu T., Apps J., Garsia J.* Numerical modeling of aquifer disposal of CO₂. SPE. 2001. P.66537.
33. *Muskat M.* The flow of homogeneous fluids through porous media. J. W. Edwards Inc., Ann Arbor, Michigan, 1946. 782 p.
34. *Broecker W. S., Peng T. H.* Gas exchange rates between air and sea // *Tellus.* 1974. Vol. 26. P. 21–35.
35. *Martinez I.* Lectures on thermodynamics ETSIA-UPM. Ciudad Universitaria, E-28040-Madrid, 2008.
36. Диффузия газа (БСЭ, 2001). URL: <http://slovari.yandex.ru/~книги/БСЭ/Диффузия>
37. *Pruess K., Nordbotten J., Zhang K.* Numerical simulation studies of the long-term evolution of a CO₂

plume under a sloping caprock // Proceedings TOUGH symposium 2009. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, 94720, USA. P.1–7.

38. *Hangx S. J. T.* Subsurface mineralisation: Rate of CO₂ mineralisation and geomechanical effects on host and seal formations. Behaviour of the CO₂–H₂O system and preliminary mineralisation model and experiments. HPT Laboratory, Department of Earth Sciences Utrecht University, 2005. 55 p. (Preprint).

39. Справочник химика. Т. 3. Л.; М.: Химия, 1965. С. 316–317.

40. *Himmelbau D. M.* Diffusion of dissolved gases in liquids // Chem. Rev. 1964. Vol. 64. P. 527–550.

41. *Cailly B., Le Thiez P., Egermann P., Audibert A., Vidal-Gilbert S., Longaygue X.* Geological Storage of CO₂: A State-of-the-Art of injection processes and Technologies // Oil & Gas Science and Technology Rev. IFP, 2005. Vol. 60, N 3. P. 517–525.

42. *Драйвер Дж.* Геохимия природных вод / пер. с англ. М.: Мир, 1985. 440 с.

43. *Абрамов В. Ю., Вавичкин А. Ю.* Особенности формирования термогазохимического состава минеральных вод Эссентукского месторождения // Разведка и охрана недр. 2010. № 10. С. 27–32.

44. Методические указания по определению технологически необходимых безвозвратных потерь газа при создании и эксплуатации газохранилищ в пористых пластах. М.: ВНИИГАЗ, 1996.

45. *Rutquist J., Tsang C. F.* Coupled hydromechanical effects of CO₂ injectio. Underground Injection Science and Technology // Development in Water Sciences 52 / eds C. F. Tsang and J. A. Apps. Elsevier Publ. 2005. P. 649–679.

Статья поступила в редакцию 26 сентября 2013 г.

Контактная информация

Переверзева Светлана Анатольевна — кандидат геолого-минералогических наук, доцент;
e-mail: svetp@bk.ru

Коносавский Павел Константинович — кандидат геолого-минералогических наук, доцент;
e-mail: p.konosavskii@spbu.ru

Тудвачев Алексей Викторович — аспирант; e-mail: 225258@mail.ru

Хархордин Иван Леонидович — кандидат геолого-минералогических наук, доцент;
e-mail: kharkhordin@rambler.ru

Pereverzeva S. A. — Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Associate Professor;
e-mail: svetp@bk.ru

Konosavskiy P. K. — Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Associate Professor;
e-mail: p.konosavskii@spbu.ru

Tudvachev A. V. — Post-graduate student; e-mail: 225258@mail.ru

Kharkhordin I. L. — Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Associate Professor;
e-mail: kharkhordin@rambler.ru