

地质封存条件下超临界二氧化碳 运移规律研究

(申请清华大学工学硕士学位论文)

培 养 单 位 : 热能工程系
学 科 : 动力工程及工程热物理
研 究 生 : 马 瑾
指 导 教 师 : 胥蕊娜 副研究员

二〇一三年十一月

地质封存条件下超临界二氧化碳运移规律研究

马瑾

Researches on the Migration of Supercritical CO₂ on Geological Storage Conditions

Thesis Submitted to

Tsinghua University

in partial fulfillment of the requirement

for the degree of

Master of Science

in

**Power Engineering and Engineering
Thermophysics**

by

Ma Jin

Thesis Supervisor: Associate Professor Xu Ruina

November, 2013

关于学位论文使用授权的说明

本人完全了解清华大学有关保留、使用学位论文的规定，即：

清华大学拥有在著作权法规定范围内学位论文的使用权，其中包括：（1）已获学位的研究生必须按学校规定提交学位论文，学校可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究生上交的学位论文；（2）为教学和科研目的，学校可以将公开的学位论文作为资料在图书馆、资料室等场所供校内师生阅读，或在校园网上供校内师生浏览部分内容。

本人保证遵守上述规定。

（保密的论文在解密后遵守此规定）

作者签名：

导师签名：

日 期：

日 期：

摘要

近年来由于温室气体大量排放而引起的全球气候变化问题倍受关注，二氧化碳减排技术尤其是二氧化碳地质封存技术也受到越来越广泛的重视。而超临界压力二氧化碳和水在多孔介质中的两相流动问题作为二氧化碳地质封存的关键基础问题，尚未得到充分研究。为此本文通过实验研究、数值模拟以及理论分析等方法对地质封存条件下超临界压力二氧化碳和水在多孔介质中的两相流动规律、以及压力变化、化学反应等因素对流动规律的影响作了较为深入的研究。本研究为深入理解二氧化碳注入深部咸水层后的俘获机理和大规模地质封存的安全性提供了理论支持。

本文通过实验方法得到相对渗透率曲线和毛细压力曲线等岩心基本参数，并通过理论分析利用毛细压力实验结果对相渗曲线进行补充和扩展，为二氧化碳地质封存的大规模数值模拟提供了必要参数。通过 TOUGH2 软件建立实验所用的一维流动模型，与实验结果进行对比，验证了模型可靠性；并对末端效应、毛细压力、渗透率、束缚水饱和度及残余气体饱和度等参数进行敏感性分析，为大规模数值模拟打下坚实基础。

二氧化碳地质封存过程中，实际地层中存在着的裂隙等地质非均质性、注入过程中压力的变化以及岩石中发生的矿化反应都会对二氧化碳的分布产生较大影响。本文在基本注入条件实验研究的基础上，通过核磁共振成像可视化实验研究初步研究了地层非均质性、裂隙等地质结构对二氧化碳分布的影响。由于地层压力波动所引起的二氧化碳析出现象将对使得地层的渗透率发生变化，本文通过已有模型和相对渗透率曲线对此现象进行了分析和预测。实验研究发现，含有碳酸钙的地层在碳酸钙的溶解和析出过程中，岩心的渗透率性能会随孔隙率变化而发生显著变化，尤其是在碳酸钙的溶解过程中；而对碳酸钙析出过程来说，低渗地层渗透率降低将更为明显。

关键词：二氧化碳封存；相对渗透率；毛细压力；溶解析出；矿化反应

Abstract

In order to mitigate the global warming, development of the technologies for CO₂ storage is very necessary. CO₂ storage in geological formations especially in deep saline aquifers is considered a promising way. As an important basis, the mechanisms of supercritical CO₂ and water two phase flow of in porous media is not yet fully developed. Therefore, to have a better understanding of CO₂ migration aquifers, this thesis investigates characteristic functions of multiphase fluid flow migration and the influences of formation heterogeneity and dissolution conditions by using experimental and numerical methods.

As important functions of describing multiphase displacement processes in porous media, relative permeability and capillary pressure curves from different core samples are obtained, which provide essential parameters for numerical modeling. This paper also successfully extended relative permeability curves by analyzing capillary pressure experimental data. A 1D modeling approach using multiphase transport code TOUGH2 proposes several set of parameters allowing a good match between experiments and models. Sensitivities of ‘end effect’, capillary pressure, permeability, residual gas and water are analyzed using the same model. A series of experiments are performed to study the influence of the CO₂ exsolution, calcite dissolution and precipitation. It shows the effect on permeability due to CO₂ exsolution triggered by pressure drop is predictable. Calcite precipitates in different forms depending on chemical conditions, which has a much obvious influence on low permeability rocks than high permeability ones by blocking the pores and/or throats.

Key words: Carbon dioxide storage; relative permeability; capillary pressure; CO₂ exsolution; calcite precipitation

目 录

第1章 引言	1
1.1 课题背景	1
1.2 相关基本问题概述	3
1.2.1 深部咸水层基本性质	3
1.2.2 注入条件下二氧化碳物理化学状态	4
1.2.3 两相流动基本规律	6
1.2.4 二氧化碳地质俘获主要方式	7
1.3 研究现状	9
1.4 本文的研究内容	10
第2章 多孔介质中两相流动规律实验研究	12
2.1 本章引论	12
2.2 实验系统概述	12
2.2.1 实验系统介绍	12
2.2.2 实验参数测量	14
2.2.3 孔隙率及饱和度测量方法	14
2.2.4 绝对渗透率测量方法	15
2.2.4 相对渗透率曲线实验方法	15
2.2.5 毛细压力曲线实验方法	16
2.2.6 误差分析	18
2.3 样品基本参数测量	20
2.3.1 巴黎盆地砂岩	20
2.3.2 烧结玻璃颗粒	21
2.4 毛细压力曲线测量实验	22
2.5 相对渗透率曲线实验	25
2.5.1 相对渗透率曲线实验结果	25

2.4.2 模型参数选取	29
2.6 非均质性及裂隙影响	32
2.7 本章小结	35
第3章 二氧化碳与水两相流动数值模拟	36
3.1 本章引论	36
3.2 模型与参数选取	36
3.3 结果与讨论	40
3.4 敏感性分析	43
3.4.1 “末端效应”敏感性分析	43
3.4.2 毛细压力敏感性分析	46
3.4.3 束缚水饱和度 S_{lr} 敏感性分析	49
3.4.4 残余气体饱和度 S_{gr} 敏感性分析	50
3.5 本章小结	51
第4章 地层压力变化对渗透性能的影响	52
4.1 本章引论	52
4.2 实验系统	52
4.3 实验结果与讨论	55
4.3.1 压降对二氧化碳饱析出及分布的影响	55
4.3.2 水相饱和度与渗透率的关系	59
4.4 本章小结	61
第5章 碳酸钙溶解与析出对地层渗透性能的影响	62
5.1 本章引论	62
5.2 碳酸钙溶解实验	62
5.2.1 实验系统	62
5.2.2 矿化反应前后岩心渗透率变化	64
5.2.3 矿化反应前后岩心孔隙率及空隙分布变化	65
5.2.3 渗透率与孔隙率增加的相互关系	66
5.3 碳酸钙析出实验	68
5.3.1 实验系统介绍	68

5.3.2 实验结果与讨论	70
5.4 本章小结	76
第6章 结论	77
参考文献	79
致 谢	84
声 明	85
个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果	86

第1章 引言

1.1 课题背景

由于大量化石燃料的使用,近年来二氧化碳在大气中的含量急剧上升,其带来的气候变化问题也已被列为全球环境问题之首。根据世界各国科学家预测,到本世纪末,温室气体排放的增长量将使其在大气中的浓度增加一倍,从而导致全球的平均温度上升 6°C ^[1,2]。现在二氧化碳和其他温室气体的排放量在不断地增长,全球与能源相关的 CO_2 排放量预计将从 2006 年的 280 亿吨增长到 2030 年的 410 亿吨,增长 45%。而包括 CO_2 和其他所有气体在内的世界温室气体排放量将从 2005 年的 440 亿吨 CO_2 当量增至 2030 的 600 亿 CO_2 当量,即增长了 35%^[3,4]。因此如何减少二氧化碳在大气中含量的问题已成为国际科学研究领域重要的研究方向^[1,3]。

1.1.1 国内外对气候变化的应对策略

在全球气候变化的背景下,世界各国都制定了积极的减排政策。联合国政府间谈判委员会于 1992 年 6 月 4 日在巴西里约热内卢举行的地球首脑会议上通过了《联合国气候变化框架公约》(UNFCCC)。公约于 1994 年 3 月正式生效,目前,公约已拥有 196 个缔约国。公约第一次缔约方会议(COP)于 1995 年在德国柏林召开。1997 年 12 月,在日本京都召开的第 3 次缔约方会议通过了旨在限制发达国家温室气体排放量以抑制全球变暖的《京都议定书》。2005 年 2 月《京都议定书》正式生效。同年 11 月,在加拿大蒙特利尔市举行的第 11 次缔约方会议达成了包括启动《京都议定书》新二阶段温室气体减排谈判在内的 40 多项重要决定。根据 2007 年在印尼巴厘岛举行的第 13 次缔约方会议通过的《巴厘路线图》的规定,2009 年 12 月在丹麦哥本哈根召开的第 15 次缔约方会议上商讨了在 2012 年《京都议定书》一期承诺到期后的后续方案。2011 年在南非德班举行的第 17 次缔约方大会上通过决议,建立德班增强行动平台特设工作组,决定实施《京都议定书》第二承诺期并启动绿色气候基金。今年 11 月在波兰华沙举行的第 19 次缔约方会议也备受关注。

同时由于能源和环境的可持续发展的需要,我国也已经积极参与到国际社会控制温室气体排放的行动中。2007 年 6 月科学技术部、国家发展改革委等 14 个国家重要部门联合发布了《中国应对气候变化科技专项行动》,明确将二氧化碳

捕集、利用与封存技术作为控制温室气体排放的首要任务。在 2013 年 11 月的华沙气候大会上中国政府正式发布了《国家适应气候变化战略》。这是中国第一部专门针对适应气候变化方面的战略规划，也表明了我国在温室气体减排方面的决心。然而由于我国在二氧化碳捕集与封存领域起步较晚，必要的核心技术仍与国际领先水平相差较大，深入开展相关基础机理研究十分必要。

1.1.2 二氧化碳捕集与封存技术介绍

目前温室气体的减排途径有三种：一是提高能源利用率；二是积极开发并使用低碳或无碳燃料；三是二氧化碳的捕集、利用与封存技术。如图 1.1 所示，CCS (Carbon capture and storage) 技术将 CO_2 从工业或相关能源的排放源分离、捕集，并且将其输运到一个合适的封存地点，注入地层以达到长期与大气隔绝的目的。

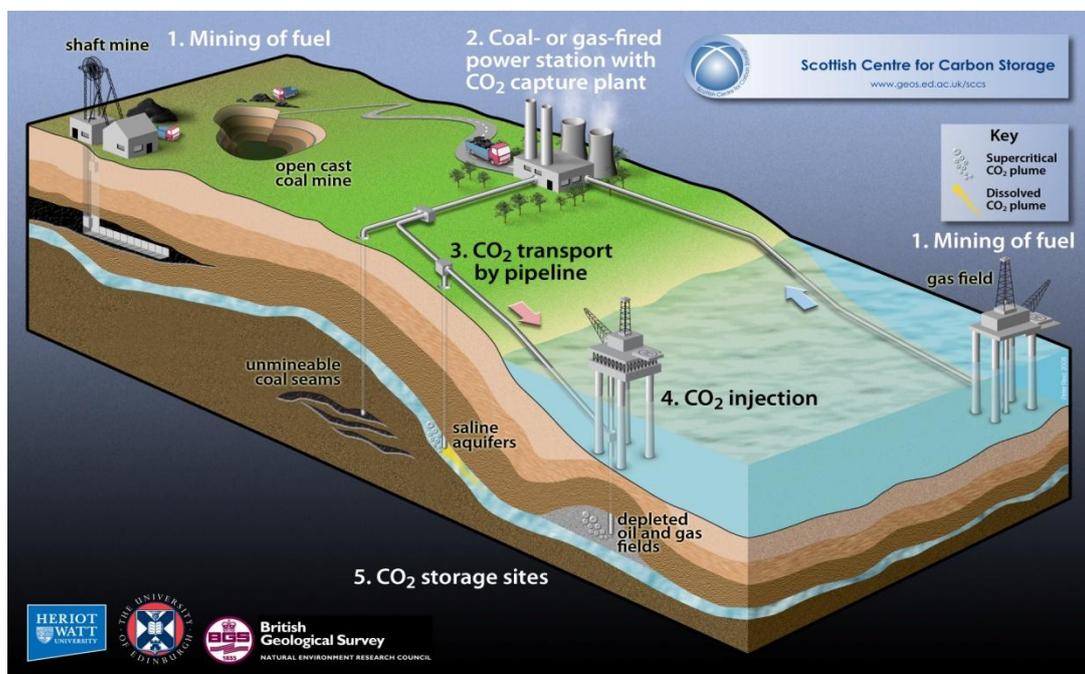


图1.1 二氧化碳捕集与封存地点示意图^[59]

适合封存的地层主要有枯竭的油气藏、难以开采的煤层，以及地下咸水层等^[3, 5]。其中枯竭的油气藏由于已有现成的油气井，故对于埋存 CO_2 开发成本低；同时储层已埋存油气几百万年，圈闭性一般都比较较好；储层地质特征清楚；部分原有油气生产装置可用于注入 CO_2 。但是这样的油气藏数量十分有限，远不能满足二氧化碳的储存需要。难以开采的煤层利用煤可以吸附二氧化碳的原理实现长期封存，但同样有储量有限的特点。而地下咸水层被认为是大规模封存二氧化碳的理想场地。由于注入深度较深，目标储层中地层水因含有很多地层矿物且远离

饮用水区域，故对环境产生的影响也比较小。同时注入的超临界二氧化碳在地层中与地层水、矿物等发生溶解或化学反应以达到永久封存的目的。因此地下深部咸水层储量大、分布广，环境产生的影响小，经济性和安全性较好，可以极大满足现阶段的减排需求。综上所述，本文选择深部咸水层二氧化碳地质封存作为主要研究背景。

1.2 相关科学问题概述

二氧化碳在咸水层中的流动和分布是一个非常复杂的过程，受到孔隙率、渗透率等基本地层参数及注入温度、压力条件等诸多因素的影响。本节将分别对地层基本性质、二氧化碳在注入条件下的物理化学性质、两相流动基本规律以及二氧化碳的俘获机理等相关基本科学问题进行阐述。

1.2.1 深部咸水层基本性质

对二氧化碳地质封存来说有两个非常重要的因素，一是封存的安全性，二是封存的有效性。一般来说，为了保证被注入的二氧化碳可以长期、稳定地被封存在地下，需要选择有致密封盖层的地层。封盖层一般为渗透率非常低、孔隙非常小的页岩，以达到阻止二氧化碳泄漏到其他地层的目的。图 1.2 为页岩的 SEM 扫描电镜图像，黑色为孔隙。可以看到其岩石结构非常致密，孔隙极为细小。另一方面，为了提高二氧化碳的封存量，使其更好地扩散、迁移，二氧化碳注入的目标地层一般选取渗透率较高、孔隙率较大的砂岩层。图 1.3 为 Berea 砂岩薄层（孔隙率 $\Phi=22.1\%$ ，渗透率 $K=914\text{mD}$ ）在电子显微镜下的图像，图中淡蓝色部分为孔隙。储层的孔隙相比于封盖层会明显增大。

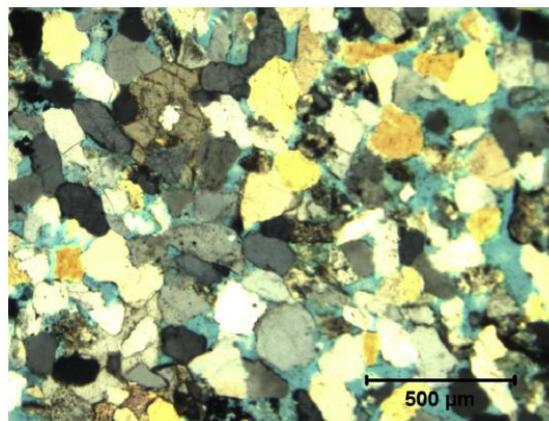
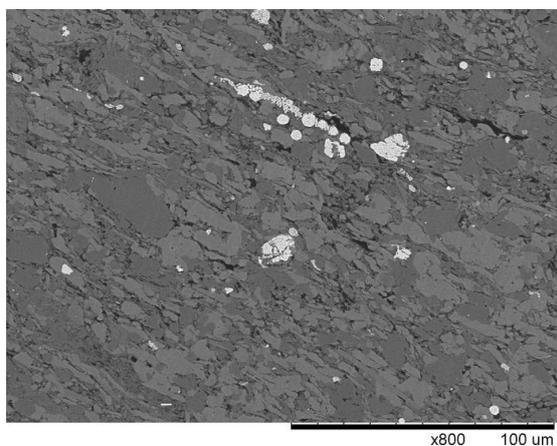


图1.2 页岩（封盖层）SEM扫描电镜图像^[60] 图1.3 砂岩（储层）电子显微镜图像^[12]

孔隙率和渗透率是描述地层基本性质的重要参数。孔隙率表示多孔介质中所含孔隙的比例，渗透率表征多孔介质对某种流体渗透性能的大小。在储层中这两个参数对二氧化碳在的流动、分布以及运移规律有重要影响。

1.2.2 注入条件下二氧化碳物理化学状态

根据地质结构和二氧化碳的物性，选取二氧化碳地质封存的区域一般为地面800-2500米以下的深部咸水层。一方面是由于在这个深度注入对环境影响较小，且容易找到理想的砂岩储层及页岩封盖层。另一个重要原因是二氧化碳在该深度下的物理性质十分有利于封存。

如图1.4所示，二氧化碳的临界压力为7.38MPa，临界温度为31.26℃，当温度和压力同时大于临界值时二氧化碳将会处于超临界状态。在这种条件下，二氧化碳会处于超临界状态。超临界状态相对气态比较密度大大增加，可以显著增加储存能力；而相对液态黏度大大减小，在多孔介质内流动所需的压差较小，更加方便注入^[7]。所以注入深度超过800米后，地层的压力将大于8MPa，同时温度大于50℃，适合二氧化碳封存。图1.5为二氧化碳的热物性在临界点附近的变化规律。可见在超临界压力下，二氧化碳的物性在准临界温度点附近将发生剧烈变化，这会对二氧化碳的流动规律产生很大影响。所以注入时如果希望二氧化碳物性较为稳定，需要注意避开临界点。

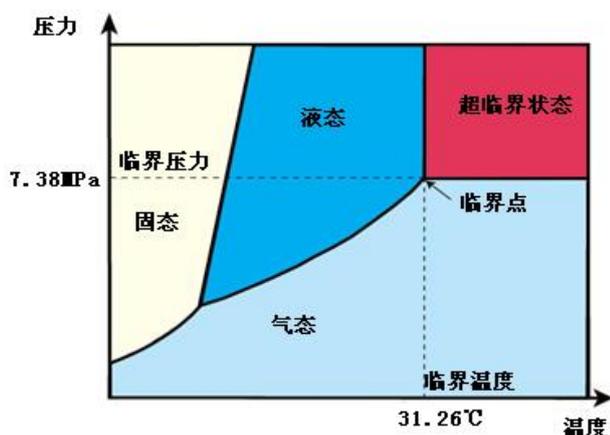


图1.4 二氧化碳相态变化^[61]

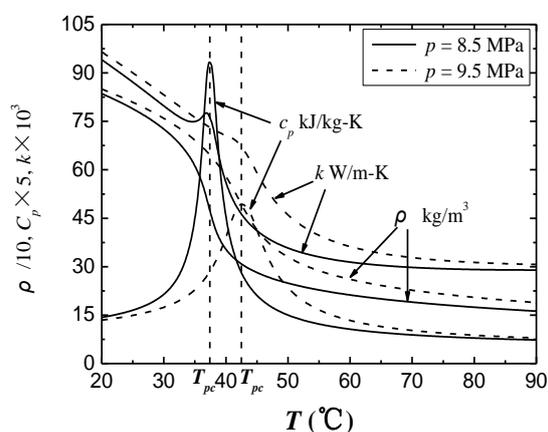


图1.5 二氧化碳在临界点附近物性变化^[61]

在注入过程中，部分二氧化碳会溶解于地层水。图1.6为用PHREEQC软件在不同条件下计算得到二氧化碳在水中的溶解度。与一般气体的溶解规律相似，二氧化碳溶解度随压力增加而增加，随温度增加而减小。且在临界点附近并没有明显波动。二氧化碳溶解在地层水中后，会引起其pH值下降，进而发生矿物溶

解等现象。图 1.7 用 PHREEQC 软件在不同条件下计算得到二氧化碳水溶液的 pH 变化。

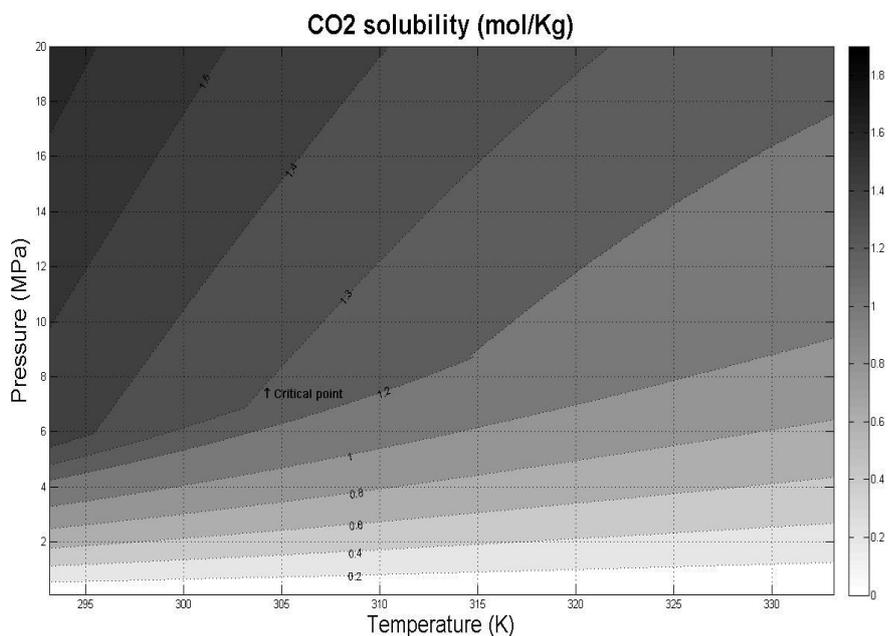


图1.6 不同条件下二氧化碳在水中溶解度

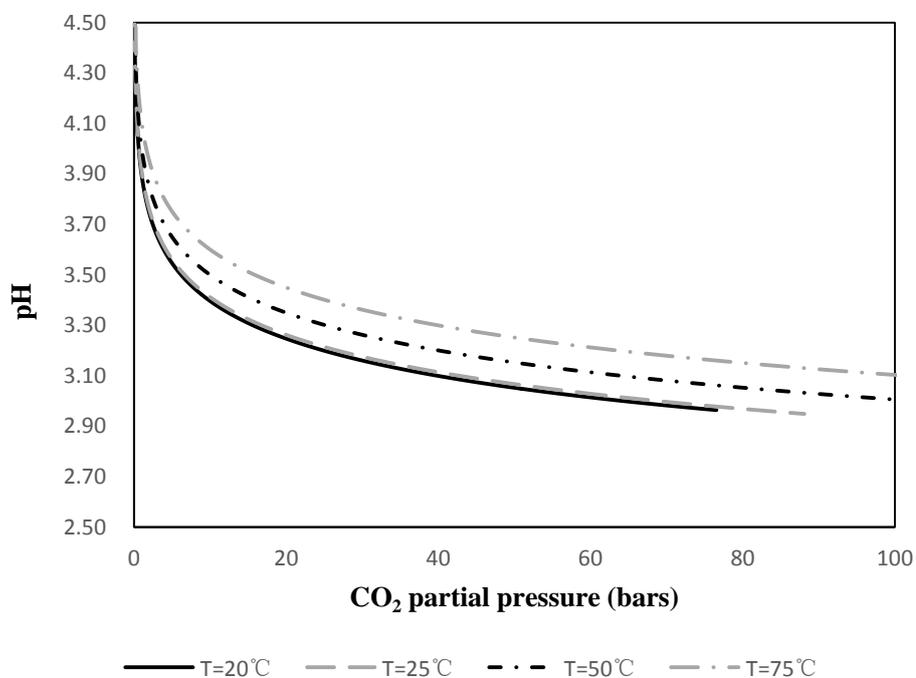


图1.7 不同温度及二氧化碳分压下溶液pH值

1.2.3 两相流动基本规律

在两相流动中，根据接触角不同，分为润湿相和非润湿相。对地层中二氧化碳和水两相流动的过程来说，一般水为润湿相，二氧化碳为非润湿相。非润湿相驱替润湿相，使润湿相饱和度逐渐减小的过程称为排驱过程；润湿相驱替非润湿相，使润湿相饱和度逐渐增加的过程称为吸湿过程。毛细压力曲线和相对渗透率曲线是描述多孔介质中的两相驱替过程的重要特征参数^[13]。

毛细压力表征非润湿相进入毛细通道驱替润湿相难易程度，且对两相与岩石表面的接触角十分敏感。毛细压力越小的意味着非润湿相越容易进行驱替，如果封盖岩层对二氧化碳的毛细压力非常小，或者甚至在封盖岩层中二氧化碳为润湿相，则无论岩层多致密都会导致泄漏^[21]。因此研究毛细压力曲线非常重要。除了接触角的影响，多孔介质中毛细压力将随润湿相饱和度变化而变化。图 1.8 为一般情况下多孔介质中驱水和吸水过程中的毛细压力随饱和度变化曲线。可以看到毛细压力随着非润湿相的饱和度增加而增加，直到达到束缚水状态。而一般来说，驱水和吸水过程的毛细压力曲线不完全相同，而大多数实验所测的毛细压力都为驱水过程曲线。

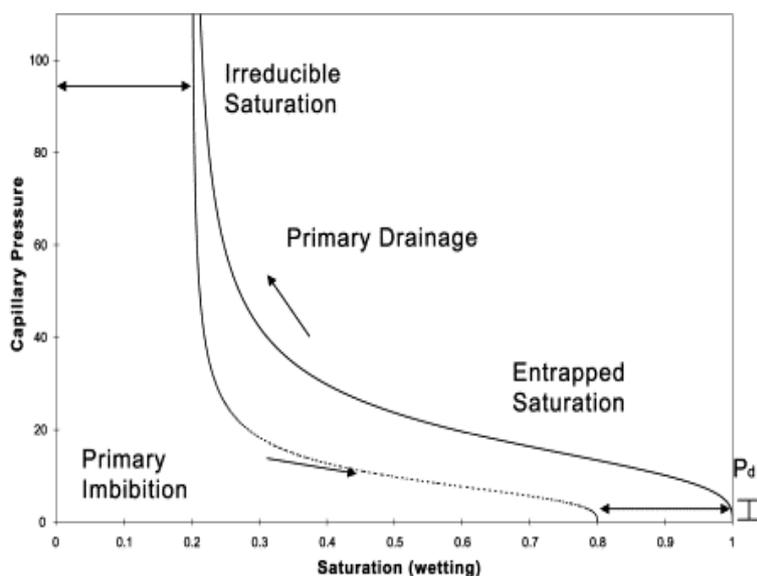


图1.8 排驱和吸湿过程中的毛细压力曲线^[40]

相对渗透率表征两相流动中润湿相和非润湿相的互相竞争关系，不同的润湿相饱和度下两相的流动能力各不相同。图 1.9 为一般情况下地层中二氧化碳和水相对渗透率随饱和度变化规律^[40]。图中包含了排驱过程和吸湿过程两组曲线。一般来说，由于饱和历史会影响流体分布，故相同饱和度下，润湿相（水）在吸水

过程中的相对渗透率会略要高于驱水过程，而非润湿相（二氧化碳）在吸水过程中的相对渗透率会总是低于驱水过程。这个现象称为滞后现象。

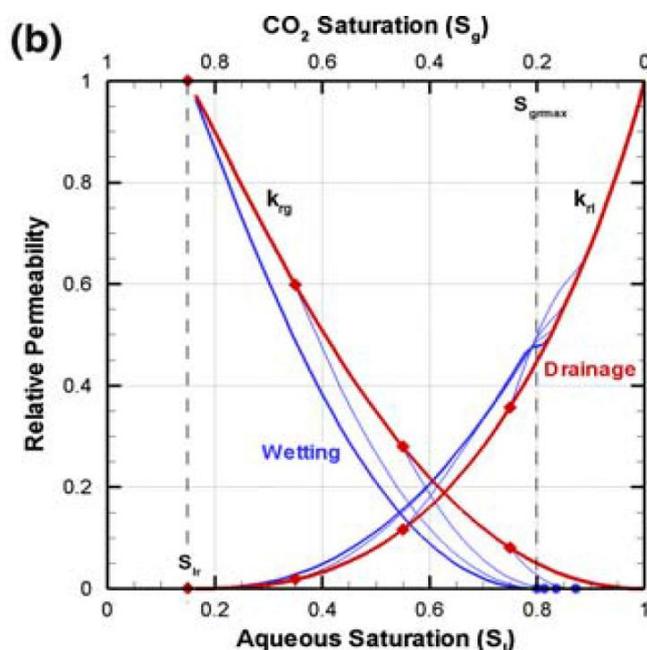


图1.9 排驱和吸湿过程中相对渗透率随润湿相饱和度变化一般规律^[40]

1.2.4 二氧化碳地质俘获主要方式

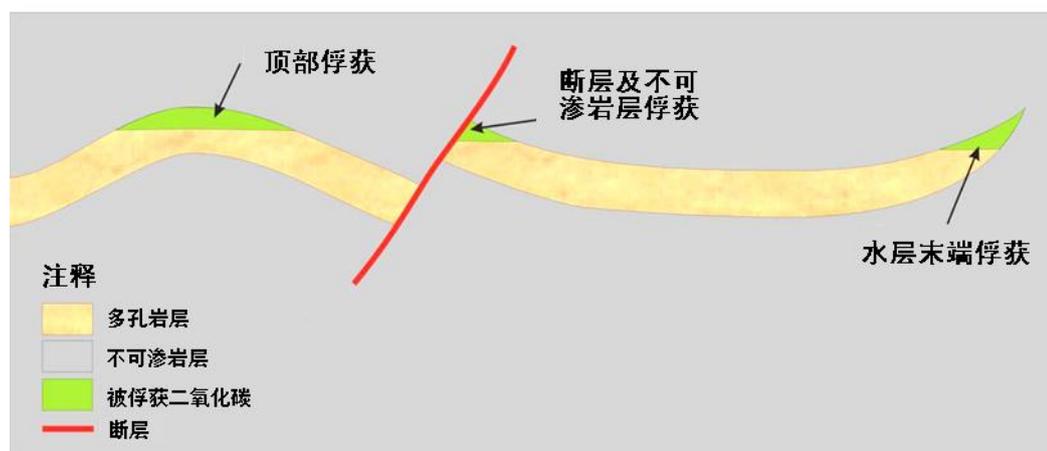
注入的地层一般选择孔隙率、渗透率较高的砂岩地层，属于微多孔结构。不同地区的岩石渗透率性能差别也非常大，渗透率一般在几个毫达西到几百个毫达西之间。在注入超临界二氧化碳后，其将与地层中原有的地层水混合，形成复杂的两相流动。一般认为二氧化碳在地层中主要通过以下四种机理被俘获下来：

(1) 地质结构俘获

在注入初期，大量二氧化碳以超临界态在地层中向远离井筒的方向运移。由于二氧化碳的密度小于盐水，故其会在浮升力影响下向地层上端迁移，直至遇到封盖层或者低渗断层。从而如图 1.10 所示，如果地层中存在圆顶状、或者锥状结构，则会有部分二氧化碳停止迁移而留在这些结构中，这便是地质结构俘获。

(2) 残余俘获

如图 1.11 所示，在二氧化碳的流经路径上，当盐水流入一个已被二氧化碳侵占的区域时（吸水过程），部分二氧化碳会由于砂岩中缝隙的毛细力作用被吸附在矿石颗粒表面，残留在孔隙内而被俘获。

图1.10 结构俘获示意图^[62]

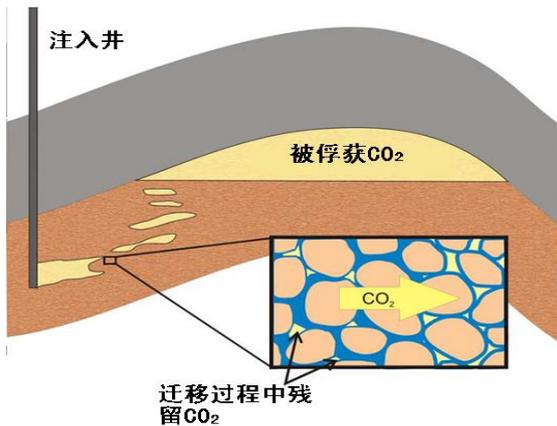
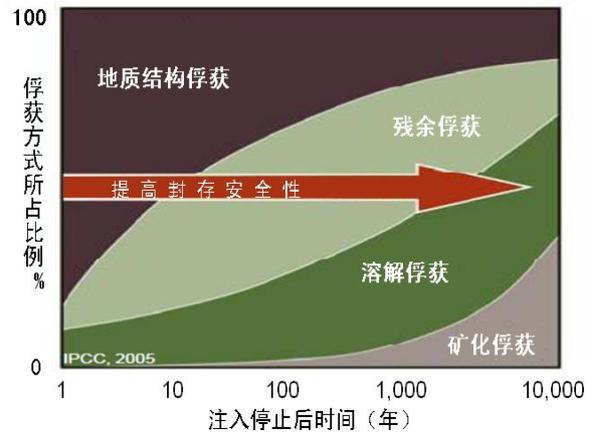
(3) 溶解俘获

在二氧化碳和水的两相流动过程中，部分二氧化碳在到达地层顶部前被盐水溶解。同时，其产生的混合物因密度大于盐水而下沉，而新鲜的盐水会上浮以填补压力空缺，从而形成对流。这个过程增加了与二氧化碳接触的新鲜盐水的接触量，进一步增加了溶解量，也扩大了与二氧化碳接触的盐水区域。溶解俘获过程主要由地层水和二氧化碳溶液性质决定，与盐度、温度和压力密切相关。

(4) 矿化俘获

当二氧化碳溶解在盐水中后，溶液的 PH 值下降，从而会有部分岩石被溶解，并析出二次矿化物。二氧化碳与微孔中的流体或者地层中的矿石发生化学反应，从而使其以碳酸盐或水合物的形式被固定下来的方式便称为矿化俘获。

随着时间的推移，上述四种俘获方式所显示出的重要程度不断变化的。如图 1.12 所示，在注入初期，地质结构的封存方式占了很大的比例，二氧化碳主要在封盖层限制下随地下水迁移。在之后的很长一段时期里，在相对渗透率和毛细压力曲线的共同作用下，残余俘获变得重要，大量二氧化碳在毛细力的作用下被束缚在地层孔隙中。与此同时，地层中的二氧化碳不断溶解在地层水中，故溶解俘获的比例也逐渐增加。随着注入时间的进一步增加，矿化俘获才逐渐开始显露出其重要性。与此同时，随着时间的增加，埋存的安全性也不断提高。因为在埋存的初始阶段，由于地质结构固定方式占了主导，导致注入井附近的地层压力显著升高。但是经过漫长的一段时间后，随着二氧化碳的扩散及另三种方式的参与，压力被逐步释放。

图1.11 残余俘获示意图^[62]图1.12 四种俘获方式所占比例随时间变化^[62]

1.3 研究现状

在积极开展二氧化碳地质封存示范项目的同时，国内外很多研究机构也对地下深部咸水层中超临界二氧化碳与水的两相流动问题进行了实验及数值模拟研究。

1.3.1 两相测量基本规律研究

在岩心基本性质测量方面，Hesse^[51]，Riaz^[52]和 Saadatpoor^[53]等诸多学者对二氧化碳在地层中的运移规律进行了研究，描述了二氧化碳注入地层后两相流动中羽状分布的发展，并阐述了渗透率、毛细力等地层基本参数对二氧化碳迁移的影响。Bachu^[35,57]等人对实际地层进行了一系列相对渗透率曲线的测量，得到了较为可观相渗数据，并分析了地层初始状态对相渗曲线的影响。Tetsuya Suekane等^[14]利用核磁共振设备研究了二氧化碳和盐水流过堆积的玻璃珠时，相对渗透率随饱和度变化关系。Ji-Quan Shi等^[38,39]利用CT技术研究不同注入体积以及不同注入速率下岩心中饱和度分布。美国斯坦福大学 Sally Benson 研究小组采用 Xray-CT 进行了大量实验，研究了二氧化碳在孔隙中流动及分布的规律。研究了二氧化碳和盐水相对渗透率随饱和度的变化曲线^[8,22]以及非均质性、浮升力、流量等对其的影响^[11]。Jean-Christophe Perrin等^[8]针对存在裂隙的岩心进行了实验，研究各向异性对二氧化碳封存过程中的流动和传质影响。

Pentlans 等人^[21]用传统的半渗法分别对 n-癸烷/盐水系统和 CO₂/盐水系统进行驱水过程的毛细压力曲线测量及残余俘获曲线。并分别对 n-癸烷/盐水系统，CO₂/盐水系统以及汞/空气系统的 Leverett-J 函数 $J(S_w)$ 对进行计算：

$$J(S_w) = \frac{P_c}{\sigma \cos \theta} \left(\frac{K}{\phi} \right)^{1/2} \quad (1-1)$$

其中 K 为渗透率(D), Φ 为孔隙率, σ 为表面张力系数($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$), θ 为接触角($^\circ$)。研究发现三种测量方法得到的 $J(S_w)$ 函数非常吻合。

Pini 等人^[12, 13]通过假设驱水过程中岩心中水的不流动, 且沿流动方向连通提出了一种新的毛细压力曲线测量方法。这种方法分别在 25°C 和 50°C 与压汞测得的毛细压力曲线均很好吻合。并且通过 CT 成像的方法研究了岩心中非均质对毛细压力曲线的影响。

目前有很多两相流动基本规律的研究, 但是针对超临界压力二氧化碳和水在岩心中的可视化研究并不充分。无论是大规模数值模拟还是封存容量评估, 都亟需大量数据。尤其是对于地质封存条件下相对渗透率曲线滞后现象的研究仍然较少。

1.3.2 二氧化碳溶解、析出及矿化反应研究

Hassanzadeh 等人^[56]研究了压力、温度等参数对地层中二氧化碳流动及溶解扩散的影响。King^[54], Leonenko^[55]等人研究了二氧化碳在地层水中的溶解规律, 尤其是在密度相对较大的饱和二氧化碳地层水与密度相对较小的初始地层水之间形成自然对流, 从而进一步加速溶解的现象。El Yousfi 等人^[58]在微结构模型中观察了二氧化碳的析出现象。他们认为只有当压降足够大时才会二氧化碳成核析出, 同时析出过程相对比较迅速。Lin Zuo 等人^[20]利用 CT 对于在多孔中由于降压引起的二氧化碳析出现象对渗透率的影响进行了实验研究, 并且得到了在二氧化碳析出条件下的二氧化碳/水相对渗透率曲线。

二氧化碳在地层中溶解、析出, 以及地层中矿石的溶解与析出现象非常普遍, 但是目前针对地质封存条件下的相关研究还很缺乏。

1.4 本课题的研究内容

为了更好地理解流动驱替过程, 掌握二氧化碳在地层中的分布以及预测地层中二氧化碳的最大储量, 本文通过实验研究、数值模拟以及理论分析的方法对超临界压力二氧化碳与水在多孔介质中的运移规律进行了研究。主要研究内容为:

(1) 对三种不同产地的天然岩心以及带有特殊构造的烧结玻璃颗粒实验段进行超临界压力二氧化碳和水的相对渗透率曲线测量实验, 并用 MRI 进行了可视化研究。

(2) 同时采用 Pini 等人^[12, 13]提出的新方法进行了毛细压力曲线测量, 并且成功地用毛细压力曲线对相对渗透率曲线进行了补充。

(3) 用 TOUGH2 软件搭建模型对实验结果进行计算，并进行了关键参数的敏感性分析，为大场数值模型打下基础。

(4) 采用静态降压的方法研究了在不同压降下二氧化碳的析出情况以及其对渗透率的影响。

(5) 创新性地用实验方法研究了在多孔中饱和碳酸钙溶液在降压条件下析出碳酸钙的现象，并用 SEM 进行了观察。

第2章 多孔介质中两相流动规律可视化实验研究

2.1 本章引论

多孔介质中的超临界二氧化碳和水的两相流动是二氧化碳咸水层地质封存中的关键基础科学问题。尤其是相对渗透率，毛细压力等是认识地质封存中两相流动的基础。相应地，相对渗透率曲线、毛细压力曲线也是进行大规模数值模拟不可或缺重要参数。而针对两相流动的相渗曲线和毛细压力曲线测量已有大量研究，但是对于封存条件下超临界二氧化碳和水在岩心中的两相流动实验，尤其是相渗曲线和毛细压力曲线的实验数据非常有限，这为地层二氧化碳分布预测以及封存容评估的大场数值模拟带来了极大的难度。为了更好地理解二氧化碳和水在多孔砂岩中的流动和分布规律，扩充二氧化碳地质封存的数据库，本章针对超临界压力二氧化碳和水在岩心中的相对渗透率和毛细压力分别设计了实验进行测量。根据实验结果，本章采用已有理论模型进行拟合，为下一步数值模拟计算提供必要参数。同时，本章研究了地层非均质性以及裂隙等地质结构对流动的影响。

2.2 实验系统概述

2.2.1 实验系统介绍

如图 2.1 所示，该实验系统主要由六大部分组成，分别为：二氧化碳注入部分、水注入部分、系统加热部分、实验段测量部分、环压部分以及出口气液分离部分。

(1) 二氧化碳注入部分：干燥的二氧化碳会使岩心中的水分蒸发而影响饱和度测量，因此在二氧化碳注入实验段前需进行加湿处理。干燥的二氧化碳流体从气瓶流出后，从底部进入气液平衡容器 A (4.2L)。在容器 A 中有少量的水以及所需压力的二氧化碳。在实验开始前将带有少量去离子水的容器从顶部抽真空，然后充入二氧化碳。将容器在一定压力、温度下放置 3-5 天，使内部的二氧化碳和水充分进行两相扩散平衡。由此实验中注入的二氧化碳饱和该状态下的水蒸气，以免出现“干燥”岩心的现象。在实验时泵抽取二氧化碳的过程中，二氧化碳将会不断从底部补充进入平衡容器。由于实验所用的注入流量非常小，可以认为二氧化碳一直处于饱和水蒸汽的状态。在平衡容器后，二氧化碳将会经过高压柱塞泵 (Teledyne Isco, Model A500D) 达到实验工况设计压力。

(2) 水注入部分：纯水会溶解二氧化碳而影响二氧化碳流量及岩心中残余二氧化碳饱和度，因此在进入水泵之前，需溶解二氧化碳。与二氧化碳注入部分类似，经真空处理过的水和二氧化碳将在平衡容器 B 中进行溶解平衡，使得注入系统的液体为在设计压力、温度下的二氧化碳饱和溶液。这个平衡过程一般也将进行 3-5 天，直至关闭容器入口阀后压力不下降，以保证二氧化碳充分溶解。然后通过高压水泵 (SSI/Laballiance Series 1500) 将流体增压到指定压力。

(3) 系统加热部分：为了进行不同工况的实验，尤其是不同温度的实验，实验系统分别设置了二氧化碳入口加热、水入口加热以及环压氟油循环加热 3 种加热方式。其中二氧化碳和水混合前分别在两路设有电加热装置，可通过调节电压来改变流体温度。氟油设计有加热循环罐，以达到储存、稳压及加热的目的。

(4) 实验段测量部分：实验中测量的参数主要有流量、温度、压力/压差以及岩心的饱和度、 T_2 曲线等参数。在水路的入口以及气液分离器的气路出口分别设有质量流量计 (Bronkhorst M12) 以实时监测系统中流体的流量。同时由于实验均采用恒流注入，泵也会给出精确的注入流量。在实验段的进出口以及加热段前后都有测温探头 (PT100 四线制铂电阻) 进行测温。在二氧化碳路入口、水路入口以及实验段出口分别设有高压变送器 (横河川仪 EJA400A) 测量压力。而在实验段进出口设有压差变送器 (霍尼韦尔 STD924) 测量实验段两端压差。岩心饱和度、孔隙分布 T_2 图谱以及二氧化碳/水饱和度分布采用核磁共振成像设备 (苏州纽迈 miniMR, 主磁场强度 0.5T, 线圈梯度 0.03T/m) 测量和成像仪。

(5) 环压部分

环压部分是通过循环油泵以及油路背压阀在岩心周围建立起一个沿径向的环压，一般该压力会高于孔隙压力 1.5-2MPa。其目的主要有两个，一是为了保证混合流体全部从岩心样品中通过，而不会在实验段和夹持器内壁的间隙流动；二是为了通过加热环压油给岩心提供相对稳定的温度。环压部分采用的是没有核磁信号的氟油，并用热缩管将岩心和氟油隔开。

(6) 出口气液分离器部分

系统由出口处的电磁背压阀 (Jasco BP-2080-M) 控制系统压力。高压混合流体在经过背压阀后回到大气压力，通过气液分离器将液态水 and 气态二氧化碳分离。同时通过出口气体质量流量计和质量天平分别检测出口处的二氧化碳及水的流量。

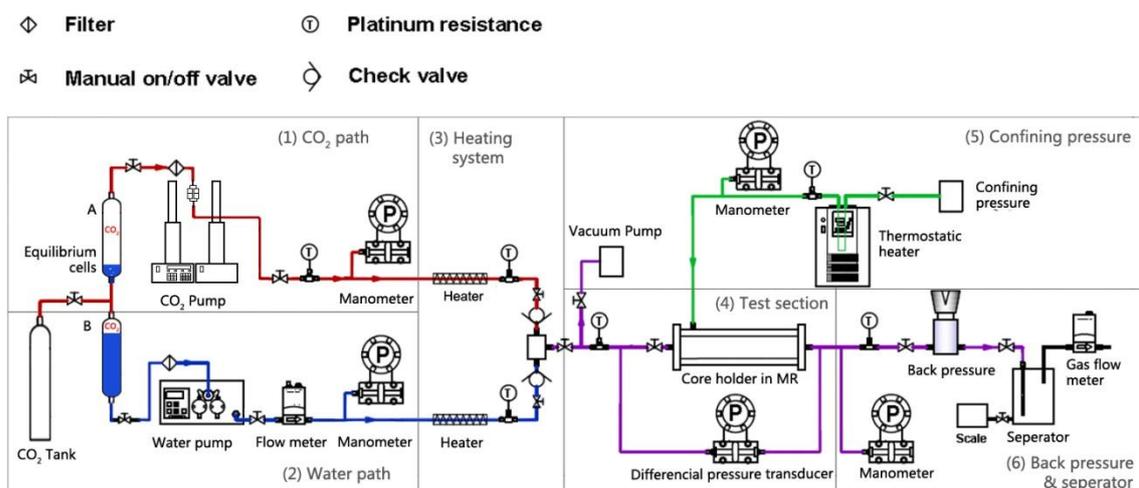


图2.1 超临界二氧化碳和水两相实验系统

2.2.2 实验参数测量方法

实验中可以上述实验系统直接测量的主要参数有二氧化碳进口压力、温度，水进口压力、温度，混合流体进出口压力、温度，流体进出口质量流量，混合流体进出口差，实验段中的核磁信号以及核磁成像等。

核磁共振设备是实验中测量孔隙率、饱和度，观察二氧化碳分布的重要实验工具，也是本实验实现可视化基本手段。核磁共振（nuclear magnetic resonance, NMR）^[37]通过激发原子核，使其在磁场内共振从而对产生信号量进行。共振频率称为拉莫尔频率，其表达式为：

$$\omega = \gamma \cdot B_0 \quad (2-1)$$

其中 γ 为原子核的磁旋比。在本实验中，核磁设备主要对氢原子进行激发与测量，氢原子的磁旋比为 $42.58 \text{ (rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ ，核磁主磁场强度为 0.5T ，一般设置共振频率在 23MHz 左右，软件将根据实际条件进行调节。实验中岩心夹持器所用的PEEK材料、环压系统中的氟油以及二氧化碳均没有核磁信号，故在核磁范围内只有水中的氢原子可以被激发并测量。通过对核磁信号量的定标便可计算得到岩心中含水量。

同时利用核磁设备还可以得到描述孔径分布的 T_2 曲线，并通过建立三维空间梯度，进行切层定位扫描，实现可视化成像等。

2.2.3 孔隙率及饱和度测量方法

孔隙率 ϕ 可以分别通过称重法以及核磁测量得到，根据定义式有：

$$\phi = V_p / V = 4V_p / D^2 \pi L \quad (2-2)$$

其中 V_p 为岩心孔隙体积, V 为岩心视体积, D 为直径, L 为长度。通过测量岩心基本几何参数及饱水后岩心中含水量计算得到。用称重法测量时, 孔隙率为:

$$\phi = 4(M_{wet} - M_{dry}) / D^2 \pi L \rho_w \quad (2-3)$$

其中 M_{sat} 为岩心饱水后时的重量, M_{dry} 为岩心干燥时的重量, ρ_w 为水的密度。而用核磁测量时需要通过定标得到含水量。

孔隙率及饱和度测量的具体实验步骤如下:

(1) 岩心基本参数: 测量岩样直径、长度等基本几何参数。并测量岩心干燥时的重量 M_{dry} 。

(2) 岩心饱水: 将干燥的岩心用真空泵抽至真空状态 2 小时, 加入去离子水继续抽真空 3-4 小时, 直至水中没有气泡产生, 认为饱水完成。

(3) 孔隙率称重法测量: 测量饱水后岩心重量 M_{sat} 。

(4) 孔隙率核磁测量: 分别用 0 ml, 2 ml, 4 ml 及 6 ml 的水样进行标定, 得到信号量与水量之间关系 $V_w(I_w)$ 。进而进行孔隙率计算。

而饱和度 S_w 根据定义如式 2-4 所示, 可以根据核磁信号量与饱水信号量之间的关系得到。其中 V_w 为岩心中水占的体积, V_p 为岩心孔隙体积, I_w 为信号强度, I_{sat} 为饱水时的信号强度。

$$S_w = V_w / V_p = V_w(I_w) / V_{sat}(I_{sat}) \quad (2-4)$$

2.2.4 绝对渗透率测量方法

实验采用稳态法测定二氧化碳和水相对渗透率。其理论基础是一维 Darcy 渗流定律:

$$K = \frac{Q\mu L}{S \cdot \Delta P} \quad (2-5)$$

其中 Q 为流量 (m^3/s), μ 为流体粘度 ($Pa \cdot s$), L 为多孔段长度 (m), A 为岩心垂直于流动方向的横截面积 (m^2), ΔP 为多孔段进出口压差 (Pa)。在岩心饱水后, 将岩心放入夹持器后, 并把系统压力升至 9MPa。用不同的流量注入去离子水, 测量实验段两端压差。得到压差与流量关系式以计算绝对渗透率。

2.2.5 相对渗透率曲线实验方法

由于在注入前二氧化碳和水已经在平衡容器内充分溶解, 故在实验中假设两相流时互不相溶, 且不可压缩。在两相流动过程中, 二氧化碳及水的相对渗透率可以表示为:

$$K_{ri} = \frac{K_{ei}}{K} = \frac{Q_i \mu_i L}{S \Delta P_i \cdot K} \quad (2-6)$$

其中 i 为水相或二氧化碳相。 K_{ri} 为该相的相对渗透率， K_{ei} 为该相的有效渗透率， Q_i ， μ_i ， ΔP_i 分别两相流动时该相的流量、粘度及实验段两端压差。实验中分别控制两相的流量、温度及系统压力，并通过压差计测得压差。通过核磁共振设备测量岩心饱和度，并且观察不同孔隙中的水量变化。由此得到不同饱和度下的相对渗透率曲线。相对渗透率实验测量的方法分为稳态法和非稳态法，本文采用稳态法进行实验。

相对渗透率测量的具体实验步骤如下：

(1) 岩心饱水及饱和二氧化碳的水注入：在岩心饱水后，用饱和二氧化碳的水注入岩心，以保证岩心中充满了饱和二氧化碳的水。待出口二氧化碳质量流量计显示流量稳定，并且与平衡容器内的溶解的二氧化碳量相一致时，认为这个过程结束。

(2) 驱水过程两相注入：维持二氧化碳和水注入总流量不变，逐渐增加二氧化碳注入比例。每个注入比例都通过压差、整场饱和度，出口流量等在 30 分钟内保持稳定来判断达到稳态，并记录数据，通过核磁成像得到水和二氧化碳分布图。

(3) 吸水过程两相注入：维持二氧化碳和水注入总流量不变，逐渐减少二氧化碳注入比例。每个注入比例都通过压差、整场饱和度，出口流量等等在 30 分钟内保持稳定来判断达到稳态，并记录数据，通过核磁成像得到水和二氧化碳分布图。

(4) 每次实验结束后，用大量去离子水注入岩心进行冲洗，充分溶解岩心中残留的二氧化碳。

2.2.6 毛细压力曲线实验方法

毛细压力是控制多孔中两相流动非常重要的参数之一。根据 Young-Laplace 方程，可以表示为：

$$P_c = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (2-7)$$

其中 σ 为流体的表面张力系数 ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)， θ 为流体与固体表面的润湿角 ($^\circ$)， r 为有效半径 (m)。而该方程只适用于毛细压力平衡态，即无流动的状态。在多孔中的两相流动一般将其表示为：

$$P_c = P_{\text{non-wetting}} - P_{\text{wetting}} \quad (2-8)$$

传统的毛细压力测量方法主要有半透法、压汞法、离心法等。半透法在样品出口处放置派去压力很大的半透垫片，以达到只让润湿相通过而阻止非润湿相通

过的目的。实验时不断增加样品入口处非润湿相和出口处润湿相之间的压差，并记录稳态时非润湿相在样品中的饱和度。这样的测量方法耗时很长，并且测量的压差范围比较有限。压汞法以汞非润湿相，压差范围很大，并且测量较为迅速，但是它对样品具有破坏作用。离心法通过离心作用使非润湿相进入样品，但是饱和度很难准确测量。此外还有学者以水气为参考两相流，测量其毛细压力曲线，然后用 Parker^[9]等人提出的方法，通过其他相的表面张力与水气相的系数关系（式 1-1）进行折算得到的。而在超临界二氧化碳和水的实验中，上述几种方法都较难很好地并且较为迅速地测量样品的毛细压力曲线。

基于上述原因，Pini^[11, 12, 13]等人提出了一种新的毛细压力测量方法，即“入口法”。Pini 等认为，当向饱水的岩心中注入一定流量的二氧化碳并且达到稳态后，测得的进出口压力差即为岩心入口处的毛细压力。如图 2.2 所示， $L=0$ 处为岩心入口，而该入口压力与入口处二氧化碳相压力相等，即 $P_{inlet}=P_{CO_2}$ 。由于水相是润湿相，所以在岩心中会有水层附着在孔隙表面从而使得水相彼此连通。稳态时整个岩心中水相不流动，故可认为整个岩心中水相压力处处相等。如果可以观察到在岩心出口处仍有水的存在，此时可以认为水相压力与出口管路中的压力相等，即 $P_{outlet}=P_{water}$ 。而在岩心某处的毛细压力 $P_c = P_{CO_2} - P_{water}$ ，故有入口处的毛细压力：

$$P_{c-inlet} = P_{CO_2-inlet} - P_{water-inlet} = P_{inlet} - P_{outlet} \quad (2-9)$$

Pini 等人利用 CT 进行入口处饱和度测量，从而得到不同饱和度下的毛细压力随饱和度变化曲线。同时，他们还进行了压汞实验，将这种新的“入口法”毛细压力测量方法与传统测量方法进行比较。图 2.3 为 Pini 等在 25°C 和 50°C 下对 Berea 砂岩进行毛细压力曲线测量实验，可以发现该方法与传统压汞法所得到的结果非常吻合。

本文以 Pini 等提出的“入口法”毛细压力曲线测量为指导方法，通过核磁共振设备和压差表进行岩心入口处切层饱和度和压差的测量。

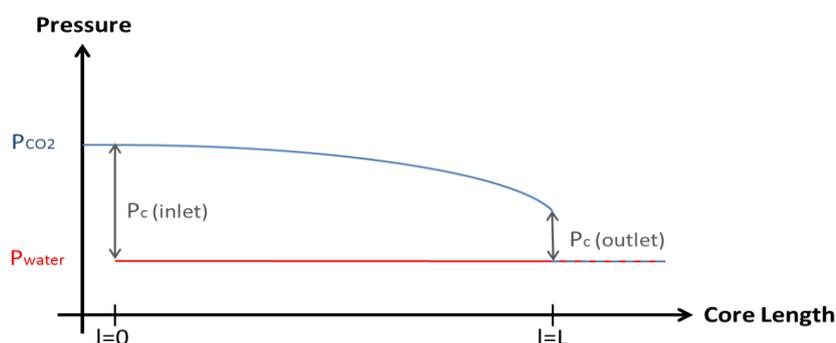


图2.2 驱水过程中岩心中两相压力沿流动方向分布

本文采用稳态法进行岩心入口处超临界压力二氧化碳和水的排水过程毛细力曲线测量。具体步骤如下：

(1) 实验段饱水：将干燥的岩心用真空泵抽至真空状态 2 小时，加入去离子水继续抽真空 3-4 小时，直至水中没有气泡产生，认为饱水完成。

(2) 饱和二氧化碳的水注入：用饱和二氧化碳的水注入岩心，以保证岩心中充满了饱和二氧化碳的水。待出口二氧化碳质量流量计显示流量稳定，并且与平衡容器内的二氧化碳溶解度相一致时，认为这个过程结束。

(3) 用不同流量的潮湿二氧化碳注入岩心，流量从小到大，进行排水过程实验。在每个流量下，检测实验段两端压差、岩心整体饱和度以及入口处的岩心切层饱和度。当压差、饱和度及二氧化碳出口流量稳定且与注入流量相一致时，认为该流量下达到稳态，可以进行压差、饱和度等参数的采集并调节流量进行下一次实验。

(4) 每次实验结束后，用大量去离子水注入岩心进行冲洗，充分溶解岩心中残留的二氧化碳。

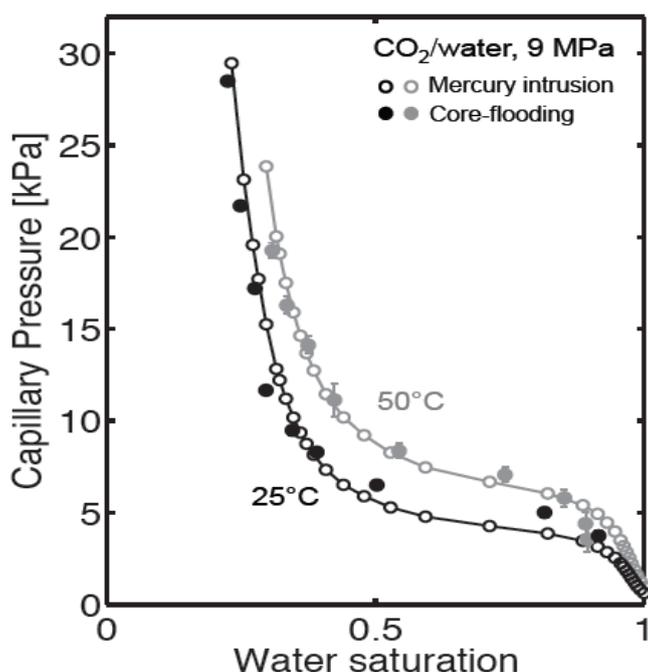


图2.3 入口法和压汞法测二氧化碳/水系统在驱水过程中毛细压力曲线对比

2.2.7 误差分析

本章所进行的实验主要对流量 Q 、压差 ΔP 、核磁信号等参数进行测量，同时在后期计算中需要用到物性（黏度 μ ）、几何长度 L 及截面积 S 等参数。本节将会逐一进行对误差分析计算。

(1) 流量误差分析

本实验采用高精度质量流量计，测量范围为 0~200 g/h。误差为 0.5%，最大零飘为 0.02 g/h。实验测量最小流量为 0.02 ml/min，即 1.2 g/h，故实际最大偏差为：

$$\delta Q = (0.02 + 1.2) \times 0.5\% = 0.0061 \text{ g/h} \quad (2-10)$$

故最大相对误差为：

$$\left| \frac{\delta Q}{Q} \right| = \frac{0.0061}{1.2} = 0.51\% \quad (2-11)$$

(2) 压差误差分析

压差计量程为 100kPa，精度为 0.065 级，测量最小压差为 6.8kPa。故最大相对误差为

$$\left| \frac{\delta(\Delta P)}{\Delta P} \right| = \frac{100 \times 0.00065}{6.8} = 0.96\% \quad (2-12)$$

(3) 黏度误差分析

虽然可以认为黏度在查表过程中不存在误差，但是由于在决定温度、压力的测量时存在误差，从而会引起黏度的误差。

实验用热电偶误差为 0.1K；压力表量程为 16MPa，精度为 0.065 级，最大误差为 0.01MPa。在 298K，9MPa 时分别对二氧化碳和水的粘度数据进行核算，得到由测量引起的最大相对误差分别为：

$$\left| \frac{\delta(\mu_{CO_2})}{\mu_{CO_2}} \right| = \frac{71.102 - 70.701}{70.902} = 0.56\% \quad (2-13)$$

$$\left| \frac{\delta(\mu_w)}{\mu_w} \right| = \frac{893.21 - 889.19}{891.20} = 0.45\% \quad (2-14)$$

(4) 几何尺寸误差分析

实验用游标卡尺精度为 0.02mm，故长度的最大相对误差为：

$$\left| \frac{\delta(L)}{L} \right| = \frac{0.02}{50.02} = 0.04\% \quad (2-15)$$

横截面积 $S = \frac{\pi D^2}{4}$ ，直径 D 的最大相对误差为 $\left| \frac{\delta(D)}{D} \right| = \frac{0.02}{24.73} = 0.08\%$ ，故横

截面积 S 的最大相对误差为：

$$\left| \frac{\delta(S)}{S} \right| = \sqrt{2 \left| \frac{\delta(D)}{D} \right|^2} = \sqrt{2 \times (0.08\%)^2} = 0.09\% \quad (2-16)$$

(5) 毛细压力及渗透率误差分析

在本章所用的毛细压力测量方法只与压差有关，故毛细压力的误差即为压差的测量误差，最大相对误差为 0.96%。

由渗透率定义 $K = \frac{Q\mu L}{S \cdot \Delta P}$ ，其测量误差将与流量 Q 、黏度 μ 、压差 ΔP 、几何长度 L 及截面积 S 的测量误差有关。由分析知，绝对渗透率的最大相对误差为：

$$\left| \frac{\delta(K)}{K} \right| = \sqrt{\left| \frac{\delta(Q)}{Q} \right|^2 + \left| \frac{\delta(\mu)}{\mu} \right|^2 + \left| \frac{\delta(L)}{L} \right|^2 + \left| \frac{\delta(\Delta P)}{\Delta P} \right|^2 + \left| \frac{\delta(S)}{S} \right|^2} = 1.23\% \quad (2-17)$$

(6) 核磁饱和度误差分析

经过大量实验反复测量，得到整场核磁信号量的测量误差约为 0.16%。饱和度计算方法为 $S_w = I_w / I_{sat}$ ，故饱和度最大相对误差为：

$$\left| \frac{\delta(S)}{S} \right| = \sqrt{\left| \frac{\delta(I_w)}{I_w} \right|^2 + \left| \frac{\delta(I_{sat})}{I_{sat}} \right|^2} = 0.23\% \quad (2-18)$$

由于核磁进行切层饱和度测量时，需建立梯度磁场，且用软脉冲 sinc 波代替整场信号采集时的硬脉冲方波，故会带来相对较大的误差。经过分析计算，实验中最大切层饱和度的最大相对误差为 9.6%。

2.3 实验段介绍

本章对两种实验段进行 3 组不同实验：其中相对渗透率测量实验和毛细压力实验所用的岩心来自巴黎盆地的砂岩，对地层非均质性以及裂隙影响的研究采用实验室烧结的带有特殊构造的玻璃颗粒。

2.3.1 巴黎盆地砂岩

本文在相对渗透率和毛细压力测量实验中，采用巴黎盆地砂岩。岩心长 49.52mm，直径为 25mm。用称重法测得岩心孔隙率为 15.77%，用核磁共振设备测得岩心孔隙率为 16%。水测绝对渗透率约为 114mD。

用核磁共振设备进行 T_2 成像扫描，图 2.4 为该岩心沿流动方向截面 T_2 分布图的结果。色阶从蓝色到红色表示 T_2 值的大小，而 T_2 值可以表征孔隙的大小。越接近红色表示 T_2 值越大，相应的孔隙越大；越接近蓝色表示 T_2 值越小，相应的孔隙越小。结果显示岩心均匀性很好，故认为测得的入口毛细力曲线可以用于预测整个岩心进行后期的数值模拟计算。

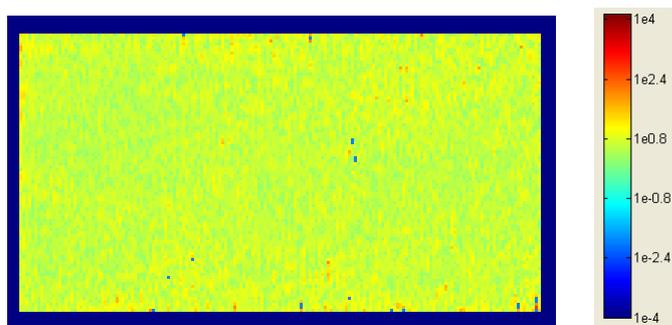


图2.4 岩心 T_2 分布图，红色代表大孔，蓝色代表小孔

2.3.2 烧结玻璃颗粒

本文在研究地层非均质性及裂隙对二氧化碳在多孔结构中运移规律的影响时，采用烧结玻璃颗粒实验段。本文分别用粒径为 0.2-0.3mm 和 0.4-0.6mm 的两种玻璃珠进行多孔段烧结。玻璃珠是 Sigma-Aldrich 公司生产的高纯酸洗石英颗粒，避免了杂质对核磁信号的干扰。三种实验段分别为 0.2-0.3mm 均质多孔段（#1），0.4-0.6mm 均质多孔段（#2）以及两种玻璃球沿流动方向上下分层的非均质多孔段（#3）。多孔段为直径约为 25mm，长约 50mm 的圆柱，具体参数如表 2.1 所示。由于烧结温度不同，烧结后颗粒间的接触比也不一样，所以所得到的孔隙率和渗透率不能用理论公式通过颗粒直径来准确预测。例如样品#1 的孔隙率为 26.5%，渗透率为 13.2D；样品#2 的孔隙率为 24.1%，渗透率为 34.3D。样品#2 的孔隙率略小于样品#1 是由于为了烧结强度，一般大颗粒烧结时温度较高，导致颗粒与颗粒间的接触面积较大，孔隙率相对较小。另一方面，尽管样品#2 孔隙体积比样品#1 小，其喉道仍然很大，所以渗透率仍然高于样品#1。而样品#3 的孔隙率为 27.1%，渗透率为 40.7D，均高于两块均质岩心。这是由于有两种颗粒的存在，烧结时温度较低，故大颗粒部分的烧结孔隙率、渗透率均较大。图 2.5 为三种样品的实物图。

表 2.1 实验所用样品参数

Sample	#1	#2	#3
D/mm	24.8	25.1	25.1
L/mm	52.0	51.4	54.2
dp/mm	0.2-0.3	0.4-0.6	Upper: 0.2-0.3 Bottom:0.4-0.6
$\Phi/\%$	26.5	24.1	27.1
Permeability (D)	13.2	34.3	40.7
Description	均质	均质	非均质, 带裂隙



图2.5 实验所用样品实物图

同时在样品#3中，有一道垂直于流动方向的裂隙。图 2.6 左侧为核磁 T_2 分布图的结果，越接近红色表示 T_2 值越大，相应的孔隙越大；越接近蓝色表示 T_2 值越小，相应的孔隙越小。可以发现样品下层的孔隙略大于上层，且每层的空隙分布都较为均匀。同时可以看到在样品中间有一道裂缝贯穿整个样品横截面，其中上层的裂隙较大，下层的裂隙较小。图 2.6 右侧为样品#3 的示意图。

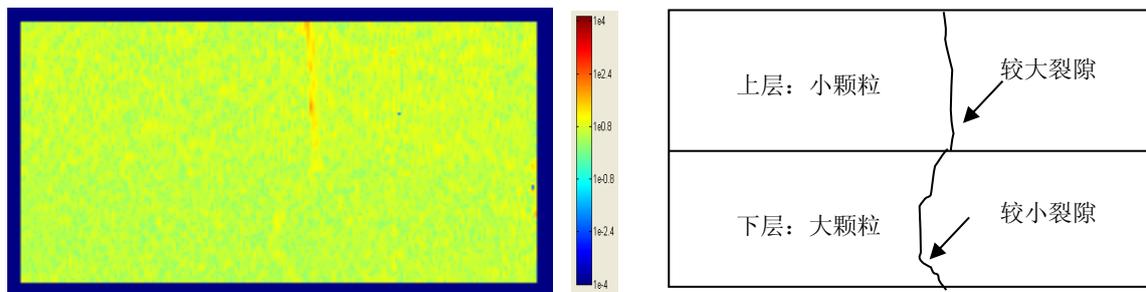


图2.6 样品#3的核磁 T_2 分布图（左）以及裂隙示意图（右）

2.4 毛细压力曲线测量实验结果及分析

在本文 1.2 节中提到，二氧化碳深部咸水层封存过程有四种主要俘获方式，其中结构俘获和残余俘获都属于物理俘获，在二氧化碳地质封存初期起主要作用。结构俘获主要取决于地层的一些特殊构造，一般很难大规模地发生在整个地层。而残余俘获可以在整个二氧化碳的流动路径上发生，对地层的封存量计算也更具普遍意义。残余俘获也称为毛细力俘获，主要是由于毛细力作用使二氧化碳在驱

替地层水过程中作为非润湿相残留在地层中。当二氧化碳注入地层后形成羽状分布，而其边缘的水相和二氧化碳相经过充分扩散互相饱和，这时就进入了互不相容的两相流体互相驱替的过程。而在这个过程中，非常重要的一个地层参数就是二氧化碳和水的毛细压力曲线。毛细压力曲线不但可以预测非润湿相二氧化碳进入地层多孔的初始排驱压力，同时也可以预测在一定条件下二氧化碳的残留量以及二氧化碳可迁移距离。

本文对毛细压力曲线的测量在 25℃，9MPa 下进行，A、B 两个平衡容器的平衡状态均为 20℃，5.5MPa。为了证明实验方法的可重复性，作者分别于 2013 年 10 月 14 日 (Exp 1) 和 10 月 18 日 (Exp 2) 两天进行完整独立的两次毛细压力曲线测量，实验所有流量如表 2.2 所示，实验结果如图 2.7 所示。毛细压力随水饱和度减小而增大，达到束缚水状态，束缚水饱和度约为 0.22。同时从图中可以看出两次实验的吻合度非常高。图 2.8 为岩心饱水时的核磁成像 (左) 及 二氧化碳以 1 ml/min 注入时的核磁成像 (右) 结果。越接近红色代表水饱和度越大，越接近蓝色代表二氧化碳饱和度越大。图中可以看到驱水时岩心前端二氧化碳饱和度在 0.2-0.4 之间，与切层测得结果相符。

表2.2 毛细压力测量中实验一和实验二所用二氧化碳流量

Exp 1 流量(ml/min)	0.25	0.3	0.5	1	2	4	8	12
Exp 2 流量(ml/min)	0.1	0.5	1	3	6	12	16	25

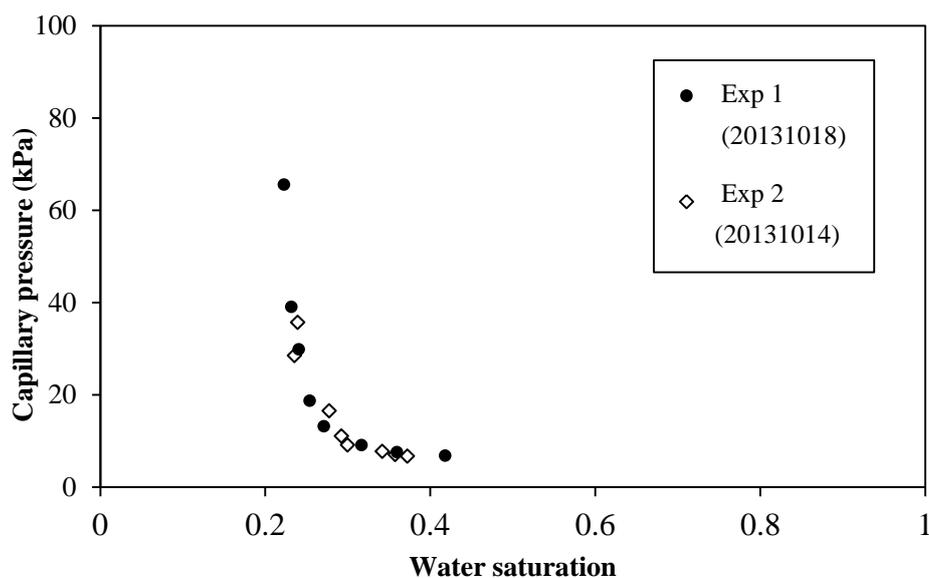


图2.7 毛细压力测量实验结果 (9MPa, 25℃)

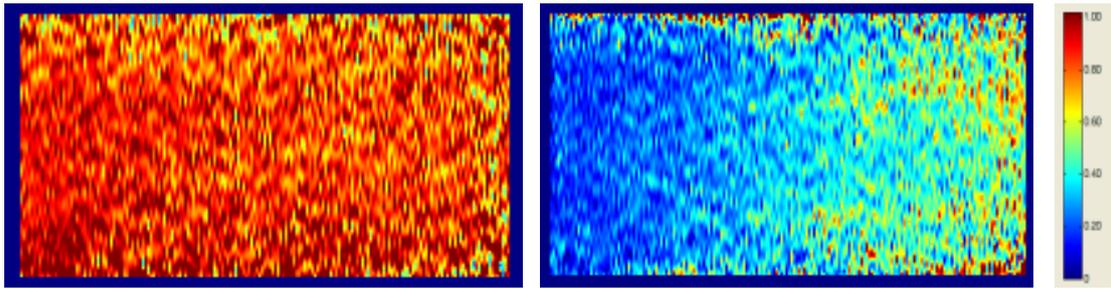


图2.8 饱水时的核磁成像（左）及 二氧化碳以1 ml/min注入时的核磁成像（右）

图 2.9 为 10 月 18 日 Exp1 的实验结果与 Pini 用同样方法进行的三组实验^[12]的对比以及相关模型的拟合曲线。同时在实验点中分别标注了饱和度和毛细压力的误差域。其中饱和度的误差主要由于核磁设备的切层时的信号误差，而毛细压力的误差来自压差的波动。

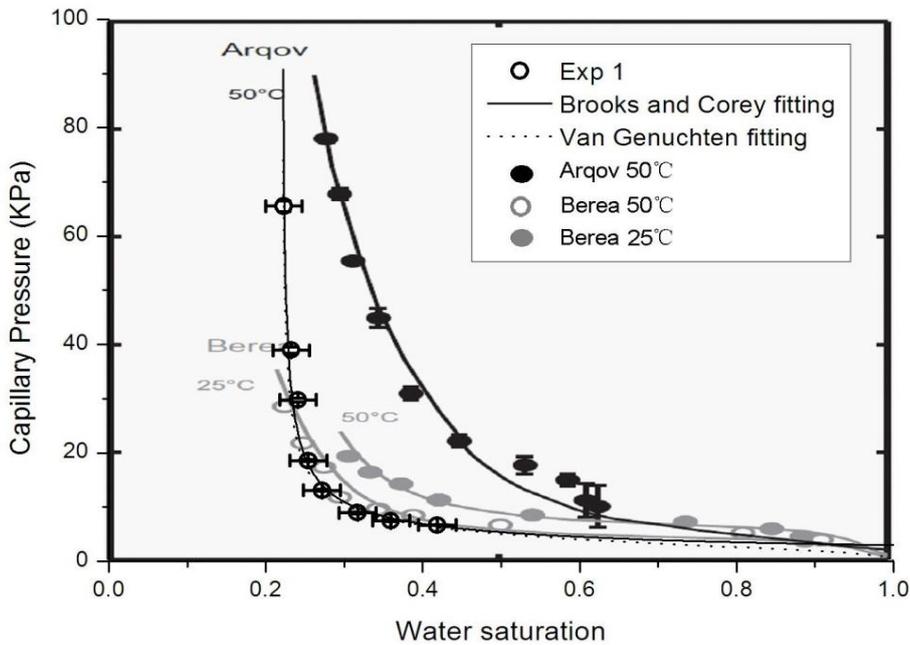


图2.9 毛细压力曲线实验结果(Exp 1)，模型拟合结果及文献^[12]结果比较

Pini^[12]在 25°C 和 50°C 下分别对 Berea 和 Arqov 两种不同的砂岩岩心进行实验。其中 Berea 岩心的孔隙率约为 19.7%，渗透率约为 276mD；Arqov 岩心的孔隙率约为 10.2%，渗透率约为 28mD。比较发现，本文实验中用的岩心在 25°C 时的实验结果与 Berea 岩心在相似工况下的结果比较接近。同时，本文用 Brooks and Corey (1964) 模型和 Van Genuchten (1980) 模型进行拟合计算。

Brooks and Corey 模型的基本表达式为：

$$P_c = P_e \left[\frac{(S_l - S_{lr})}{(1 - S_{lr})} \right]^{-1/\lambda} \quad (2-19)$$

其中 P_e 为排驱压力（也称入口压力）， S_{lr} 为束缚水饱和度， S_l 为水相饱和度。根据实验结果，取束缚水饱和度 $S_{lr}=0.22$ ，并取排驱压力 $P_e=3$ kPa， $\lambda=1.75$ ，拟合得到图 2.8 中所示曲线。

Van Genuchten 模型的基本表达式为：

$$P_c = -P_0 \left[(S^*)^{-1/\lambda} - 1 \right]^{1-\lambda} \quad (2-20)$$

其中 P_0 表征排驱压力的大小， $S^* = (S_l - S_{lr}) / (1 - S_{lr})$ ，各参数意义与 Brooks and Corey 模型一致。在拟合过程中，同样取束缚水饱和度 $S_{lr}=0.22$ ， $P_0=-3.2$ kPa， $\lambda=0.655$ ，拟合得到图 2.8 中所示曲线。

可以看出两种集合方式都可以较好的拟合实验结果，且基本参数选取较为一致。

2.5 相对渗透率曲线实验结果及分析

2.5.1 相对渗透率曲线实验结果

相对渗透率是地层多相流动中描述各相流动性能的重要参数，也是在大规模数值模拟中不可或缺的必要信息。为了得到岩心的相关参数，本文采用稳态法进行实验测量，并通过一维达西定律计算得到在超临界压力下二氧化碳和水的相对渗透率随饱和度变化曲线。

为了保证实验是在毛细力主导的渗流区，本文进行了毛细数计算。毛细数表征了流动中粘性力和表面张力的作用，其定义式为： $Ca = v\mu / \sigma$ 。其中 v (m/s) 为达西速度， μ (Pa·s) 为流体粘度， σ (mN/m) 为流体间的表面张力系数。一般认为毛细数 Ca 小于 10^{-5} 时可以看作是毛细力主导的流动，此时的相对渗透率曲线不会随不同注入流量发生显著变化。根据二氧化碳和水在 9MPa，25℃ 下的物性^[25]，取表面张力系数 $\sigma=28.25$ ，得到两种流体在不同流速下的 Ca 数，结果如表 2.2 所示。可以看到在本文所用的流量中（二氧化碳和水的总流量为 2ml/min）， Ca 数均远小于 10^{-5} ，故可以验证实验过程中两相流动均由毛细力主导。

本文对二氧化碳和水相对渗透率曲线的测量在 25℃，9MPa 下进行，A、B 两个平衡容器的平衡状态均为 20℃，5.5MPa。为了证明实验方法的可重复性，作者分别于 2013 年 10 月 27 日和 10 月 29 日两天进行完整独立的两次相渗曲线测量。两次实验中二氧化碳和水的体积总流量均为 2ml/min，实验所用的注入岩心的二氧化碳体积流量比例如表 2.4 所示。考虑到平衡容器中（20℃，5.5MPa），二氧化碳溶解度为 2.178mol/kg，这与岩心中（25℃，9MPa）3.063mol/kg 仍有差别，需要对流量进行一次修正。由于流体在管道中流动非常缓慢，改修正假设混合流

体注入岩心前已达到新的平衡。同时，在 20℃时二氧化碳密度为 850.96kg/m³，而 25℃时二氧化碳密度为 801.09 kg/m³，由于密度变化体积流量也会发生变化，故需要进行第二次修正。不同注入比例经两次修正后的实际设定流量如表 2.5 所示。

表 2.3 实验条件下不同流量二氧化碳和水 Ca 数

流体流量 ml/min	二氧化碳 Ca 数	水 Ca 数
1	8.53×10^{-8}	1.07×10^{-6}
2	1.71×10^{-7}	2.15×10^{-6}
3	2.56×10^{-7}	3.22×10^{-6}
5	4.26×10^{-7}	5.36×10^{-6}
10	8.53×10^{-7}	1.07×10^{-5}
50	4.26×10^{-6}	5.36×10^{-5}

表 2.4 二氧化碳注入体积流量占总体积流量的比例

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
实验 1-驱水 (20131027)	0.05	0.25	0.45	0.6	0.7	0.8	0.85	0.9	0.95
实验 2-驱水 (20131029)	0.1	0.25	0.45	0.65	0.8	0.9	0.95	0.97	0.99
实验 2-吸水 (20131029)	0.95	0.85	0.75	0.65	0.5	0.3	0.1	0.05	-

图 2.10 为两次实验驱水过程中的二氧化碳分流量曲线，即注入的二氧化碳占混合流体的比例与稳态时岩心饱和度之间的关系。同时用 Corey 分流方程来进行计算得到的分流量曲线，具体计算过程将在 2.5.2 节中进行详述。驱水时在逐渐增加混合流体中二氧化碳比例的过程中水相饱和度不断减小，且两次实验吻合地非常好。

表2.5 二氧化碳流量修正

二氧化碳比例	水流量 ml/min	CO ₂ 流量 ml/min		
		初始计算值	修正 1	修正 2
0.05	1.90	0.10	0.19	0.18
0.10	1.80	0.20	0.29	0.27
0.25	1.50	0.50	0.57	0.54
0.30	1.40	0.60	0.67	0.63
0.45	1.10	0.90	0.95	0.90
0.50	1.00	1.00	1.05	0.99
0.65	0.70	1.30	1.33	1.26
0.75	0.50	1.50	1.52	1.43
0.80	0.40	1.60	1.62	1.52
0.85	0.30	1.70	1.71	1.61
0.90	0.20	1.80	1.81	1.70
0.95	0.10	1.90	1.90	1.79
0.97	0.06	1.94	1.94	1.83
0.99	0.02	1.98	1.98	1.86

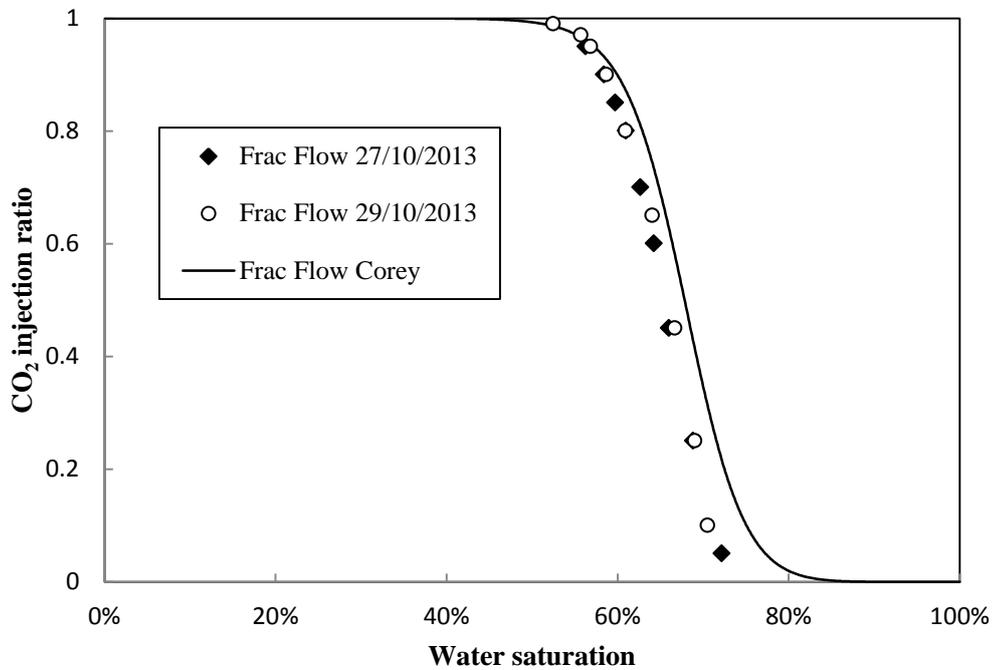


图2.10 二氧化碳分流量曲线

图 2.11 为这两次实验驱水过程的相渗曲线。可以看出两次实验的吻合度非常好。

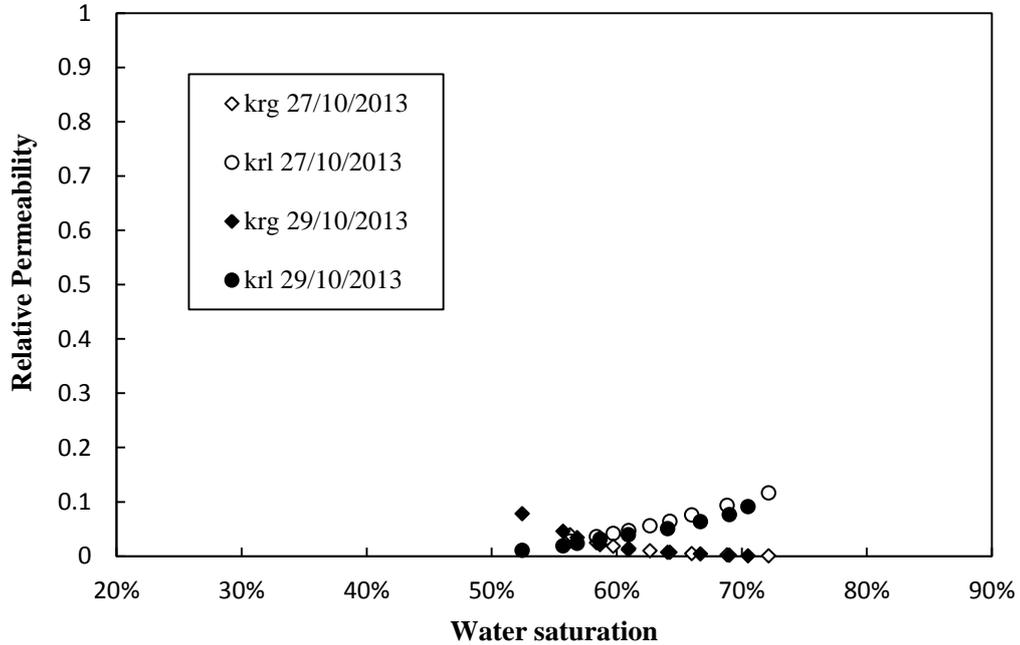


图2.11 两次实验驱水过程相渗曲线比较

图 2.12 为第二次实验中岩心在驱水和吸水过程中二氧化碳和水相对渗透率随水饱和度变化曲线以及误差域。其中相对渗透率的不确定度主要来源于实验过程中的压差波动，误差范围在 ± 0.05 以内。饱和度误差主要来源于核磁信号采集时的不确定度，而本次实验整场数据的信号采集的不确定在 0.2%以内。驱水过程终点的残余水饱和度为 52%，吸水过程终点水饱和度增至 68%，残余气饱和度为 32%。随着水饱和度的降低，二氧化碳相对渗透率增加，水相对渗透率降低。同时在驱水过程后进行吸水过程时，随着水饱和度的增加，二氧化碳相对渗透率下降，水相对渗透率增加。相同饱和度下吸水过程的水相对渗透率比驱水过程略高，二氧化碳相对渗透率比驱水过程略低，这与图 1.9 中描述的迟滞现象相吻合。

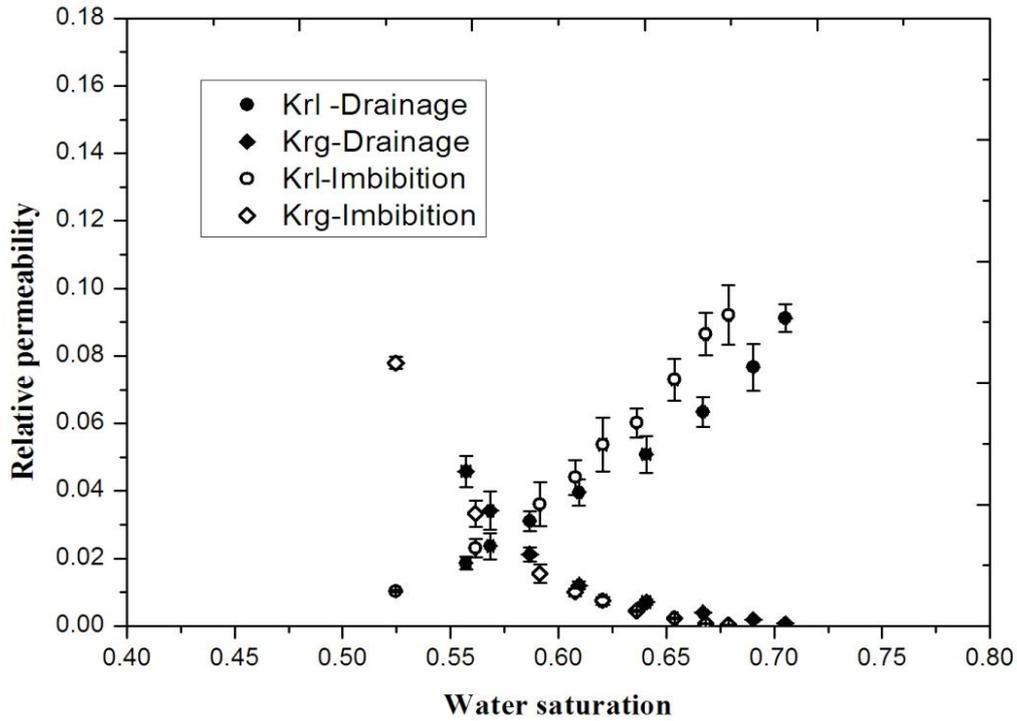


图2.12 实验2驱水和吸水过程的相渗曲线

2.5.2 模型参数选取

由于岩心的性质以及两相实验流量的局限性，相渗曲线实验中能达到的最小水饱和度一般不是束缚水。而相反地，毛细压力曲线往往可以达到很小的水饱和度和，Krevor 等人^[29]根据毛细压力曲线计算相对渗透率曲线。在毛细压力实验中，所测得的压差 ΔP 即为毛细压力 P_c 。在岩心某处取厚度为 dx 的薄层，根据达西定律，改层前后的压差 dP 与二氧化碳有效渗透率 K_{rg} 有如下关系：

$$K_{eg} = K_{rg} \cdot K = Q_g \mu \cdot dx / (A \cdot dP) \quad (2-21)$$

对上式积分后有：

$$\frac{Q_g \mu \cdot L}{A \cdot K} = \int_{P_{c,in}}^{P_{c,out}} K_{rg} dP_c \quad (2-22)$$

定义新变量 $\Delta P_c = P_c(x) - P_{c,out}$ ，同时由于 $\Delta P_{c,in} = P_c$ ，从而进一步可以得到：

$$\frac{dQ_g}{d\Delta P_{c,in}} (S_{rg}) = \frac{A \cdot K}{\mu \cdot L} K_{rg} (S_{rg}) \quad (2-23)$$

也就是说，通过在毛细压力测量过程中得到在某饱和度 S_{rg} 下的流量随压差变化曲线 $Q-\Delta P$ 的变化率可以计算得到该饱和度下的气相相对渗透率。根据毛细压力实验结果对 $Q-\Delta P$ 关系进行拟合得到：

$$Q = 4 \times 10^{-16} \Delta P^2 + 10^{-12} \Delta P - 5 \times 10^{-9} \quad (2-24)$$

将流量表达式 2-24 代入式 2-23 得到折算后的二氧化碳相对渗透率。图 2.11 中左侧三个圈形点的数据即为通过毛细压力实验中流量分别为 0.5 ml/min, 1ml/min 及 3 ml/min 三个实验点计算得到的二氧化碳相对渗透率，其水相饱和度分布在 0.27-0.36 之间，气相相对渗透率分布在 0.65-0.33 之间，大大扩充了相渗实验的测量范围。同时，三个计算点与相渗实验结果的整体趋势非常吻合。利用这些计算点作为二氧化碳相渗曲线的延伸，进行模拟拟合。本文分别选择 Corey 模型 (Corey, 1954; Brooks and Corey, 1964) 以及 Van Genuchten 修正模型 (1980) 拟合。

Corey 模型的基本表达方式如下：

$$K_{rl} = K_{rl}(S_{gr}) \left(\frac{S_l - S_{lr}}{1 - S_{lr} - S_{gr}} \right)^a \quad (2-25)$$

$$K_{rg} = K_{rg}(S_{lr}) \left(\frac{1 - S_l - S_{gr}}{1 - S_{lr} - S_{gr}} \right)^b \quad (2-26)$$

其中 S_{gr} 为残余气饱和度， $K_{rl}(S_{gr})$ 为在残余气状态下水相对渗透率；类似地 S_{lr} 为残余水饱和度， $K_{rg}(S_{lr})$ 为在残余水状态下二氧化碳相对渗透率。在拟合时，取 $S_{lr}=0.22$ ，与毛细压力曲线拟合一致。而由于拟合驱水过程，故取 $S_{gr}=0$ 。同时认为水相曲线右端及气相曲线左端的相对渗透率均为 1，即 $K_{rl}(S_{gr})=1$ ， $K_{rg}(S_{lr})=1$ 。当系数 $a=4.9$ ， $b=5.8$ 时，拟合结果如图 2.14 中实线所示。

Van Genuchten 修正模型的基本表达方式如下：

$$K_{rl} = \sqrt{S^*} \left[1 - (1 - S^{*1/\lambda})^\lambda \right]^2 \quad (2-27)$$

$$K_{rg} = (1 - S^*)^\gamma (1 - S^{*1/\lambda})^{2\lambda} \quad (2-28)$$

其中 $S^* = (S_l - S_{lr}) / (1 - S_{lr})$ ，同样地取残余水饱和度 $S_{lr}=0.22$ 。当公式中的系数 $\lambda=0.625$ ， $\gamma=5.1$ 时，拟合结果如图 2.13 中虚线所示。两组拟合曲线都可以很好地符合实验结果，只是在水相对渗透率曲线的高饱和度部分有所差异。

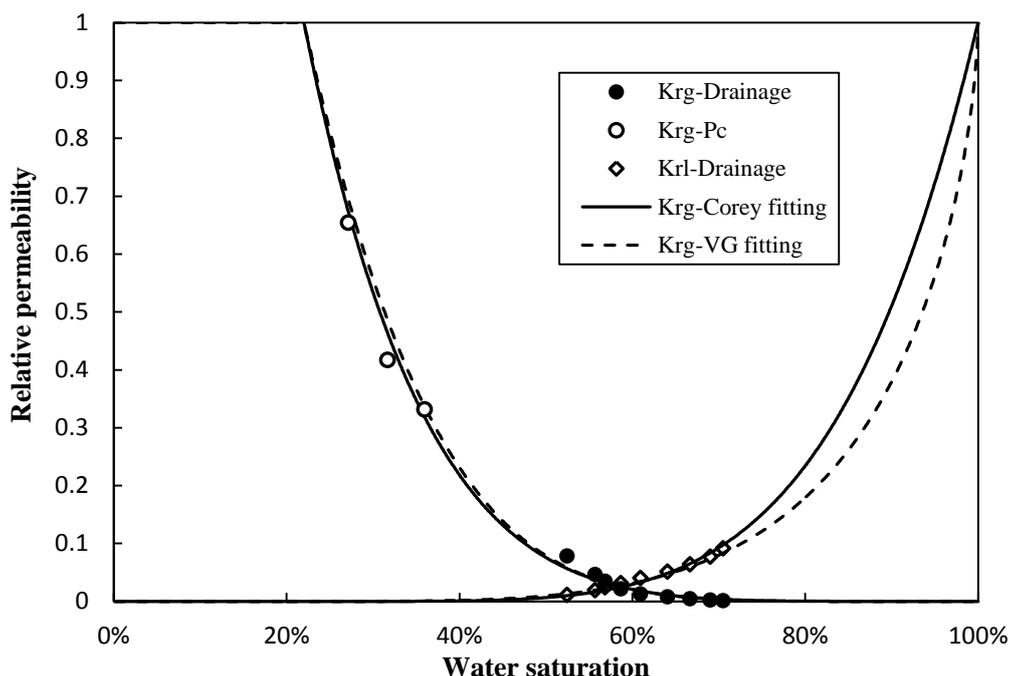


图2.13 二氧化碳和水驱水过程相对渗透率实验结果及模型拟合结果

图 2.14 将本文的实验结果与其他学者的实验结果^[29]进行比较，其中实心点为气相曲线，空心点为液相曲线。图中的黑色菱形点为本文实验结果，黑色实线为本文采用 Corey 模型拟合曲线。灰色圆点为 Kervor 等人^[29]用二氧化碳和水两相对 Berea 砂岩 ($\Phi=22.1\%$, $K=914\text{mD}$) 进行的两相实验，其附近的虚线为其用 Brooks-Corey 模型进行拟合结果。Berg 等人^[31]分别用癸烷、盐水两相及二氧化碳、盐水两相对砂岩 ($K=380\text{mD}$) 进行实验。图中的实线为癸烷、盐水两相实验结果，虚线为二氧化碳、盐水两相实验结果。Perrin 和 Benson^[8]对 Berea 砂岩 (430mD) 进行二氧化碳和水两相实验，在图中以方形表示。Oak 等人^[30]对 Berea 砂岩 (200mD) 进行油、水两相和氮气、水两相实验，在图中以三角形表示。比较发现本文的水相曲线与其他学者结果非常类似，同时气相曲线也在合理区间内。

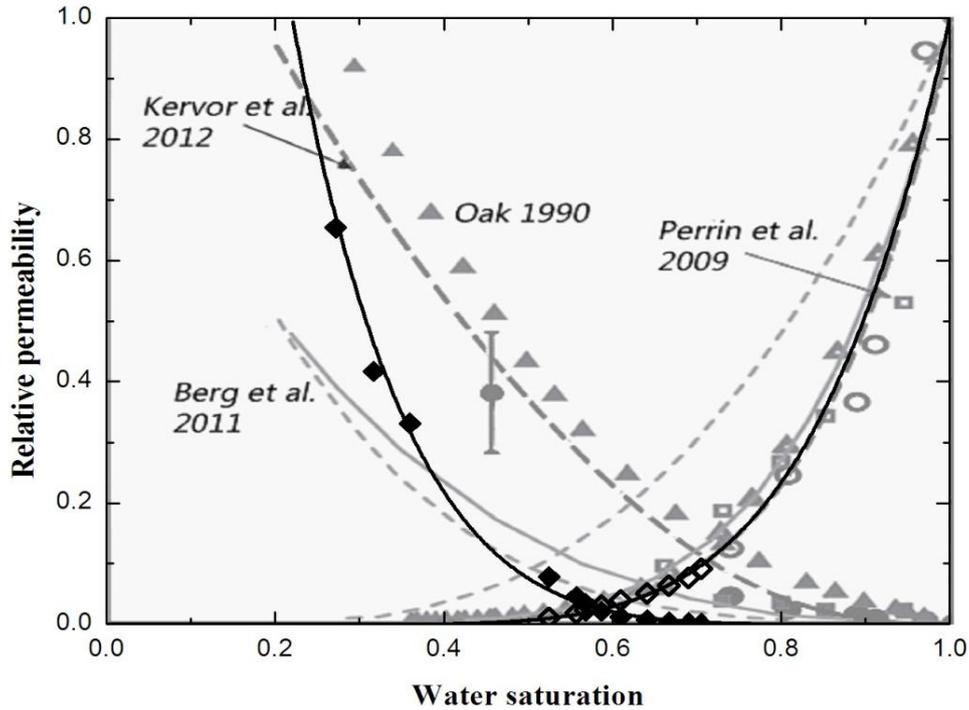


图2.14 驱水过程相渗曲线与文献结果比较

在得到拟合曲线后，可以通过分流方程计算得到在某个饱和度下混合流体中二氧化碳所占体积流量比的理论值：

$$\frac{Q_{CO_2}}{Q_{total}} = \frac{K_{rCO_2} / \mu_{CO_2}}{K_{rCO_2} / \mu_{CO_2} + K_{rw} / \mu_w} \quad (2-29)$$

图 2.9 中所示的实线即为注入比例计算曲线，它可以从另一个方面证明相渗曲线拟合的准确度比较理想。

2.6 非均质性及裂隙对超临界二氧化碳与水在多空中运移规律影响

毛细压力曲线和相对渗透率曲线都是描述二氧化碳和水在地层中两相流动不可缺少的信息。但是地层结构是复杂多变的，除了这两个参数，很多不确定因素影响二氧化碳的流动和分布，比如说非均质性和裂隙。为了研究非均质性和裂隙对分布规律的影响，本节采用烧结玻璃球，构造了特殊结构的多孔段进行实验研究。

本文用稳态法在 10MPa，28℃ 条件下对多孔段进行吸水过程两相实验。实验中所采用的总流量为 2ml/min。图 2.15 为三块样品束缚水时的核磁成像结果，其中红色代表水，蓝色代表二氧化碳。样品#1 和样品#2 的二氧化碳分布均受不同程

度的浮升力影响，其中以样品#1更为显著，这是由于流体在样品#2中的沿流动方向阻力更小。同时入口处的二氧化碳饱和度明显大于出口处，这是由于毛细末端效应引起的。在样品#3中，由于非均质的影响，二氧化碳首先选择侵占大孔。故大部分二氧化碳都分布在渗透率较高的底层，并没有出现均质岩心中，二氧化碳受浮升力影响向上层聚集的现象。这导致其残余水的饱和度也明显大于其他两块样品，也就是说，这类非均质底层并不利于提高二氧化碳封存量。同时由于裂隙的存在，由于毛细力和浮升力的共同作用，二氧化碳会迅速填满缝隙。这说明穿透封盖层的裂隙具有非常大的泄露风险。

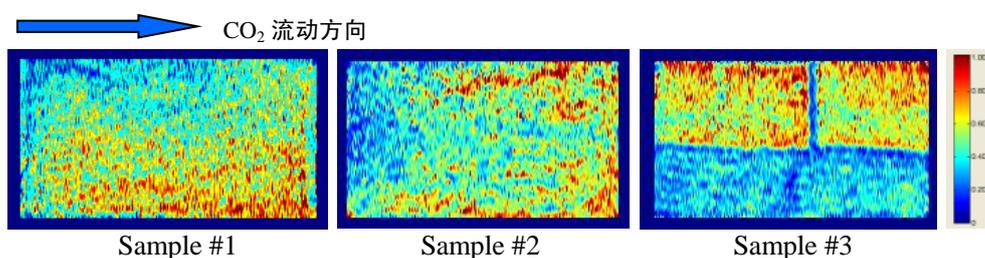
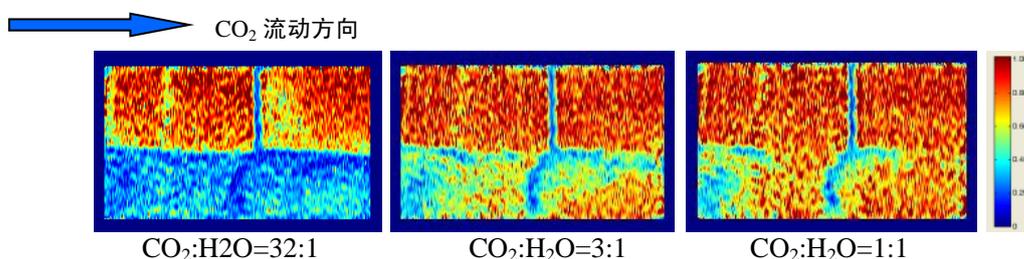


图2.15 三块样品驱水过程终点残余水饱和度分布结果

在其后的吸水过程中，随着水的注入比例提高，样品中水的饱和度逐渐增加。图 2.16 为不同注入比例下样品#3 中的二氧化碳分布。吸水过程将下层大孔中的大部分二氧化碳驱出多孔段，但是存在于垂直于流动方向的裂隙中的二氧化碳却很难被驱走。这说明垂直于流动方向上的高渗区或是没有穿透的裂隙可以提高地层二氧化碳的有效封存量。

图 2.17 为样品#3 在注入比例 $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1$ 时，岩心不同位置的径向切层的核磁扫描图像。不同注入比例时沿流动方向的饱和度分布如图 2.18 所示。由于多孔段沿流动方向比较均匀，故水饱和度随着水注入比例的提高整体上升，入口和出口并没有太大差别。同时当注入比例达到 $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:3$ 后饱和度趋于稳定，随注入比例变化较小。



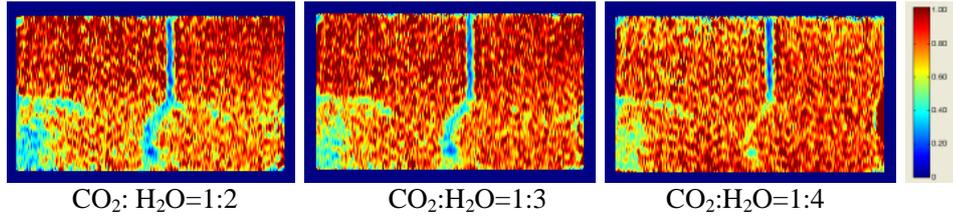


图2.16 吸水过程中样品#3在不同注入比例时的水和二氧化碳分布

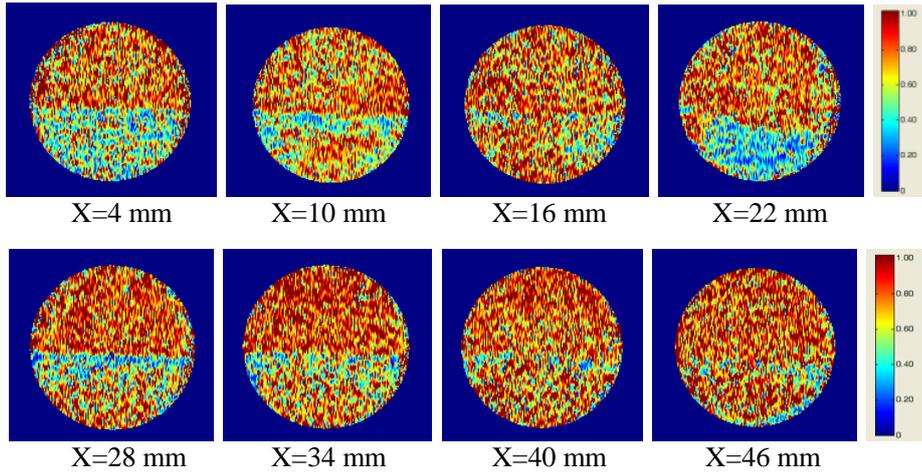


图2.17 样品#3在注入比例为CO₂:H₂O=1:1时沿流动方向切层

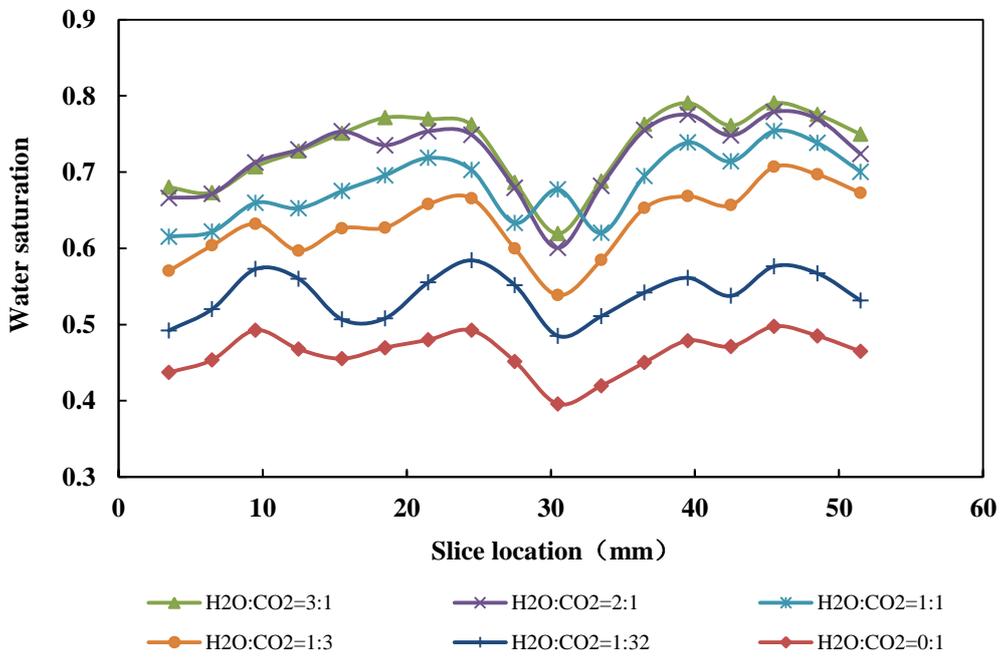


图2.18 样品#3在不同注入比例下水饱和度沿流动方向分布

2.7 本章小结

本章采用可视化实验手段研究了超临界压力二氧化碳和水在巴黎盆地的砂岩以及烧结非均质多孔段中的运移和分布规律。

(1) 通过两相实验测量得到了岩心的相对渗透率并拟合得到了相对渗透率曲线。

(2) 利用新的毛细压力曲线测量方法在本实验系统中测量得到了超临界二氧化碳和水毛细压力曲线，并通过理论计算利用毛细压力测量结果成功扩充了相渗曲线。

(3) 用已有模型对毛细压力及相对渗透率实验结果进行数值拟合，得到毛细压力曲线及相渗曲线，为下一步数值模拟提供必要参数。

(4) 构造了带有裂隙的非均质烧结多孔段，发现地层的非均质性和裂隙对超临界压力二氧化碳在含水多孔中分布和运移影响很大。且在驱替过程中，二氧化碳会先入侵大孔。

第3章 超临界压力二氧化碳与水在多孔介质中两相流动数值模拟研究

3.1 本章引论

实验室岩心实验的主要目的是得到相对渗透率随饱和度变化曲线，以及毛细压力曲线，从而可以进行场地尺度的大规模数值模拟。但在进行大场模拟前，需要先用实验所得参数进行实验条件下的岩心尺度模拟计算，并与实验结果进行对比，以验证模拟方法的可靠性。本章在马瑾^[47]等人对 Berea 岩心进行超临界二氧化碳和水两相驱替实验的基础上，利用多相流模软件 TOUGH2 建立基本数值模型，对实验的驱水及吸水过程进行模拟，并对软件中各参数对模拟结果的影响进行了分析。然后根据第二章对巴黎盆地砂岩实验段的测量结果，采用毛细压力曲线、渗相对渗透率曲线等拟合参数，进行部分实验过程的数值模拟，并且与实验结果进行比较。

3.2 物理模型和数值模拟方法

本文建立简单一维流动模型，利用 TOUGH2 软件进行数值模拟。TOUGH2 是非饱和地下水流及热流传输(Transport of Unsaturated Groundwater and Heat)的英文缩写，是一个模拟一维、二维和三维孔隙或裂隙介质中多相流(multi-phase)、多组分(multi-component)及非等温(non-isothermal)的水流及热量运移的数值模拟程序。

数值计算中所用的质量/能量基本平衡方程为：

$$\frac{d}{dt} \int_{V_n} M^\kappa dV_n = \int_{\Gamma_n} F^\kappa \cdot \vec{n} d\Gamma_n + \int_{V_n} q^\kappa dV_n \quad (3-1)$$

其中单位体积的 M 为质量或能量， F 为单位面积流过的质量或能量， q 为质量或能量的源项，上标 κ 表示不同组分， V 表示体积， Γ 表示面积。

根据达西定律，某一相 (β 相) 的基本流动方程为：

$$F_\beta = \rho_\beta u_\beta = -K \frac{K_{r\beta} \rho_\beta}{\mu_\beta} (\nabla P_\beta - \rho_\beta g) \quad (3-2)$$

其中 ρ 为 β 相密度， u 为 β 相达西速度， K 为绝对渗透率， $K_{r\beta}$ 为渗透率 μ 为 β 相流体粘度， P 为压力， g 为重力加速度。

3.1.1 物理模型描述

数值模拟的一维物理模型如图 3.1 所示，根据实验段实际尺寸，设计模型沿流动方向长 50mm，垂直于流动方向为截面积为 24mm×24mm。设置入口为恒定流量边界条件；出口为恒定压力边界条件；周围为无流动边界条件。

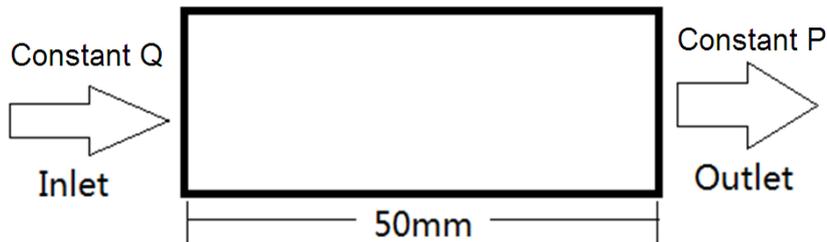


图3.1 一维流动物理模型

本章在同样条件下用 100 个网格（每个网格长 0.5mm）和 19 个网格（前 9 个网格长 5mm，后 10 个网格长 0.5mm）模型进行计算。如图 3.2 为分别采用两种网格时，二氧化碳饱和度沿流动方向分布的计算结果，实线为采用 100 网格模型计算结果，空心圆点为采用 19 网格模型计算结果，可以发现两个模型结果几乎完全一致，本章在模拟中采用网格数为 19 的模型。

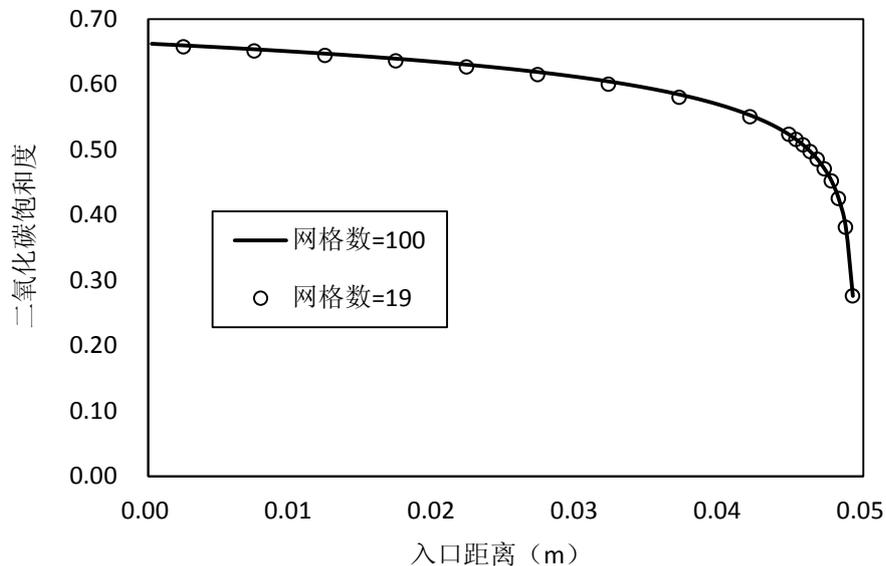


图3.2 网格无关系验证

3.1.2 Berea砂岩数值模拟方法

本模拟的模拟对象是孔隙率为 22%，绝对渗透率为 650mD 的 Berea 砂岩岩心。如图 3.2 所示，根据作者在文献^[47]中相对渗透率随饱和度变化曲线实验结果，利

用 Van Genuchten-Mualem 模型对其拟合，取束缚水饱和度 $S_{lr}=0.44$ ，拟合参数 $m=0.66$ ，得到适用于该岩心的相对渗透率随饱和度变化公式：

$$K_{rl} = \sqrt{\frac{(S_l - 0.44)}{(1 - 0.44)}} \left\{ 1 - \left[1 - \left(\frac{(S_l - 0.44)}{(1 - 0.44)} \right)^{1/0.66} \right]^{0.66} \right\}^2 \quad (3-3)$$

$$K_{rg} = \left[1 - \frac{(S_l - 0.44)}{(1 - 0.44 - S_{gr})} \right]^2 \left\{ 1 - \left[\frac{(S_l - 0.44)}{(1 - 0.44 - S_{gr})} \right]^2 \right\} \quad (3-4)$$

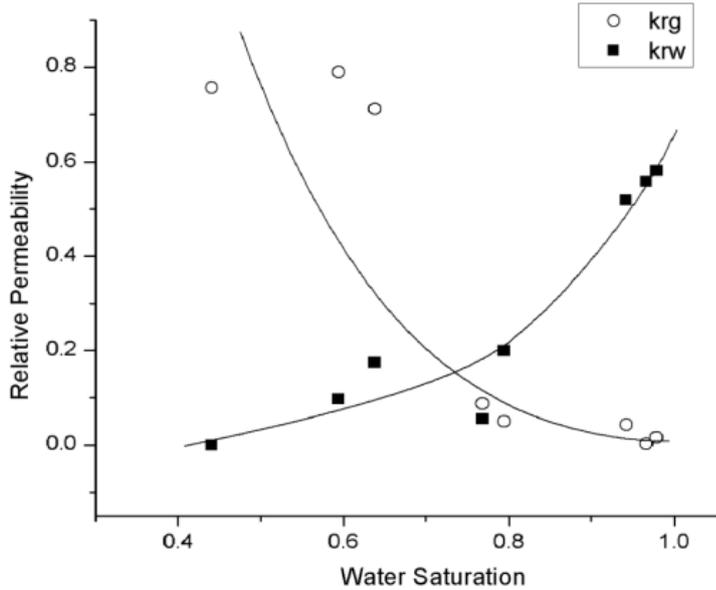


图3.2 相对渗透率随饱和度变化曲线

其中水相相对渗透率随饱和度变化曲线 ($K_{rl} \cdot S_w$) 为唯一的一条曲线，而二氧化碳相对渗透率随饱和度变化曲线 ($K_{rl} \cdot S_w$) 在驱水和吸水过程中用了两条不同的曲线。对于驱水过程，残余气饱和度几乎为零，在此取 $S_{gr}=0.0001$ ；对于吸水过程，实验测得残余气饱和度约为 0.04，而由于实验中用纯水代替盐水，考虑溶解带来的误差，并结合相关文献^[29]，取 $S_{gr}=0.05$ 。

由于实验中没有测量实验段毛细力曲线，故参考 Samuel C. M. Krevor^[29]和 Ji-Quan Shi^[48]等人的结果，选用 Van Genuchten-Mualem 模型，取 $S_{lr}=0.11$ ， $m=0.425$ ， $P_0=2000\text{Pa}$ ，即：

$$P_{cap} = -P_0 \left[\left(\frac{(S_l - S_{lr})}{(1 - S_{lr})} \right)^{-1/m} - 1 \right]^{1-m} = -2000 \left[\left(\frac{(S_l - 0.11)}{(1 - 0.11)} \right)^{-2.353} - 1 \right]^{1-0.575} \quad (3-5)$$

模拟的过程与作者在文献[47]中实验过程一致，模拟条件为 10MPa，25℃。初始条件为全场压力 10MPa，初始水相饱和度为 100%，二氧化碳和/或水从入口处处以恒流速注入。模拟的第一个工况为驱水过程，注入纯二氧化碳注入直至稳定，

建立起束缚水状态。在束缚水基础上，继而进行二氧化碳和水不同混合比例的 5 个连续工况，注入比例（体积比）分别为 $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}=49:1, 19:1, 3:1, 1:1, 1:3$ 。混合流体中水量不断增加，模拟吸水过程。

3.1.3 巴黎盆地砂岩数值模拟方法

本模拟的模拟对象是孔隙率为 16%，绝对渗透率为 114mD 的巴黎盆地砂岩岩心。本文第二章对岩心的超临界压力二氧化碳和水相对渗透率的实验测量结果如图 2.13 所示。用 Van Genuchten 修正模型拟合，取残余水饱和度 $S_{lr}=0.22$ ， $\lambda=0.625$ ， $\gamma=5.1$ 时得到适用于该岩心的相对渗透率曲线随饱和度变化公式：

$$K_{rl} = \sqrt{\frac{(S_l - 0.22)}{0.78}} \left[1 - \left(1 - \left[\frac{(S_l - 0.22)}{0.78} \right]^{1.6} \right)^{0.625} \right]^2 \quad (3-6)$$

$$K_{rg} = \left(1 - \frac{(S_l - 0.22)}{0.78} \right)^{5.1} \left(1 - \left[\frac{(S_l - 0.22)}{0.78} \right]^{1.6} \right)^{1.25} \quad (3-7)$$

本文第二章对岩心毛细压力的实验测量结果如图 2.9 所示。用 Van Genuchten 模型拟合，取残余水饱和度 $S_{lr}=0.22$ ， $P_0=-3.2$ kPa， $\lambda=0.655$ ，拟合得到适用于该岩心的相对渗透率曲线随饱和度变化公式：

$$P_c = -3200 \left[\left[\frac{(S_l - 0.22)}{0.78} \right]^{-1.527} - 1 \right]^{0.345} \quad (3-8)$$

模拟条件为 9MPa，25℃，分别模拟了毛细压力测量过程以及相对渗透率测量中的驱水和吸水过程。初始条件为全场压力 9MPa，初始水相饱和度为 100%，二氧化碳和/或水从入口处恒流速注入。

模拟工况、所用二氧化碳和水的注入流量及模拟的过程如表 3.1 所示。在模拟毛细压力实验的单相注入过程中，进行了潮湿二氧化碳以流量 1 ml/min（工况 1）和 12 ml/min（工况 2）注入实验段的模拟计算。在模拟相渗实验两相流动过程中，注入混合流体总体积流量为 2 ml/min。其中在驱水过程中，进行了二氧化碳注入体积比为 0.8（工况 3）和 0.99（工况 4）时两个实验点的模拟计算。在 7 吸水过程中，在驱水过程终点（工况 4）的基础上进行了吸水过程中二氧化碳体积比为 0.05 的注入过程（工况 5）的模拟计算。模拟中所用流量均与实验中实际注入岩心流量一致，其中两相流动中由于考虑二氧化碳溶解，采用表 2.5 中修正 1 所示流量。

表3.1 巴黎盆地砂岩数值模拟工况及条件

	CO ₂ 流量 ml/min	水流量 ml/min	模拟过程
工况 1	1	-	单相驱水
工况 2	12	-	单相驱水
工况 3	1.62	0.4	混合驱水 (0.8)
工况 4	1.98	0.02	混合驱水 (0.99)
工况 5	0.19	1.9	混合吸水 (0.05)

3.3 结果与讨论

3.3.1 Berea砂岩模拟结果与分析

通过 TOUGH2 数值模拟得到不同饱和度下实验段进出口压力差以及试验段中水或二氧化碳饱和度分布，并与实验结果进行对比。

图 3.3 给出了依据上述经验公式和实验数据模拟得到的实验段两端压差随二氧化碳饱和度变化曲线，及实验测量得到不同二氧化碳饱和度时的压差结果。两者符合较好，这说明了数值模拟中采用的通过实验结果拟合相对渗透率随饱和度变化曲线可以很好描述实验过程，并且 TOUGH2 软件对该曲线的执行效果良好。同时，通过数值模拟可以进一步补充完善实验中未测得的“盲点”。

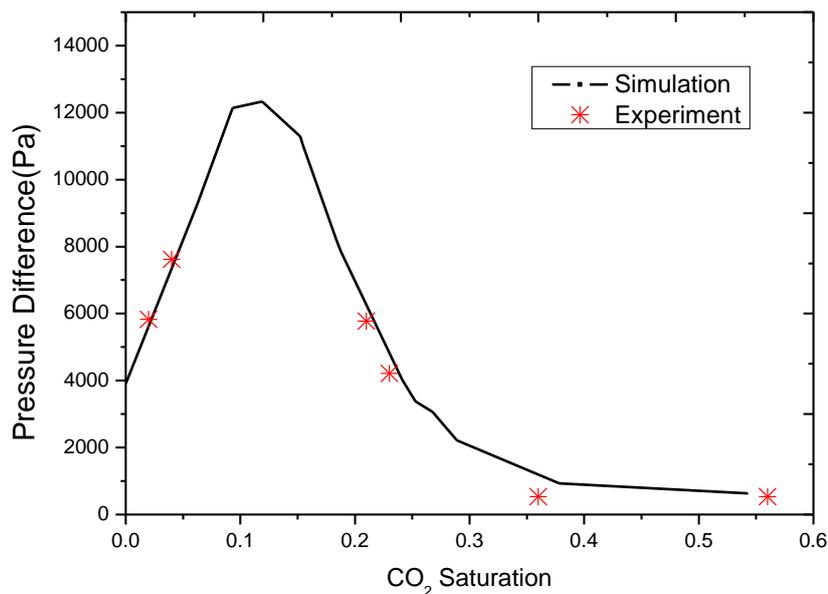


图3.3 数值模拟得到压差随二氧化碳饱和度变化曲线及实验结果对比 (Pa)

数值模拟得到的二氧化碳饱和度随流动方向分布如图 3.4 和图 3.5 所示。而实验中得到不同注入比例下的整场平均饱和度如表 3.2 所示。对比可以发现，在此条件下模拟得到的二氧化碳饱和度均小于实验测量得到结果。

表3.2 不同注入比例时实验段平均饱和度的实验结果

Drainage	CO ₂ :H ₂ O=49:1	CO ₂ :H ₂ O=19:1	CO ₂ :H ₂ O=3:1	CO ₂ :H ₂ O=1:1	CO ₂ :H ₂ O=1:3
0.56	0.36	0.23	0.21	0.06	0.02

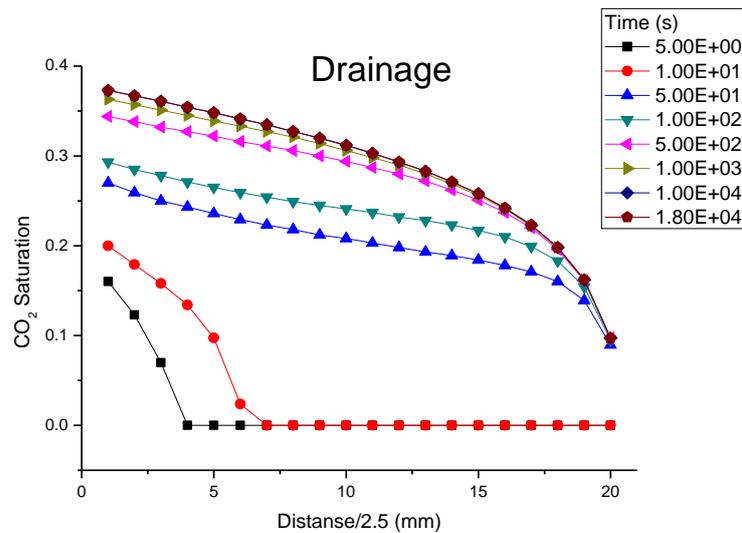


图3.4 驱水过程不同时间二氧化碳饱和度沿流动方向分布

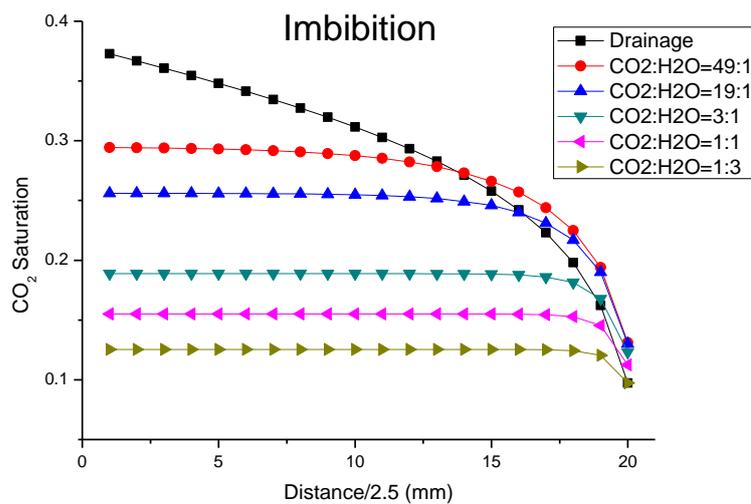


图3.5 吸水过程不同混合比例二氧化碳饱和度沿流动方向分布

由数值模拟补充完善实验结果，可以得到实验段两端压差随二氧化碳饱和度变化曲线。由图 3.3 可知，当二氧化碳饱和度在 0.1-0.15 之间时，流动压差最大。

在饱和度沿流动方向的分布图中，尤其在驱水过程中，出口处附近二氧化碳饱和度急剧下降。这是由于为了模拟恒定压力边界，在最后一个网格之后有一个压力恒为 10MPa，饱和度为 1，体积无穷大的虚拟网格。而正是由于这个网格的存在，最后几个网格受到毛细力的影响使二氧化碳饱和度偏低。模拟中的“末端效应”的影响可以通过在最后一个网格和虚拟网格间增加另一段性质和实验段相同的网格来减轻。

驱水过程达到稳态时，二氧化碳整场平均饱和度小于实验结果（约为 56%）。这一方面是由于的“末端效应”引起的。另一方面是由于在相渗曲线中的束缚水饱和度取为实验中整场平均数值，而由于毛细力作用产生的饱和度梯度会使模拟得到的整场饱和度偏小。

3.3.2 巴黎盆地砂岩模拟结果与分析

利用 TOUGH2 对 5 个工况进行模拟后，对实验段进出口压差以及二氧化碳饱和度进行了分析，并与实验结果比较。表 3.4 分别为实验段进出口压差的实验结果与模拟结果。可以看到二氧化碳单相注入时（工况 1 和工况 2），压差较小且相对误差较大，而在两相注入时相对误差较小。表 3.5 分别为二氧化碳饱和度的实验结果与模拟结果。模拟结果与实验结果的误差均在 10% 以内，且二氧化碳单相注入时入口饱和度模拟结果比整个岩心的平均结果好。

表 3.4 实验与模拟计算得到的进出口压差比较 (kPa)

	工况 1	工况 2	工况 3	工况 4	工况 5
实验结果	9.0	29.8	138.1	26.4	282.2
模拟结果	6.1	22.0	133.8	28.0	287.4
相对误差	32.1%	26.2%	3.1%	6.1%	1.8%

表 3.5 实验与模拟计算得到的二氧化碳饱和度比较

	工况 1 入口	工况 1 平均	工况 2 入口	工况 2 平均	工况 3	工况 4	工况 5
实验结果	67.8%	47.7%	74.1%	61.7%	39.0%	48.0%	32.0%
模拟结果	65.7%	52.4%	76.0%	65.6%	36.6%	47.6%	35.1%
相对误差	3.1%	9.8%	2.6%	6.3%	6.1%	0.8%	9.7%

图 3.6 为 5 个模拟工况下的二氧化碳饱和度沿流动方向分布图。可以发现由于毛细力作用“末端效应”仍然存在，但是由于出口网格较密，影响范围非常有限。在二氧化碳单相注入时（工况 1 和工况 2），由于二氧化碳饱和度较大，毛细力作用较为明显，因而在实验段沿流动方向有相对较大的二氧化碳饱和度梯度。此外，单相注入时二氧化碳饱和度均大于混合注入时二氧化碳饱和度。即使工况 4 混合注入时二氧化碳流量（1.98 ml/min）大于工况 1 中单相注入流量（1 ml/min），工况 4 的饱和度仍小于工况 1。

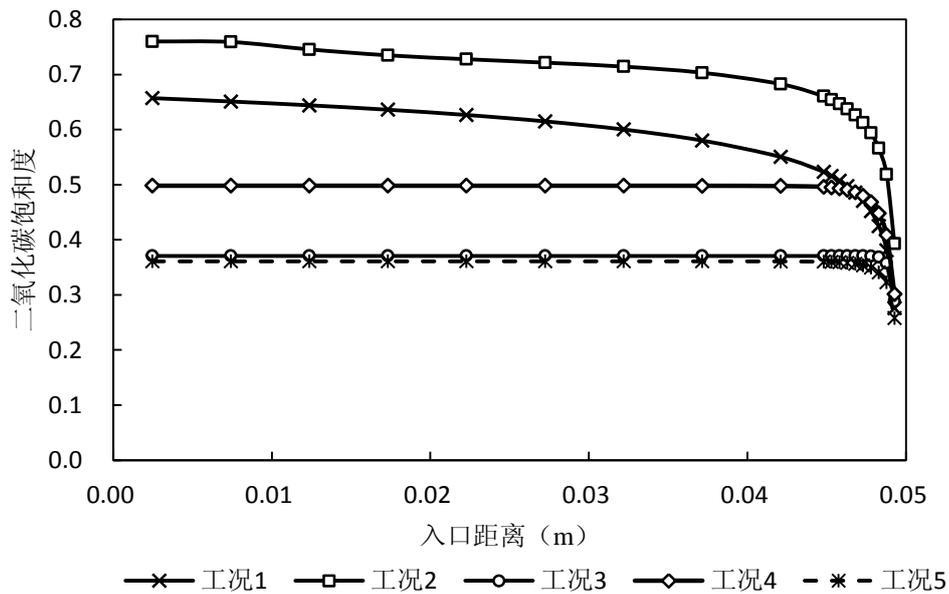


图3.6 各个工况二氧化碳饱和度沿流动方向分布

3.4 各参数影响分析

为了分析并修正上述模拟结果与实验的偏差，本文以 Berea 砂岩实验为基础，对末端效应、毛细压力、渗透率、束缚水饱和度及残余气体饱和度等参数进行了敏感性分析。

3.4.1 “末端效应”影响分析

在模拟实验段的最后一层之后再加一个“缓冲段”可以有效地减少“末端效应”所带来的影响。这与实验中润湿相的毛细末端效应很类似，可以通过加长实验段来避免。但是，这个“缓冲段”必须建立在不影响压力出口边界条件的基础上，故在此项分析中，检验出口压力，尤其是出口毛细压力也是一项重要的内容。本文设计了两个不同长度的“缓冲段”，长度分别为 5mm 和 50mm（实验段长

50mm)。表 3.6 为“缓冲段”对模拟结果出口压力的影响，其变化的最大值为 13kPa，而在实验条件下，不同工况的压力差值约为 20kPa。可见“缓冲段”所带来的误差在实验误差的范围内，故此方法不会对整个模拟造成不良影响。

图 3.7 和图 3.8 表示了二氧化碳饱和度分布的结果分别。由图可以发现模型“末端效应”的影响对于驱水过程比较显著，增加了较长的“缓冲段”后，可以明显地增加出口处的饱和度，使整场饱和度分布较为均匀。而其对吸水过程影响较小，尤其是曲线前端，即其对入口处的饱和度几乎没有影响。

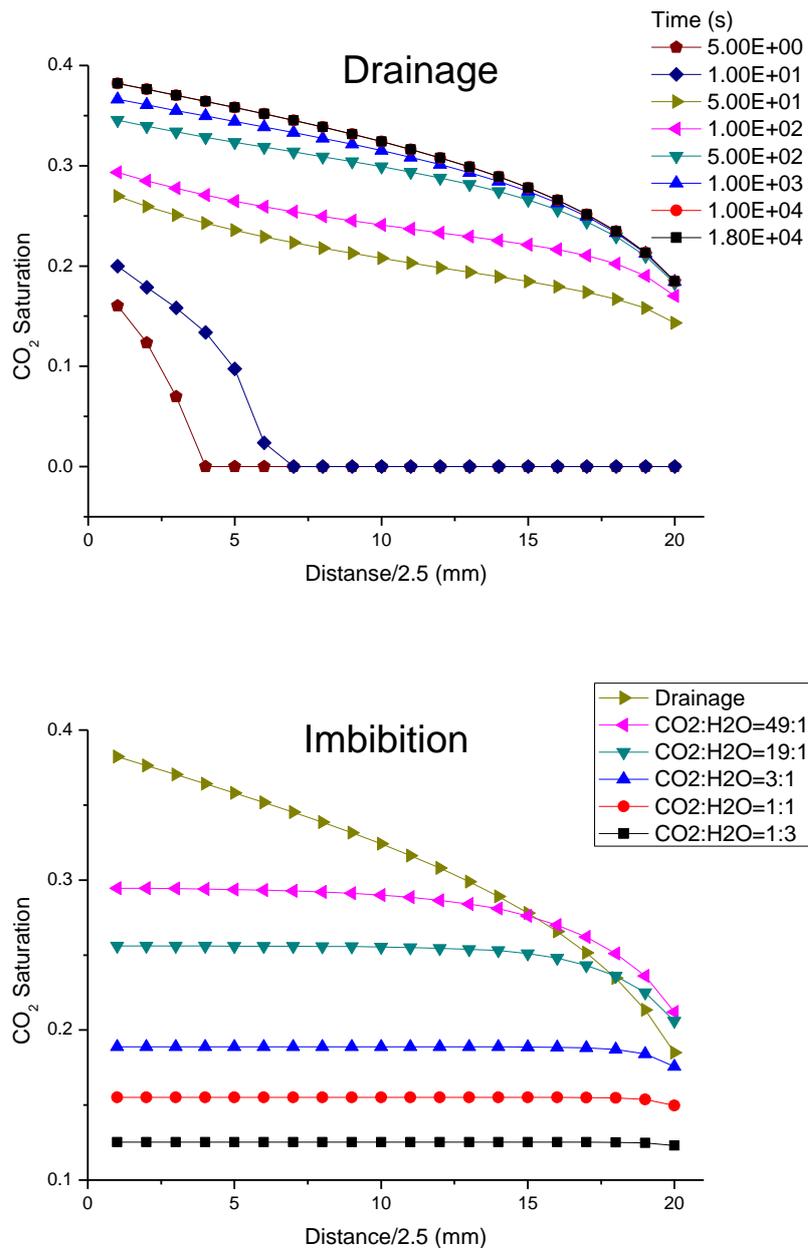


图3.7 “缓冲段”长度为5mm时驱水（上）和吸水（下）过程中二氧化碳饱和度沿流动方向分布

表3.6 增加“缓冲段”后，模拟结果出口压力的变化 (Pa)

	Drainage	49-1	19-1	3-1	1-1	1-3
5mm	-1.8	80.9	199	782	1250	1480
50mm	-34.3	1490	2860	7960	11600	13100

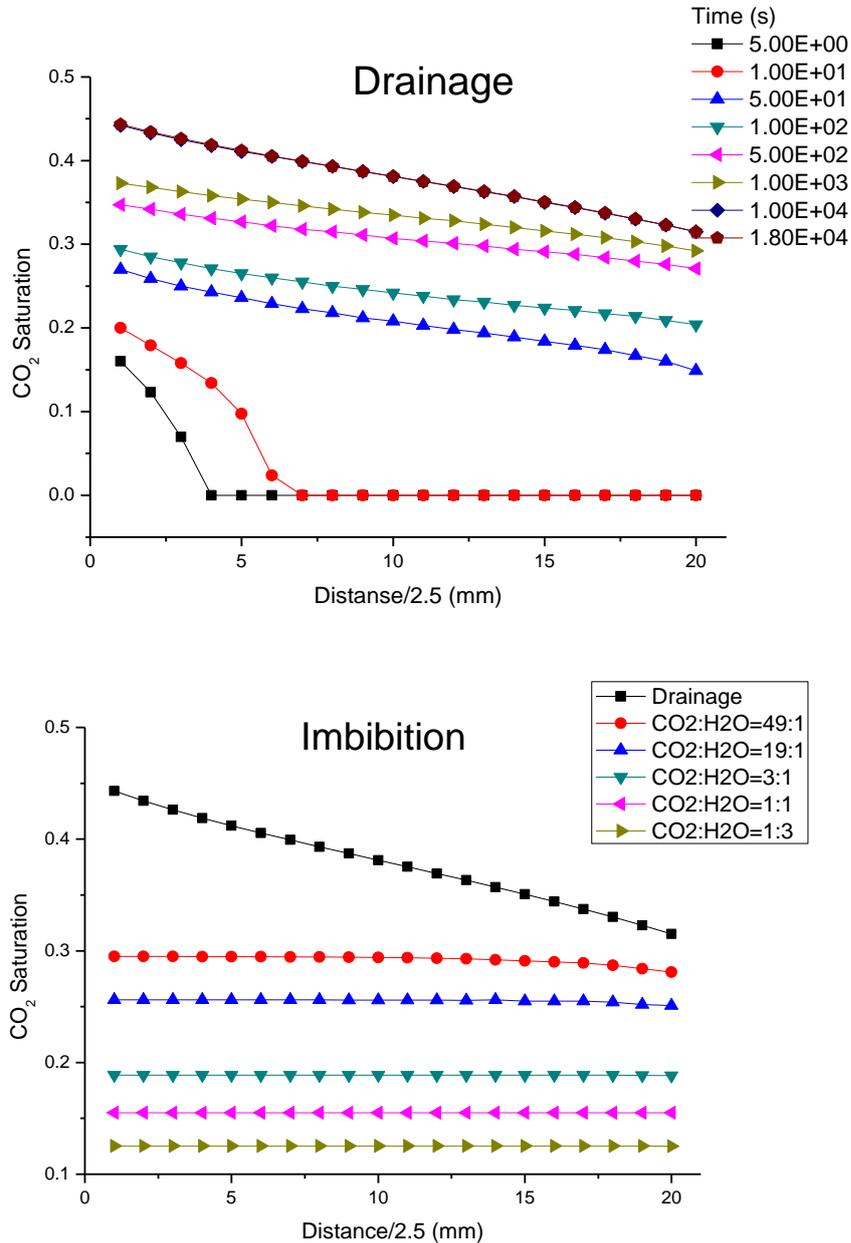


图3.8 “缓冲段”长度为50mm时驱水（上）和吸水（下）过程二氧化碳饱和度沿流动方向分布

3.4.2 毛细压力影响分析

在毛细压力的计算中，本文采用 VGM 模型： $P_{cap} = -P_0[(S^*)^{-1/m} - 1]^{1-m}$ ， $S^* = (S_l - S_{lr}) / (1 - S_{lr})$ 。其中 P_0 的取值对毛细力曲线的影响非常显著，本文为析器敏感性模拟了 $P_0=200$ 和 $P_0=20000$ 两个工况。图 3.9 为 P_0 取不同值时毛细力曲线的变化。其中红色和黑色两条实线为 Samuel C. M. Krevor^[29] 和 Ji-Quan Shi^[48] 采用的数据。而其余三条数据为在本模拟中， P_0 分别为 2000（基准值），200 和 20000 时的毛细力曲线。当 $P_0=200$ 时，毛细力很小，粘性力为流动的主要驱动方式； $P_0=20000$ 时，毛细力占据主导地位，其成为流动的主要驱动方式。

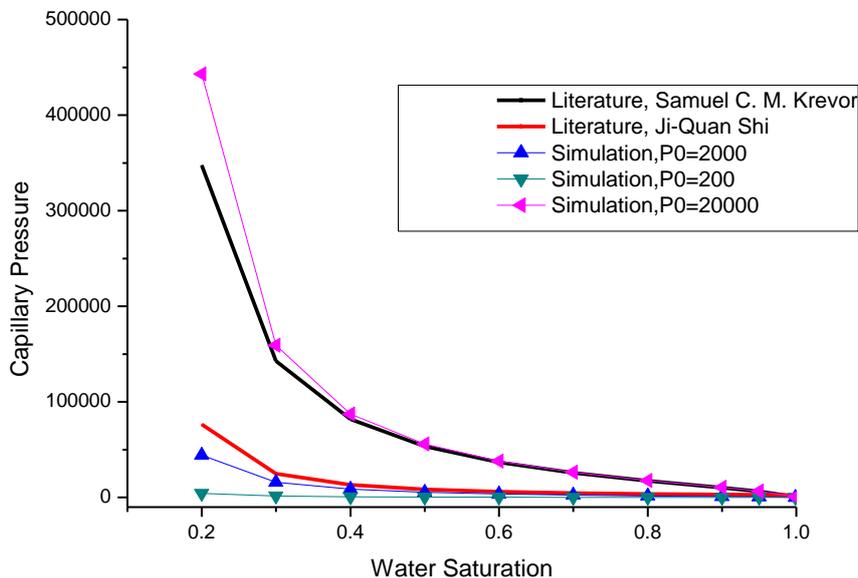


图3.9 不同毛细压力曲线

图 3.10 和图 3.11 分别为 $P_0=200$ 和 $P_0=20000$ 时二氧化碳饱和度的分布情况。当 P_0 很小时，很小的毛细压差难以使二氧化碳在实验段中迅速分布均匀，会在入口处出现二氧化碳“干燥”了实验段的现象，同时二氧化碳饱和度相对较大。而当 P_0 很大，毛细力主导流动时，由于毛细压差的驱动会使二氧化碳很快在实验段中连续、均匀地分布，二氧化碳饱和度变化梯度非常光滑，也不会出现局部干燥现象，同时二氧化碳饱和度相对较小。

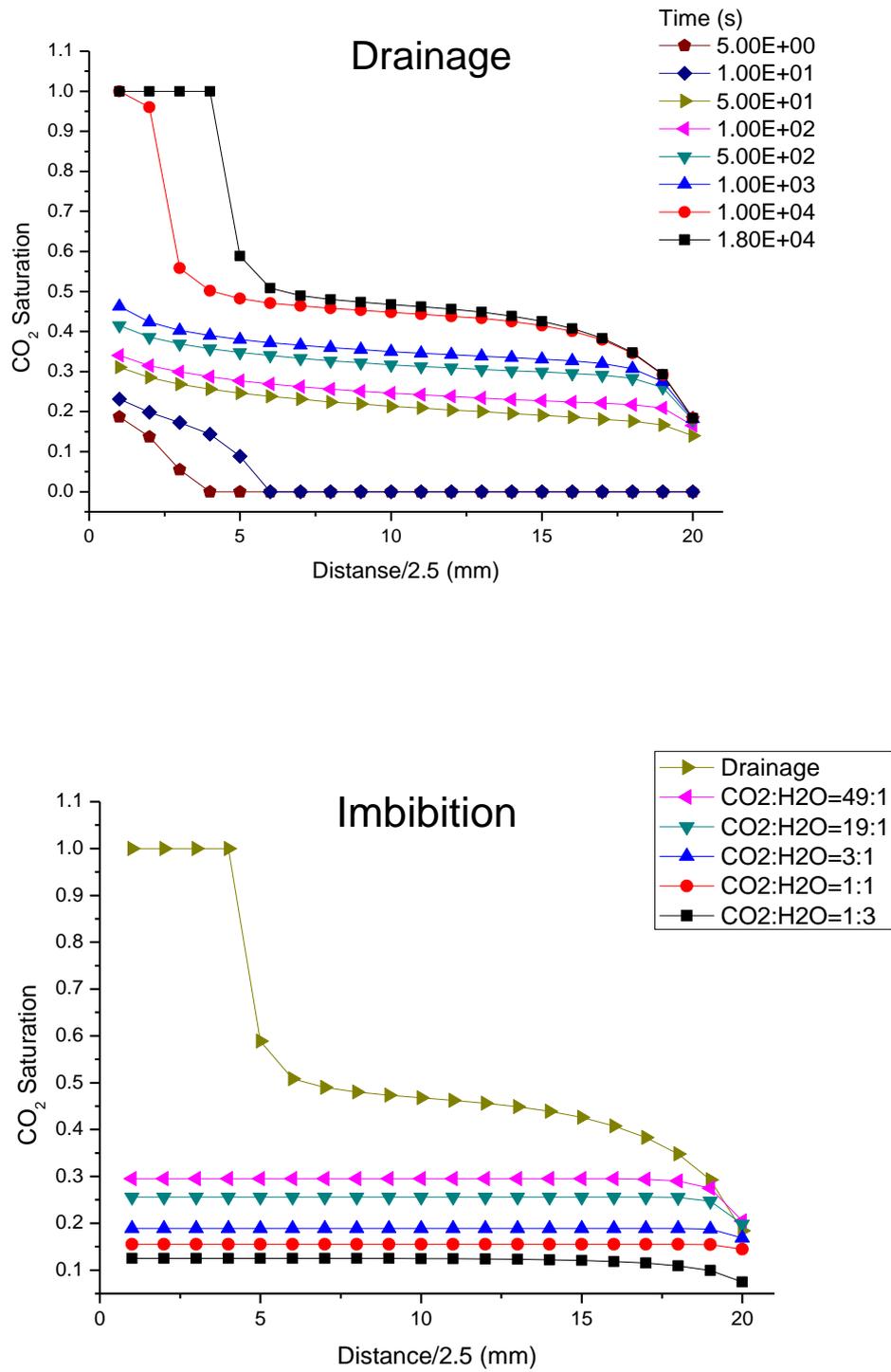


图3.10 $P_o=200$ 时二氧化碳饱和度沿流动方向分布

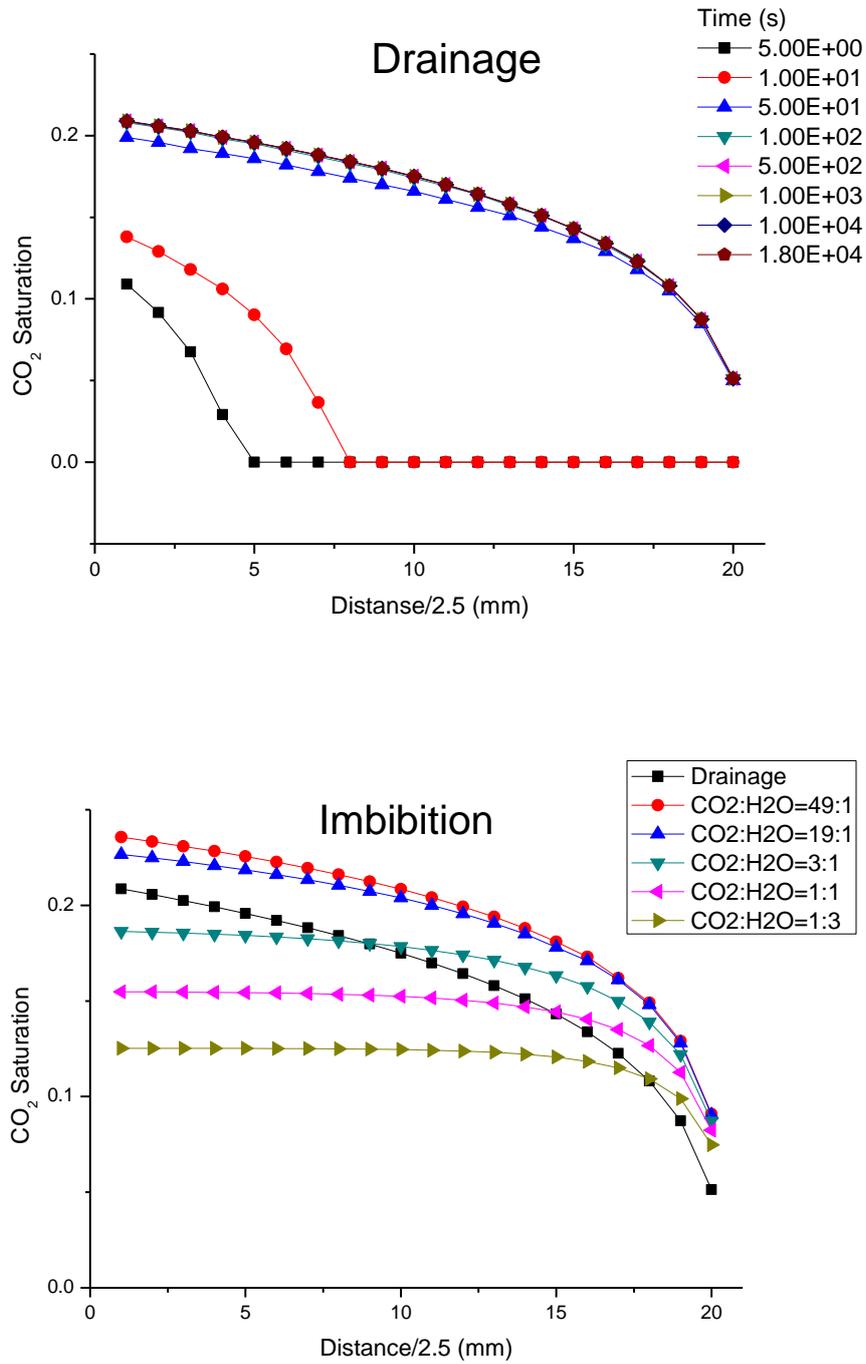


图3.11 $P_o=20000$ 时二氧化碳饱和度沿流动方向分布

3.4.3 束缚水饱和度 S_{ir} 影响分析

实验中测得的整场平均束缚水饱和度为 0.44，而由于二氧化碳饱和度沿流动方向不断减少，故真实的束缚水饱和度应小于该值。本文分别模拟了 $S_{ir}=0.15$ 的工况，仅改变水相相对渗透率随饱和度变化曲线。图 3.11 为 $S_{ir}=0.15$ 时二氧化碳饱和度的分布情况。可以发现， S_{ir} 越小，稳态时二氧化碳饱和度越大。这是由于 S_{ir} 本身就是表征实验段可以束缚水相的能力， S_{ir} 越小，束缚水相的能力越弱。

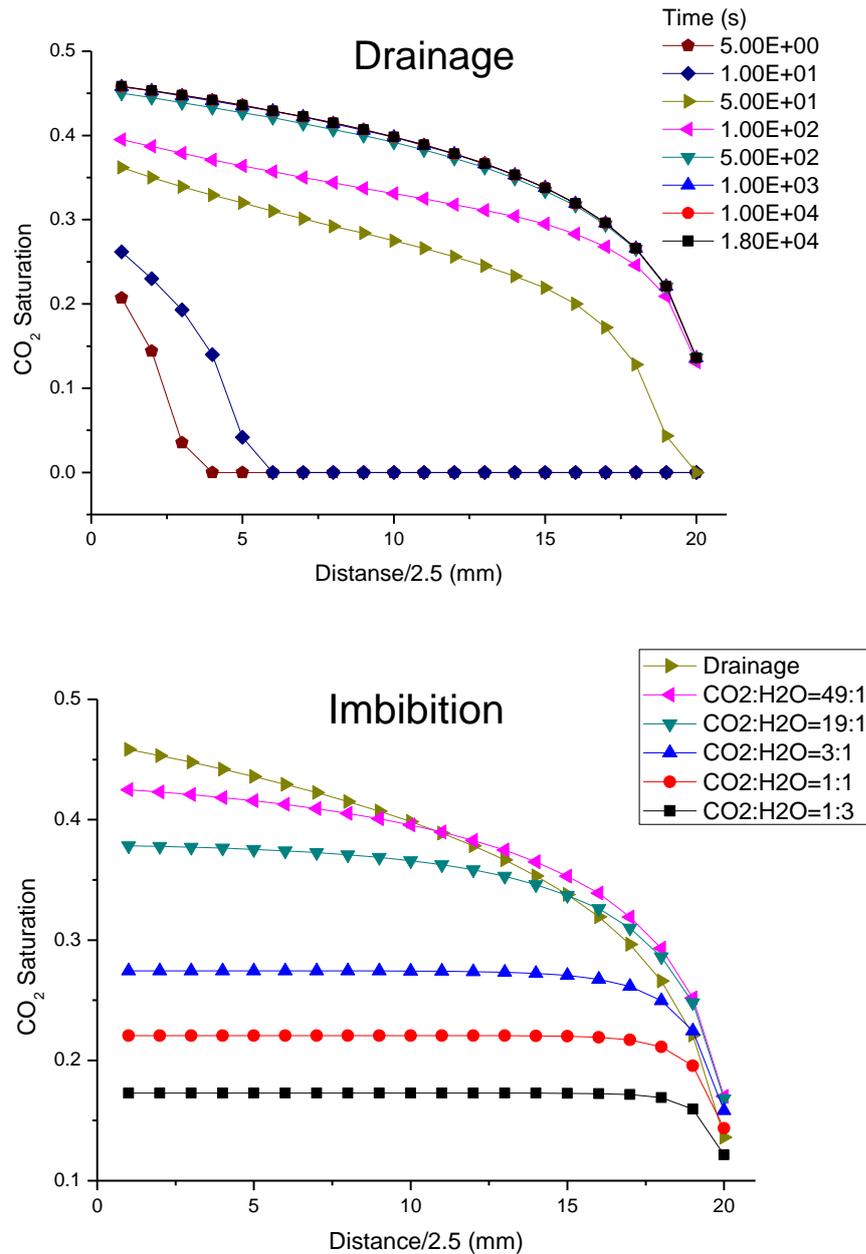


图3.11 $S_{ir}=0.15$ 时二氧化碳饱和度沿流动方向分布

3.4.4 残余气体饱和度 S_{gr} 影响分析

残余气体饱和度 S_{gr} 的变化只对吸水过程产生影响，而在驱水过程中 S_{gr} 是一个趋近于零的值。为分析其对吸水过程的影响，本文模拟了 $S_{gr}=0.15$ 的工况，并与基准工况中 $S_{gr}=0.05$ 的结果进行比较，如图 3.12 所示。

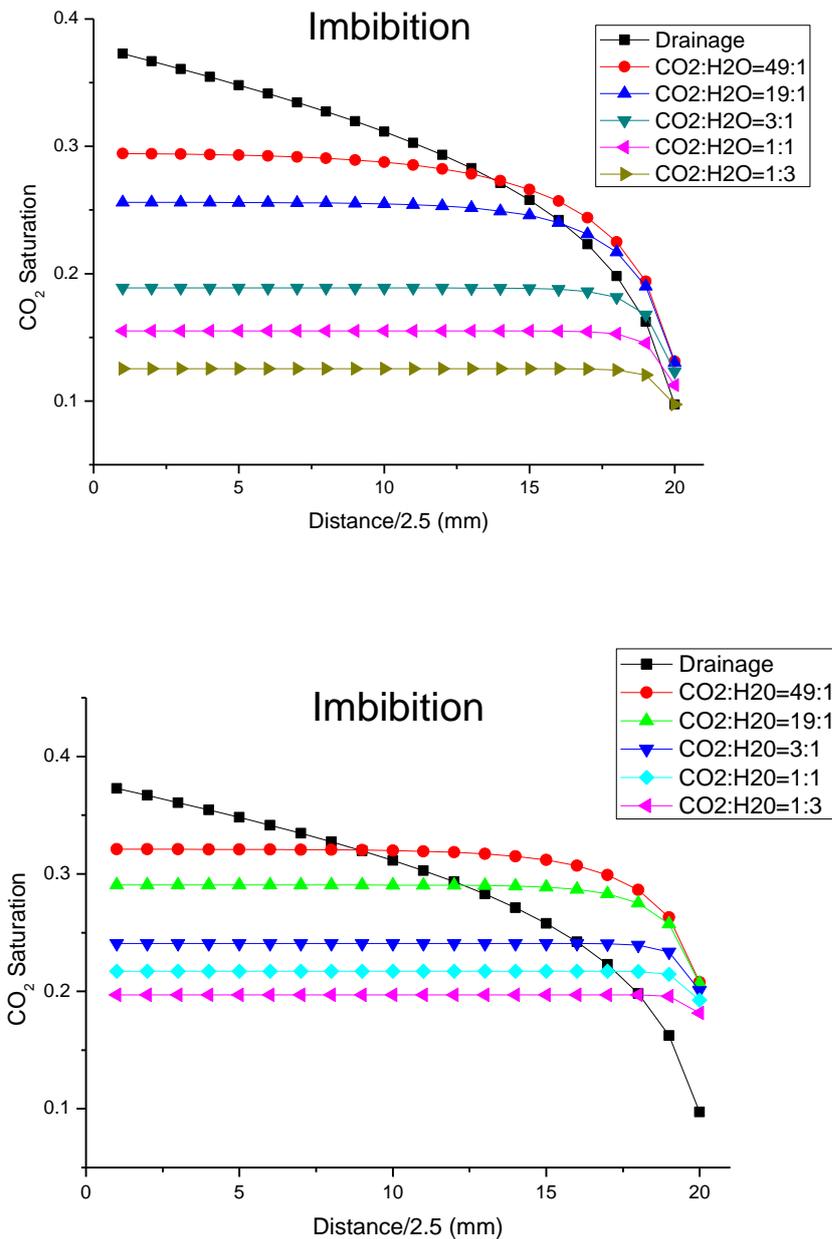


图3.12 $S_{gr}=0.15$ (上) 和 $S_{gr}=0.05$ (下) 二氧化碳饱和度沿流动方向分布

可以发现 S_{gr} 较大时，吸水过程中二氧化碳饱和度增加，尤其是在吸水过程末期，即混合流体中含水较多的情况下，二氧化碳饱和度增加更为显著。故 S_{gr} 增大，会使吸水过程饱和度的变化范围变窄。

3.5 本章小结

本章利用 TOUGH2 对超临界二氧化碳和水在岩心中的驱替过程和运移规律进行了模拟研究。本文采用一维模型，在 Berea 砂岩和巴黎盆地砂岩实验的基础上，分别利用 VGM 公式拟合相对渗透率、毛细压力等实验数据，并得到相渗曲线、毛细压力曲线等模拟必要的参数。通过数值模拟得到实验段进出口压差、二氧化碳饱和度沿流动方向分布等结果，并与实验结果进行比较。本文根据模拟与实验结果对比，对末端效应、毛细压力、渗透率、束缚水饱和度及残余气体饱和度等参数对模拟结果的影响进行分析。得到这些参数影响实验段中二氧化碳饱和度分布规律。得到以下结论：

(1) 由数值模拟补充完善实验结果，得到 Berea 砂岩实验段两端压差随二氧化碳饱和度变化曲线。当二氧化碳饱和度在 0.1-0.15 之间时，流动压差最大。

(2) 在模拟实验段的最后一层之后再加一个“缓冲段”可以有效地减少“末端效应”对压差和二氧化碳饱和度所带来的影响。对本例来说，50mm 的缓冲段并不会影响模拟可靠性。

(3) 毛细压力越小，二氧化碳在实验段中分布越不连续，会在入口处出现二氧化碳“干燥”了实验段的现象；同时二氧化碳饱和度越大。

(4) S_{lr} 增加，稳态时二氧化碳饱和度减小。

(5) 残余气体饱和度 S_{gr} 较大时，吸水过程中二氧化碳饱和度增加，尤其是在吸水过程末期，二氧化碳饱和度增加更为显著，从而使吸水过程饱和度的变化范围变窄。

第4章 地层压力变化对渗透性能的影响

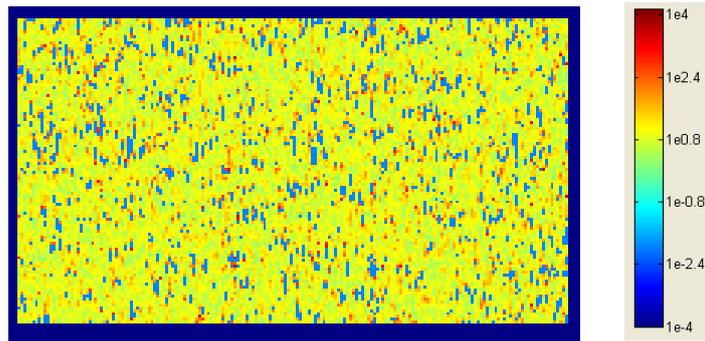
4.1 本章引论

在二氧化碳注入过程中，地层中的压力会因为多种原因产生压力的下降或增加的现象。除了裂缝，断层等地层不确定因素，地层固有的压力梯度或者封井停注等原因也会造成压力下降。当在某压力下二氧化碳充分溶解于地层水中后，若该流体遇到压力下降的情况，由于二氧化碳在水中饱和度降低，其将从地层水中析出。由于析出的二氧化碳可能会占据孔隙，堵塞喉道，或者与水竞争进行两相流动，从而会使水相渗透率减小。

下面以停注及再注入为例，简单阐述停注以及再注入过程对地层压力的影响。在注入过程中，地层压力上升，尤其是注入井周围压力将明显变化。同时，由于二氧化碳溶解，其迁移路径及其周围的很多地层水将溶解饱和二氧化碳。而在封井停注后，由于二氧化碳的迁移和扩散，地层压力下降。在相同地层温度下，由于压力下降，二氧化碳在盐水中的溶解度下降，从而导致其在不同的封存条件下以气、液或超临界态析出。此时，由于二氧化碳的存在，将使水相的渗透率降低。在此基础上，如果重新开始注井，地层压力将会再次升高，此时，在地层流体将很快达到新的平衡，残留的二氧化碳仍将继续影响地层的水相渗透率。由于部分析出的二氧化碳再次溶解以及升压后密度增加而使其占有体积减小等原因，其对水相渗透率的影响将比升压前小。而若重复停注降压再注入升压的过程若干次，不断积累的二氧化碳又会对地层渗透率产生多大的影响。

4.2 实验系统

本文通过三个不同的实验观察二氧化碳降压析出后对水相渗透率影响。实验段为 Berea 砂岩，孔隙率为 22.2%，绝对渗透率为 690mD。岩心长 50.03mm，直径 24.58mm。图 4.1 为该岩心的核磁共振 T_2 分布图。其中蓝色代表岩石或是极小的孔隙 (T_2 值较小)，而红色代表相对较大的孔隙 (T_2 值较大)

图4.1 Berea砂岩核磁 T_2 分布图

如图 4.2 所示，实验系统与第 2 章类似，但没有二氧化碳注入部分。在本章的三个实验中，气液平衡釜的初始压力均为 6.3MPa，温度为室温（约为 25℃），其中实验一会根据实验需要在其他压力下建立平衡。

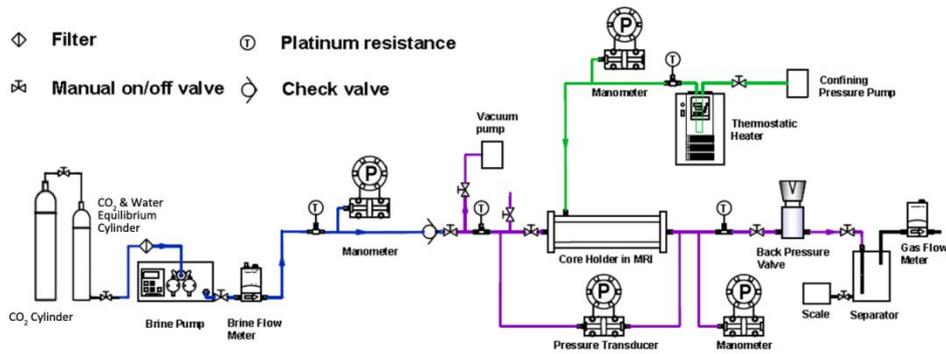


图4.2 降压析出二氧化碳实验系统图

实验一模拟停注后地层压力从 6.3MPa 下分别降至 5MPa、4MPa、3MPa、2MPa 及 1MPa 时的水相渗透率变化情况。如图 4.3 所示，实验开始时岩心孔隙压力为初始压力 6.3MPa，并充满了该压力下 25℃时饱和二氧化碳的水。在关闭入口阀门后，通过调整背压阀，将系统压力降至 5MPa。当出口无流体流出时，认为降压过程完成，二氧化碳在该压降下析出完全。与此同时，将气液平衡罐的压力同样降至 5MPa，使溶液的二氧化碳浓度为 25℃时 5MPa 下的饱和度。然后用该饱和溶液在 5MPa 下注入降压后的岩心进行水相渗透率测量。完成测量后用去离子水注入岩心约 12 个小时以清洗二氧化碳。在核磁信号值恢复到初始饱水值，并且压差恢复到岩心的水测绝对渗透率后，进行下一次实验。注入 6.3MPa 下饱和的二氧化碳水溶液，重复以上过程，并分别降压至 4MPa，3MPa，2MPa 及 1MPa，观察该过程中水相渗透率变化。

实验二模拟停注后地层压力从 6.3MPa 下分别降至 5MPa、4MPa、3MPa、2MPa 及 1MPa 后，再次开井注入二氧化碳时的情况。此时地层压力会重新升高，析出的二氧化碳并不能完全重新溶解，仍会对水相渗透率有一定影响。但是跟实验一相比，一方面由于二氧化碳会有部分溶解，另一方面由于压力升高，析出的二氧化碳体积将会缩小，从而使其对渗透率的影响减小。如图 4.4 所示，与实验一类似，实验开始时岩心孔隙压力为初始压力 6.3MPa，并充满了该压力下 25℃ 时饱和二氧化碳的水。在关闭入口阀门后，将系统压力降至 5MPa。当出口无流体流出时，认为降压过程完成。然后将系统升压回 6.3MPa，用饱和二氧化碳的溶液进行水相渗透率测量。完成测量后用去离子水注入岩心约 12 个小时以清洗二氧化碳。在核磁信号值恢复到初始饱水值，并且压差恢复到岩心的水测绝对渗透率后，进行下一次实验。注入 6.3MPa 下饱和的二氧化碳水溶液，重复以上过程，并分别降压至 4MPa，3MPa，2MPa 及 1MPa，观察该过程中水相渗透率变化。

实验三模拟地层压力由于停注井等原因反复在 6.3MPa 和 5MPa 间波动的情况。刚开始时地层压力为 6.3MPa，而每次降压后都会有二氧化碳析出，重新注入后地层升压，但析出的二氧化碳还未来得及完全溶解，孔隙中的欠饱和溶液将被饱和二氧化碳替代。由此二氧化碳的析出量将在反复降压过程中累积增加，从而对渗透率的影响加大。如图 4.5 所示，岩心初始状态与实验一类似，岩心孔隙压力为初始压力 6.3MPa，并充满了该压力下 25℃ 时饱和二氧化碳的水。用于实验一相同的方法将系统压力降至 5MPa，然后将系统升压回 6.3MPa，用饱和二氧化碳的水溶液进行水相渗透率测量。完成测量后再次将系统降压至 5MPa，待二氧化碳析出后升压回 6.3MPa 进行测量。如此反复 5 次，观察该过程中水相渗透率变化。表 4.1 罗列了三个实验的初始压力、降压析出压力和渗透率测量压力以及实验中的各个测量点是否独立。

表 4.1 降压析出二氧化碳实验的压力参数

	初始压力 MPa	降压压力 MPa	测量压力 MPa	各次降压操作
实验一	6.3	5, 4, 3, 2, 1	5, 4, 3, 2, 1	独立
实验二	6.3	5, 4, 3, 2, 1	6.3	独立
实验三	6.3	5	6.3	连续

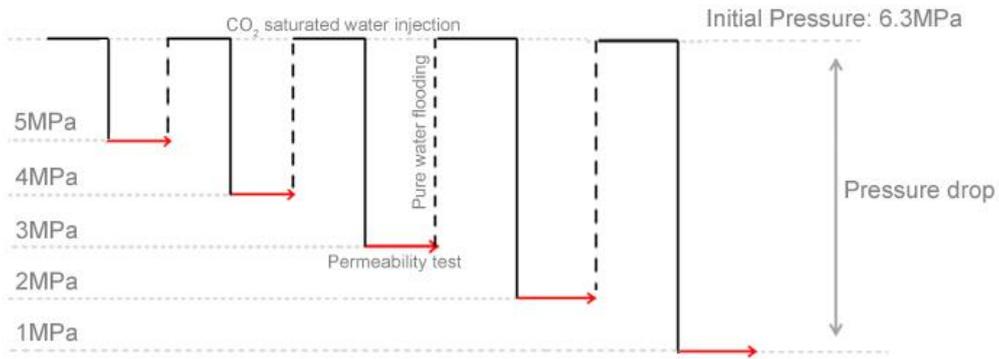


图4.3 实验一压力变化示意图

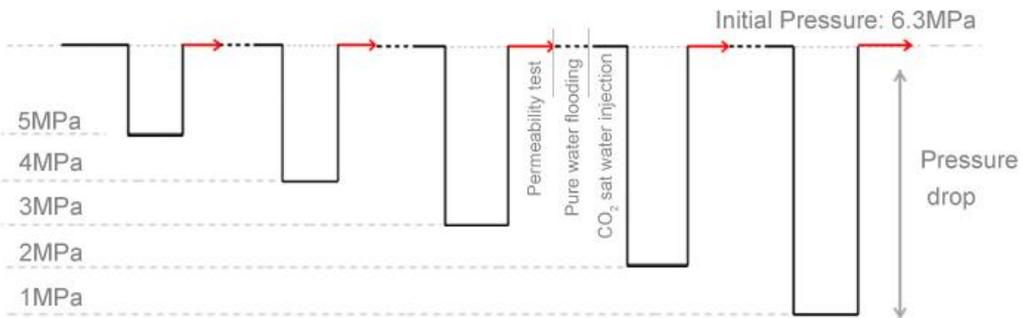


图4.4 实验二压力变化示意图

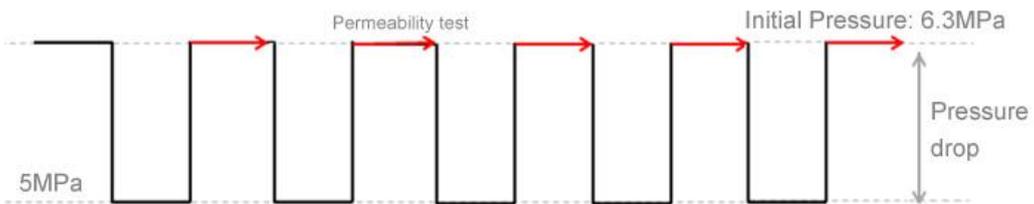


图4.5 实验三压力变化示意图

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 压降对二氧化碳饱析出及分布的影响

由于降压过程会使二氧化碳析出，从而使岩心的水相饱和度以及渗透率下降。图 4.6 实验中从 6.3MPa 分别降压 1.3MPa（降至 5MPa），2.3MPa（降至 4MPa），3.3MPa（降至 3MPa）和 4.3MPa（降至 2MPa）时的 T_2 图谱。 T_2 图谱为横向弛豫

时间的反演谱，大孔隙中水的弛豫时间比小孔隙中的长。因此 T_2 图谱可以表征岩心中不同大小的孔隙、水量分布，饱水时的 T_2 谱表征大小孔隙分布，而将未饱和的 T_2 图谱与其比较便可分析出水量分布。 T_2 值越大代表相应的孔隙越大，而某一 T_2 值处的信号越强代表该大小的孔隙中的水越多。从图中可以发现在降压过程中，析出的二氧化碳主要驱替较大孔隙中的水。压降为 1.3MPa 时，岩心中主要损失弛豫时间在 100-1000ms 的水，即大孔中的水。随着压降增高，析出的二氧化碳也相应增多，较小孔隙中的水也慢慢被驱替。饱水图谱中两峰之间存在“截止时间”，一般认为该位置左边的水为不可动水，也称为束缚水。从实验结果可以发现，虽然实验过程是从岩心内部析出二氧化碳，而不是一般的两相注入驱替过程，但二氧化碳也未能驱替岩心中的束缚水。图 4.7 为压降分别为 1.3MPa 和 4.3MPa 时核磁成像，图中蓝色代表二氧化碳分布，红色代表水分布。由图可以直观地看到当压降为 1.3MPa 时，只有少量二氧化碳析出；而当压降增至 4.3MPa 时，岩心中有大量二氧化碳析出，二氧化碳饱和度显著增加。同时，在实验二氧化碳析出过程中并没有观察到明显的浮升力影响，也没有观察到“末端效应”现象。

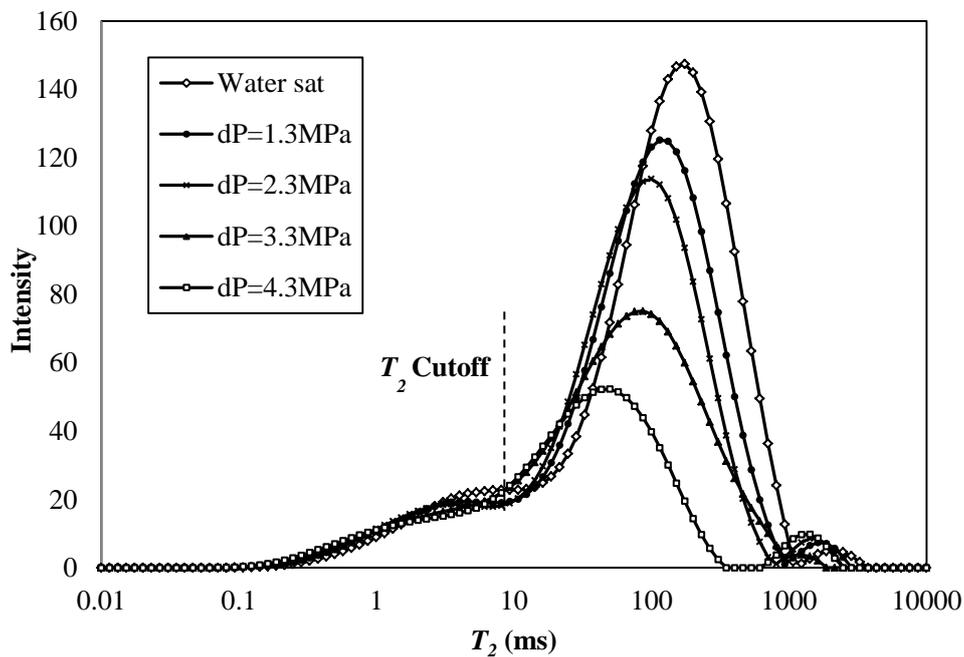


图4.6 降压过程中核磁 T_2 图谱变化

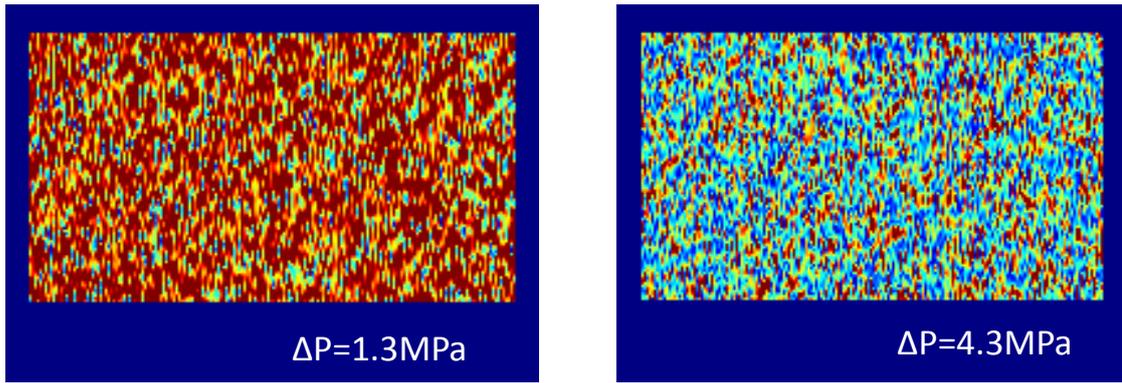


图4.7 实验中压降分别为1.3MPa和4.3MPa时的二氧化碳分布

图 4.8 为在实验一在不同压降下析出二氧化碳的理论饱和度和实验测量饱和度。理论饱和度 $S_{\text{理论}}$ 即假设在当前压力 P_i 下，岩心孔隙中所有的溶液可以析出的二氧化碳体积与岩心孔隙体积的比值。用 X 表示二氧化碳在水中的质量溶解度， ρ 表示溶液和二氧化碳密度，则有：

$$S_{\text{理论}} = \frac{\rho_l (X_{CO_2, 6.3MPa, 25^\circ C} - X_{CO_2, P_i, 25^\circ C})}{\rho_{CO_2, P_i, 25^\circ C}} \quad (4-1)$$

同时实验中在注入水测渗透率的前后分别测量了岩心中二氧化碳饱和度。从图中可以看到当压降为 0.3MPa 和 1.3MPa 时，理论值和两个测量值几乎一样。其中第一个点的理论值略低于测量值可能是由于实验中温度波动导致二氧化碳析出引起的。而在压降 2.3MPa 之后，理论值明显大于测量值，甚至会大于 1。这是由于在二氧化碳析出后由于需要与水竞争抢占孔隙，部分二氧化碳在析出的过程中已经被挤出岩心。同时可以发现，前 4 个实验点水的注入过程对二氧化碳含量几乎没有影响，而当压降达到 4.3MPa 时，由于大量二氧化碳析出，在注入水后二氧化碳饱和度降低，可能说明在注入过程中有部分析出的二氧化碳被排出岩心。

图 4.9 为实验二在不同压降下析出二氧化碳的理论饱和度和实验测量饱和度。与实验一相比增加了对注入时剩余二氧化碳饱和度的理论计算。这主要是对注入前二氧化碳饱和度进行升压后密度的修正。

图 4.10 为实验三反复降压后的实验结果。注入前 (5MPa) 每一次二氧化碳饱和度的理论值为前一次二氧化碳饱和度再加上岩心中剩余水的二氧化碳析出能力，即：

$$S_{i+1, \text{理论}} = S_{i, \text{理论}} + \frac{\rho_l (X_{CO_2, 6.3MPa, 25^\circ C} - X_{CO_2, 5MPa, 25^\circ C}) (1 - \frac{\rho_{CO_2, 5MPa, 25^\circ C}}{\rho_{CO_2, 6.3MPa, 25^\circ C}} S_{i, \text{理论}})}{\rho_{CO_2, 5MPa, 25^\circ C}} \quad (4-2)$$

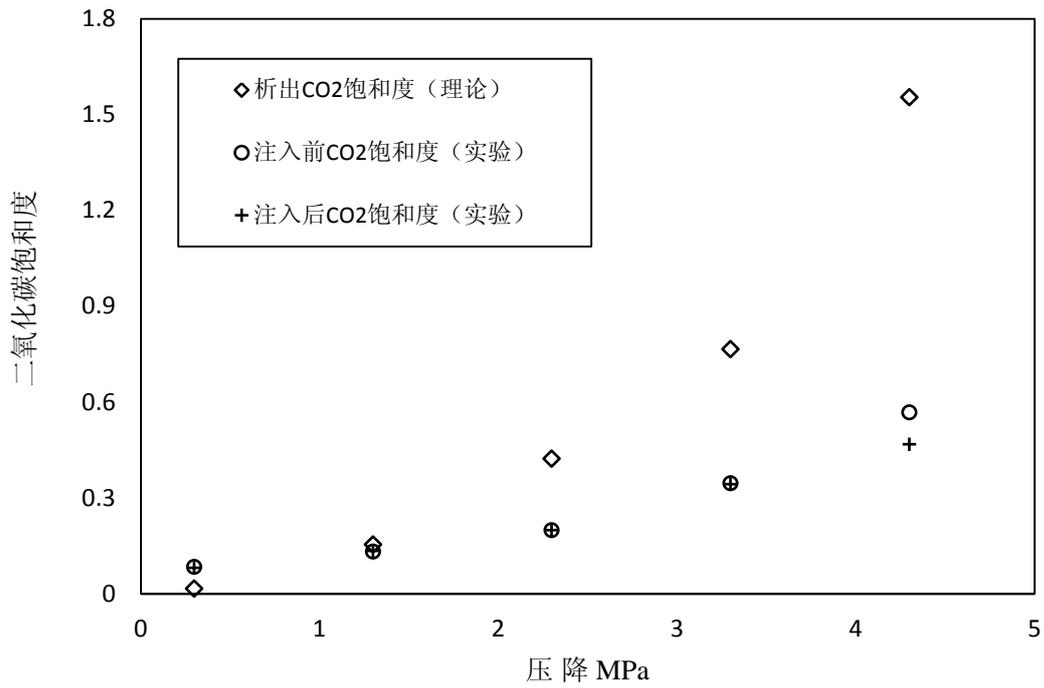


图4.8 实验一析出二氧化碳的理论饱和度和实验测量饱和度随压降变化

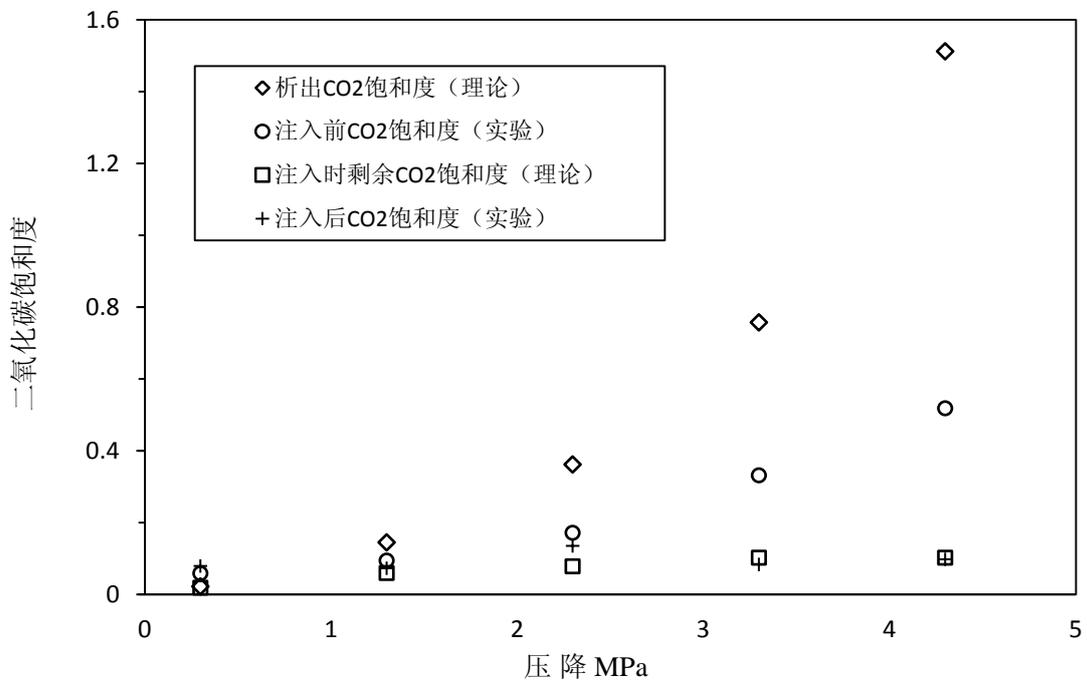


图4.9 实验二析出二氧化碳的理论饱和度和实验测量饱和度随压降变化

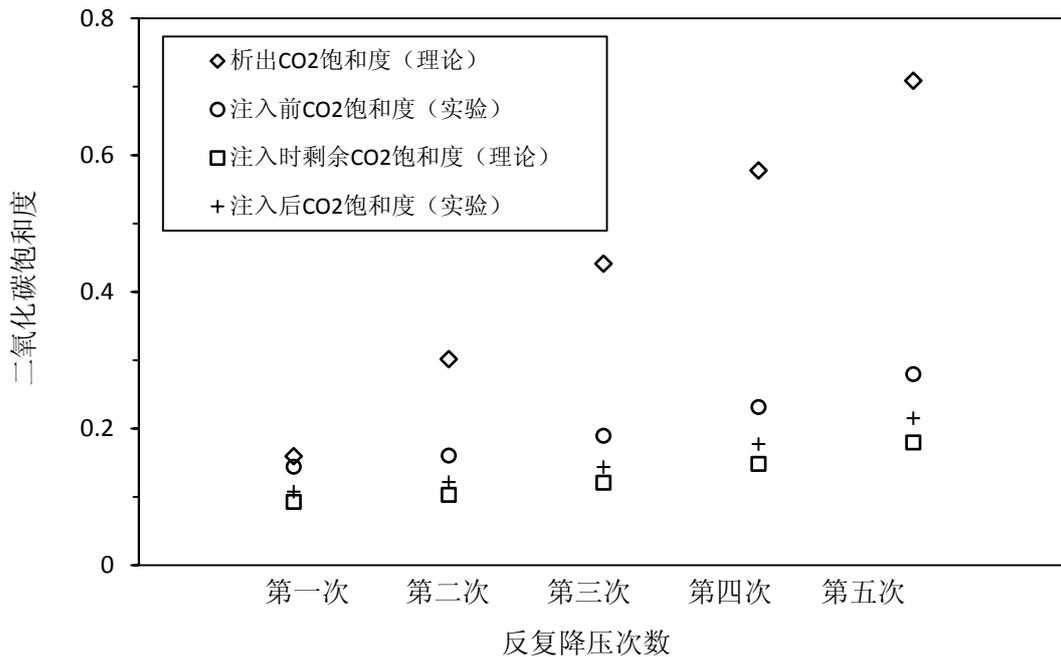


图4.10 实验三析出二氧化碳的理论饱和度和实验测量饱和度随压降变化

4.3.2 水相饱和度与表观渗透率的关系

由于岩心中二氧化碳的存在，水测渗透率会有所下降，并且下降的程度与水饱和度有关。图 4.11 为三组实验中在各自测量压力下渗透率随饱和度的变化，其中右上角的圈为岩心饱和水时测得的绝对渗透率。可以发现，虽然三组实验的降压方法以及测量压力各不相同，但是渗透率的下降与饱和度的关系仍然比较一致。

本文对这种渗透率的下降作了两种可能的解释，并在图 4.12 中进行比较。第一种是可以认为二氧化碳的存在对水来说相当于固体，也就是说水相饱和度的下降可以理解成岩心孔隙率的下降。*Kozeny-Carman*^[49]模型描述了孔隙率和渗透率的关系，具体表达为：

$$K = a \frac{\phi^n}{(1-\phi^2)} \quad (4-3)$$

其中系数 a 与颗粒直径、比表面积等参数有关。本文在用 *Kozeny-Carman* 模型进行拟合时，简化认为系数 a 不随水饱和度减少而变化。由此在假设参数 n 后便可由岩心绝对渗透率将 a 确定。在一般的颗粒堆积模型中，参数 n 取 3，但是由于岩心内部结构比较复杂， n 的取值范围一般在 3-7 之间。图 4.12 中的实线为取 $n=6$ 时的拟合结果。

对该现象的第二种理解是认为，虽然只注入单相水，在岩心中二氧化碳也并不移动，但此时的渗透率仍然可以看作是水的“有效渗透率”。作者^[47]曾对同一

批 Berea 砂岩（孔隙率为 22.1%，渗透率为 650mD）在相似工况下进行相对渗透率随饱和度变化曲线的测量。当采用本次实验用岩心的绝对渗透率进行计算后，得到的水有效渗透率随饱和度变化如图 4.12 所示。

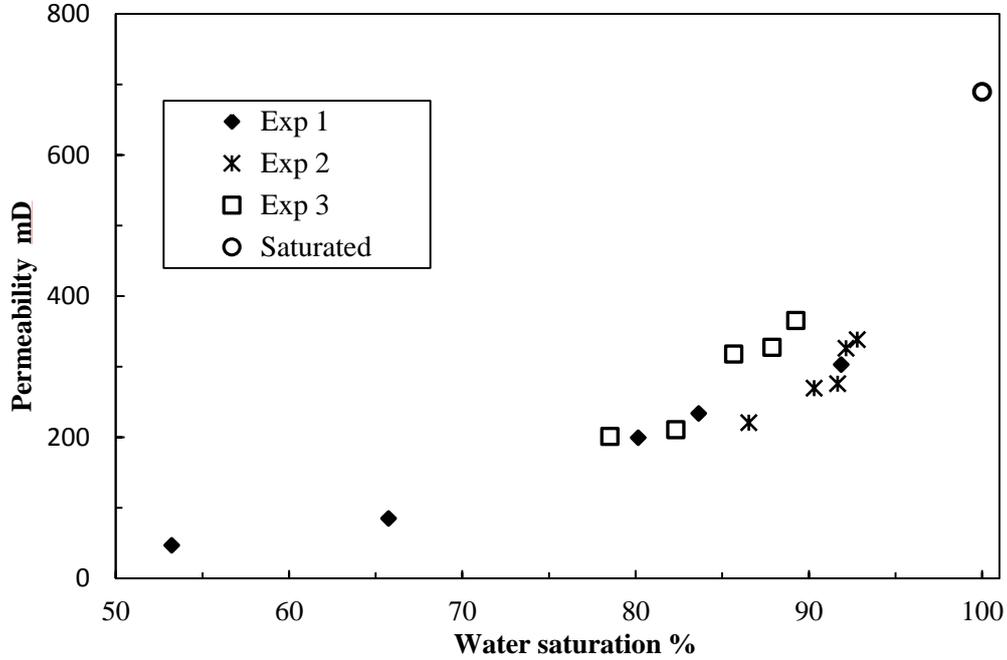


图4.11 三组实验渗透率随饱和度变化实验结果

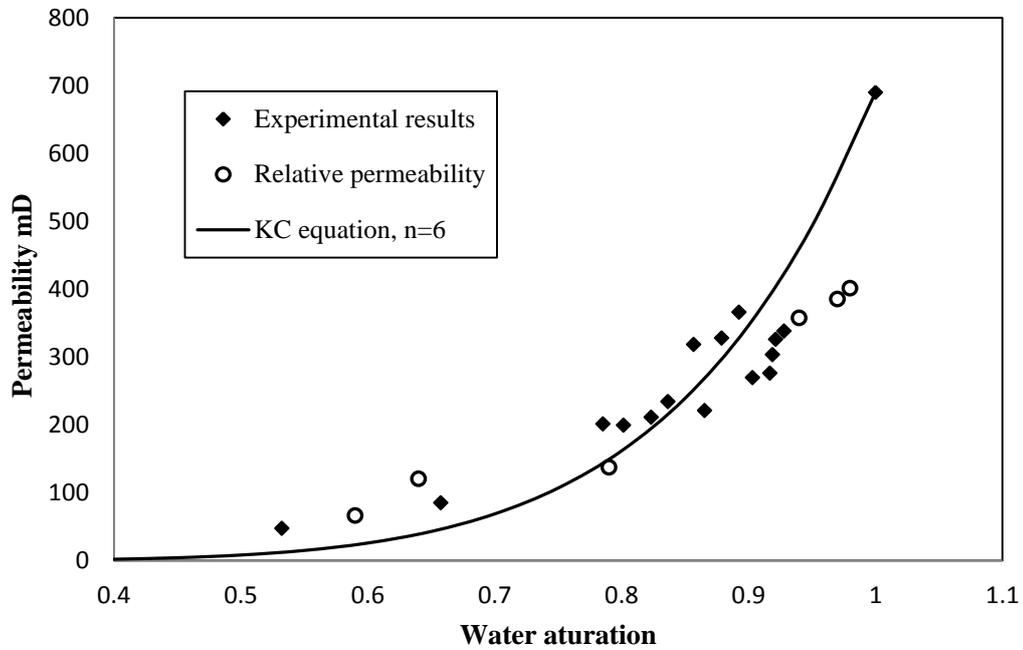


图4.12 实验结果与KC模型拟合结果以及相对渗透率结果比较

两种解释都可以较好地描述实验现象，同时计算得到的拟合结果都与实验结果比较吻合，或者说这两种解释在本质上是相似的。

4.4 本章小结

为更好地理解地层压力波动而引起二氧化碳析出的问题，本章设计了 3 个实验进行研究。实验发现在降压析出过程中，二氧化碳更易于侵占大孔中的水，几乎对小孔中的束缚水没有影响，这与两相流动规律相似。同时在析出过程中，二氧化碳分布几乎不受浮升力和“末端效应”的影响。实验发现，随着压降增加，二氧化碳饱和度增加，水相渗透率随之减小。渗透率随水饱和度减小的规律与孔隙率减小的规律比较类似，同时也与相对渗透率随饱和度变化规律类似。本文认为可以通过 *Kozeny-Carman* 模型或者相对渗透率曲线较好地预测地层由于压降引起的水相渗透率下降。

第5章 碳酸钙溶解与析出对地层渗透性能的影响

5.1 本章引论

在二氧化碳地质封存的四种俘获机理中，溶解俘获和矿化俘获也是影响地层封存非常重要的两个因素。二氧化碳注入地层后，随着不断迁移和扩散会发生大面积的溶解。第4章探讨了地层压力波动对溶解、析出过程本身以及由此引起的对地层渗透性能的影响。而除此之外，二氧化碳的溶解与析出还会影响地层水的PH值，从而导致一系列化学反应，特别是碳酸盐的溶解和析出反应的发生。碳酸盐的溶解和析出又会进一步影响地层的孔隙率、渗透率，甚至是地层结构强度等重要参数。为此本章设计了两个实验，分别研究碳酸钙的溶解与析出对地层渗透性能的影响。

5.2 碳酸钙溶解实验

如果将二氧化碳注入含有碳酸钙等易在弱酸性环境下发生溶解的矿物的地层，便会发生矿物的溶解。容易想象，矿物溶解可以增加地层多孔的孔隙率和渗透率，但是对于这种溶解反应具体是以怎样的规律影响地层渗透性能仍然亟待研究。本节通过实验研究观察含碳酸钙的岩石在注入二氧化碳溶液前后孔隙率和渗透率的变化，并且对该反应过程进行了化学成分分析。

5.2.1 实验系统

本文采用的实验系统与第4章降压实验类似。二氧化碳和水在水气平衡装置内在一定的压力、温度下达到平衡，并通过高压水泵（SSI/Lab Alliance, Model 1500）将饱和了二氧化碳的水溶液加压注入实验段。实验采用的岩心来自英国Cayton Bay的侏罗纪时期浅层碳酸砂岩层，长51mm，直径为25mm。岩心约含5%的方解石（碳酸钙），其具体化学组成如表5.1所示。图5.1为该岩心的micro-CT断层扫描结果。其中白色颗粒为方解石，灰色为石英及少量其他矿石，黑色为孔隙。

为了研究矿化反应对岩心的影响，在矿化反应前后分别对岩心的渗透率，孔隙率及孔隙分布等参数进行测量。渗透率采用稳态水测的方法，根据达西定律，通过控制流量、温度及系统压力，并测量实验段进出口压差可计算得到实验段的

绝对渗透率。孔隙率主要核磁测量，并通过饱水通过称重法进行辅助计算。空隙分布可以通过核磁成像以及分析 T_2 图谱得到。

表 5.1 岩心成分分析

中文名称	英文名称	质量分数 %
石英	Quartz	76
方解石	Calcite	4.8
微斜长石	Microcline	6.5
云母	Mica	7.5
伊利石	Illite	2.5
高岭石	Kaolinite	1
白云石	Dolomite	0.7
钠长石	Albite	1
黄铁矿	Pyrite	0.5

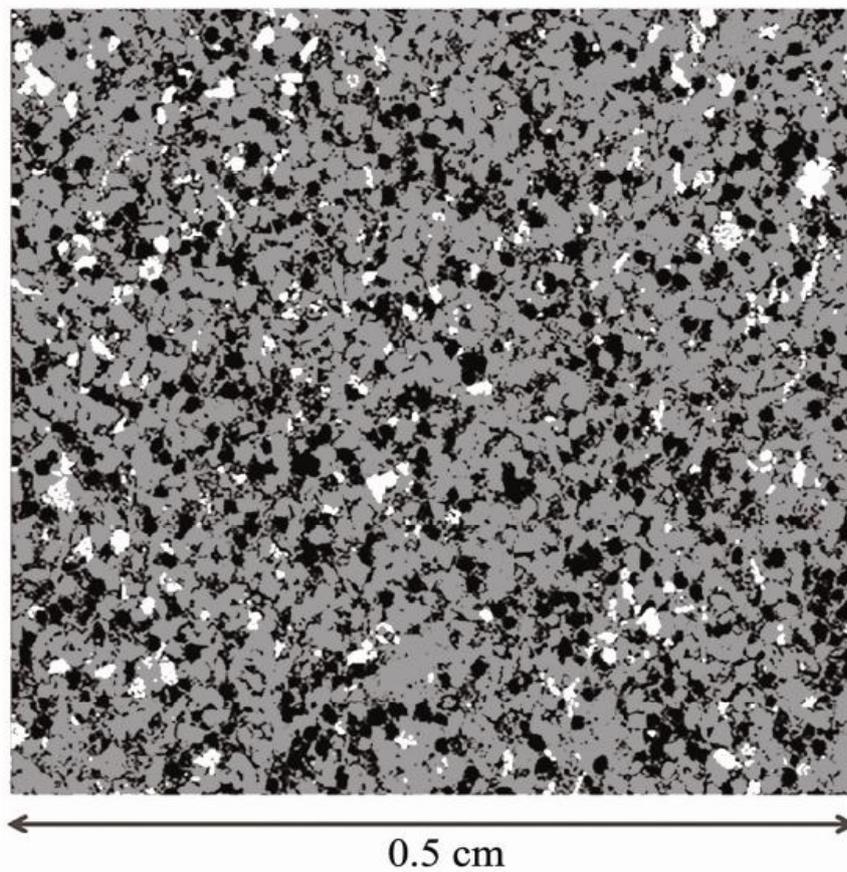


图5.1 岩心的micro-CT断层扫描结果

在实验开始前需要制备在一定压力、温度下饱和二氧化碳的水溶液。本实验中使用的平衡压力和温度分别为 5.5MPa, 25℃。此时二氧化碳在水中的摩尔分数约为 1.871mol/kg, 溶液 PH 值约为 3.05, 与水发生反应式 (5-1) 中的反应。当溶液注入岩心时, 将与岩心中的矿物进一步发生化学反应。由于本实验中的岩心矿化反应主要以方解石为主, 故以其主要成分碳酸钙为例, 其将与二氧化碳发生反应式 (5-2) 中的反应。由于碳酸氢钙的溶解度比碳酸钙大很多, 所以宏观将表现为岩石溶解, 同时氢离子被消耗, PH 值上升。



在连续注入过程中, 由于方解石的不断溶解, 岩心的渗透率不断增加, 实验段两端不断降低。当压差达到稳态不再降低时, 认为矿化反应完成。矿化反应结束后, 注入去离子水冲洗岩心, 并且重新测量渗透率、孔隙率及孔隙分布等参数。

5.2.2 矿化反应前后岩心渗透率变化

随着二氧化碳水溶液的注入, 岩石中的各组分, 尤其是碳酸钙将不断溶解, 使岩心中的孔喉尺寸变大。同时也会有一些碳酸钙或是被碳酸钙包裹的岩石颗粒脱落, 并随着流体进行迁移。在迁移过程中, 一些细小的颗粒可能会随流体从实验段出口流出, 而一些较大的颗粒则可能滞留在岩心内部, 甚至可能堵塞住其他孔喉。由于以上种种原因导致孔隙结构的变化, 会引起岩心绝对渗透率的变化。一般来说, 从宏观上看长时间的渗透率变化, 孔喉尺寸变大所带来的影响最为明显; 而在短时间内, 由于颗粒移动会导致渗透率产生波动。

图 5.2 为样品#1 实验过程中压差的变化, 实验中的注入流量为 1.07ml/min。由图可知, 随着二氧化碳水溶液的注入, 实验段进出口压差减小, 即渗透率增加。而该过程在约 3.3 小时后趋于平稳, 压差不再下降, 可认为反应完成。发生矿化反应前后, 样品#1 的渗透率由实验前的 24.09mD 增加到 39.26mD。用同样的方法对另一块岩心样品#2 进行实验, 其渗透率由实验前的 13.38mD 增加到 22.94mD。

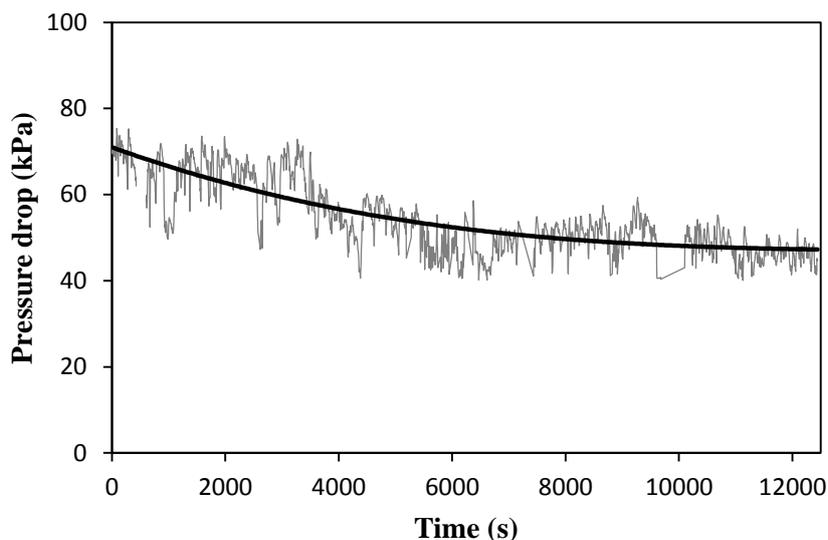


图5.2 样品#1矿化反应过程中压差下降

5.2.3 矿化反应前后岩心孔隙率及孔隙分布变化

由于部分岩石溶解，岩石的孔喉尺寸将会变大，直接导致岩心孔隙率增大。图 5.3 和图 5.4 分别为样品#1 在矿化反应前后的核磁成像扫描以及 T_2 mapping 的结果，图中左侧为反应前扫描结果，右侧为反应后扫描结果。图 5.3 为岩心沿流动方向纵截面的孔隙空间分布，颜色越浅代表水信号越强，即水含量越高。由图可知在矿化反应后入口及岩心中部原来的大孔隙部分孔隙率明显增加。图 5.4 中 T_2 mapping 可以表征相应位置孔隙尺寸的大小，红色代表大孔隙，蓝色代表小孔隙。该结果与图 5.3 测得的结果基本吻合，在入口及原来的大孔隙部分孔隙尺寸显著增大。

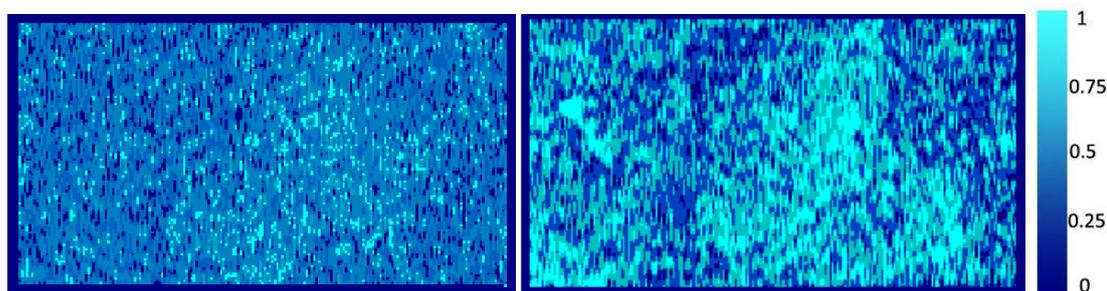
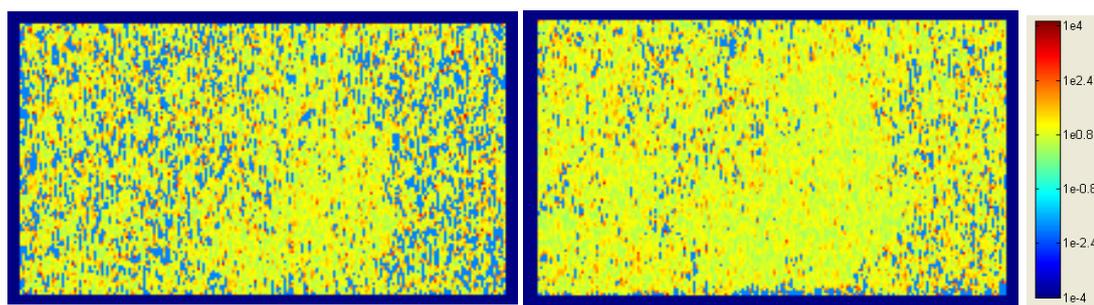


图5.3 岩心反应前（左）后（右）核磁成像结果

图5.4 岩心反应前（左）后（右） T_2 mapping结果

发生矿化反应前后，样品#1 和样品#2 的孔隙率变化如表 5.2 所示。样品#1 的孔隙率由实验前的 30.43% 增加到 33.07%，样品#2 的孔隙率由实验前的 25.6% 增加到 29.3%。

5.2.3 渗透率与孔隙率增加的相互关系

实验中由于矿化反应，岩心的孔隙率和渗透率同时增加，而其分别增加量与相对百分比如表 5.2 所示。样品#1 在矿化反应前后孔隙率增加 7.98%，渗透率增加 62.96%；样品#2 孔隙率增加 14.45%，渗透率增加 71.43%。图 5.5 为两组样品的渗透率与孔隙率增加关系，横坐标为孔隙率增加百分比，而纵坐标为渗透率增加百分比。图中黑色方点为本节实验结果，而红色圆点则为 Benoit LC^[50]等人同一批岩心在英国利兹大学（University of Leeds, UK）进行相同实验的结果。由图可知孔隙构造及基本参数相近的岩心，在矿化反应后孔隙率和渗透率相对增量比值变化比较一致，基本在同一曲线上。同时可以发现，一般来说渗透率比孔隙率对岩石溶解更为敏感。如果尝试将本节碳酸钙溶解使岩心渗透性能增加的结果与第 4 章二氧化碳析出使岩心渗透率性能降低的结果比较，可以得到如图 5.6 所示结果。虽然两组实验采用不同的实验机理对不同的实验段进行实验，可以看到渗透率随饱和度变化的相对关系还是比较类似的。

表 5.2 矿化反应前后岩心渗透率及孔隙率变化

		Before	After	Difference
Sample1	Porosity	30.43%	33.07%	7.98%
	Permeability	24.09mD	39.26mD	62.96%
Sample 2	Porosity	25.6%	29.3%	14.45%
	Permeability	13.38mD	22.94mD	71.43%

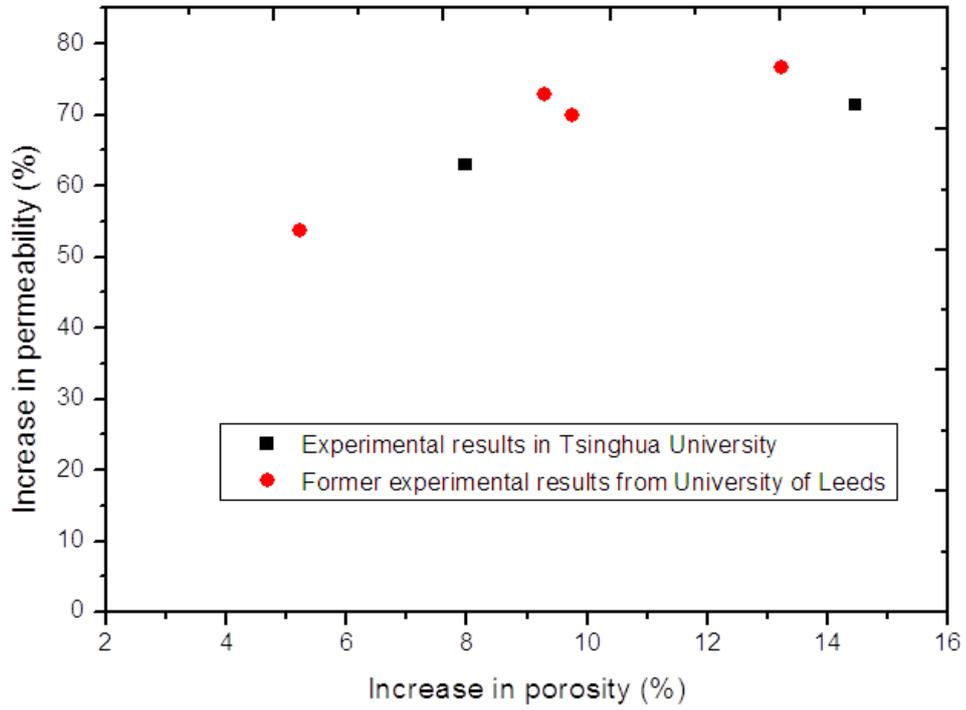


图5.5 渗透率与孔隙率增加关系

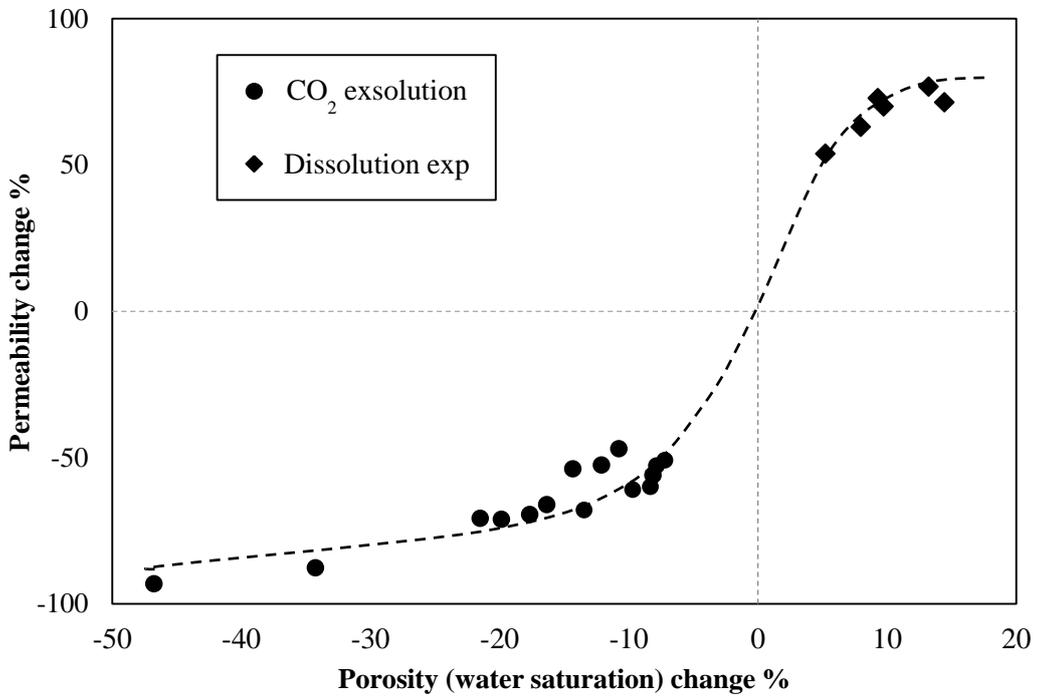


图5.6 碳酸钙溶解实验结果与二氧化碳析出实验（第4章）结果比较

同时本文还对反应产物进行了化学分析。表 5.3 为矿化反应过程中，不同时间收集反应产物的化学成分光谱分析，以及通过 PHREEQC 软件计算得到的该工况下各离子浓度的理论最大值。在常压下二氧化碳溶解度较低，溶液 PH 值上升，故各产物样品均会发生沉淀，因而在制备待分析溶液时需要用一定量的盐酸将其溶解。从表中可以发现，除了钙离子外其他离子浓度均远低于其溶解度。这是由于在该岩心中碳酸钙为主要与二氧化碳溶液反应的物质，而其他组分的反应率非常低。同时发现，在约 29 分钟时收集的产物中钙离子浓度甚至高于钙离子可能的溶解度，这可能是由于在注入及反应过程中，部分岩石颗粒未完全溶解就随流体到达出口，或者在背压阀出口由于压降而沉淀的碳酸钙脱落，并被收集入产物样品瓶中。

表 5.3 矿化反应产物化学分析

	Time (s)	Ca umol/ml	Na umol/ml	Al umol/ml	Fe umol/ml	Mg umol/ml
1	1725	92.20	0.38	0.01	0.07	0.23
2	6965	48.18	0.57	0.04	0.20	0.24
3	10390	49.07	0.28	0.02	0.21	0.23
4	15735	52.70	0.27	0.02	0.25	0.22
Max in theory		54.3	3.19	3.19	26.8	9.82

5.3 碳酸钙析出实验

第 4 章介绍了当地层压力下降时二氧化碳的析出现象，5.2 节介绍了含碳酸盐的地层，碳酸钙将会溶解于二氧化碳溶液的现象。本节将考虑在含碳酸盐的地层，溶液中碳酸盐已饱和时如果遇到地层压力下降，二氧化碳析出后导致溶液中碳酸盐也随之析出的情况。本文用碳酸钙作为溶质，设计了降压后碳酸钙在岩心中析出的实验。该实验在英国利兹大学地球与环境学院实验室完成，由 Bruce Yardley 教授联合指导。

5.3.1 实验系统介绍

实验的基本思路是将饱和碳酸钙的溶液经过降压处理后以很小的流量注入实验段，以观察碳酸钙在实验段中的析出情况，以及其对孔隙率、渗透率等参数的影响。实验系统如图 5.7 所示。图 5.8 为用 PHREEQC 软件计算得到的不同条件下碳酸钙在二氧化碳溶液里的平衡浓度。可以发现在一定压差下温度、压力越低溶

液中的碳酸钙浓度变化越大，即可以析出的碳酸钙越多。故在考虑实验室实际温度，本实验选取 25℃ 下 4MPa 与 1MPa 两个平衡点作为实验段的进出口状态，碳酸钙的理论析出量为 2.4g/L。系统入口的压力为 4MPa。二氧化碳与水在 4MPa，25℃ 的条件在平衡容器中进行充分扩散，然后用水泵注入碳酸钙平衡容器。碳酸钙平衡容器中有足够的碳酸钙固体颗粒，其与在相同条件下的二氧化碳饱和水溶液进行反应并达到平衡。将 4MPa，25℃ 条件下饱和了碳酸钙及二氧化碳的水溶液经过过滤装置注入实验段。实验段直径为 1.5 英寸，由 2 部分组成。靠近入口处为厚度约 3mm 的 Hopeman 低渗砂岩。其孔隙率约为 10%，渗透率仅为 1~6 μ D，含 83% 的石英。由于其渗透率非常低，在实验中仅用约 0.2ml/min 的注入流量便可造成 3MPa 的压差。溶液经该低渗砂岩片降压后，进入实验段主体。实验段主体为 Lochaline 高渗砂岩。其孔隙率为 15.85%，渗透率为 1.21D，几乎由纯石英构成（含 99.5% 石英）。

实验在恒定压力入口（4MPa）的条件下进行，实验出口背压 1MPa，通过低渗岩片提供 3MPa 的压差。饱和二氧化碳及碳酸钙的溶液在经过低渗岩片后压力大幅降低，二氧化碳析出，从而导致碳酸钙析出。同时在实验中，还进行了进出口溶液的采样，以进行化学成分分析。

具体实验步骤如下：

- (1) 分别准备二氧化碳/水，碳酸钙/二氧化碳的平衡溶液；
- (2) 将低渗岩片和高渗岩心分别饱水。
- (3) 将岩片紧贴在岩心入口处，并装入岩心夹持器。
- (4) 用纯水将系统加压至 1MPa 后，保持出口背压 1MPa 不变，用碳酸钙/二氧化碳饱和溶液将入口压力升至 4MPa，并持续注入。
- (5) 注入 1L 溶液后进行 CT、SEM 等扫描以进行观察。

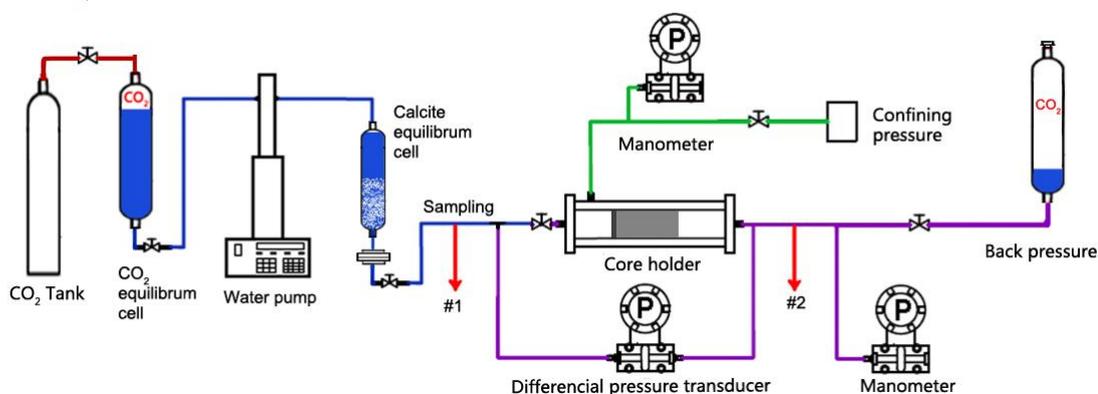


图5.7 碳酸钙析出实验系统图

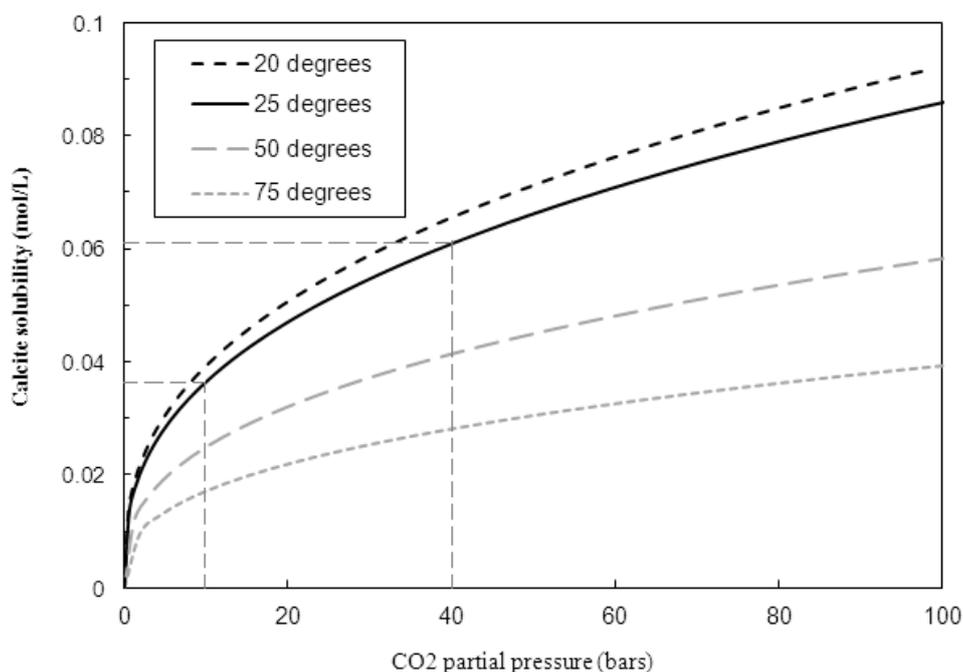


图5.8 不同条件下碳酸钙在二氧化碳溶液中平衡浓度计算

5.3.2 实验结果与讨论

在实验开始前，为证明注入过程中确实有二氧化碳析出，做了一次在同样压力下不含碳酸钙的二氧化碳降压析出实验，并进行了CT（PICKER PQ 2000 医用CT）切层扫描。图5.9分别为在饱和二氧化碳溶液、二氧化碳析出实验（1MPa）、碳酸钙析出实验（1MPa）以及纯二氧化碳（1MPa）下的CT切层扫描结果。通过CT扫描可以看到实验段沿注入方向平均密度的变化。饱水时密度最大，纯二氧化碳是密度最小，而当有二氧化碳析出时，密度将介于两者之间。从图中可以很明显地看到实验过程中二氧化碳析出。但是在碳酸钙的析出由于十分微量，所以很难分辨。

实验共注入了1L碳酸钙饱和溶液，由图5.8计算在理想情况下应有约2.4g碳酸钙析出。而经测量实验前后并没有发现明显的孔隙率或者渗透率下降。本文认为一方面在微小孔隙结构中，二氧化碳没有足够的空间成核析出，从而导致碳酸钙在溶液中过饱和。另一方面可能由于很多碳酸钙在二氧化碳与水的界面析出。由于实验所用的岩心渗透率很高，析出的碳酸钙微纳米颗粒很可能随着流体被排出岩心。同时为了研究碳酸钙在多孔中的析出形态，本文进行了SEM电镜扫描。图5.10-5.17为实验结束后实验段主体入口、中部、出口以及低渗砂岩片的电镜扫描结果。由于实验段主体原始组分非常单一，所以可以很明显地看到碳酸钙析出。

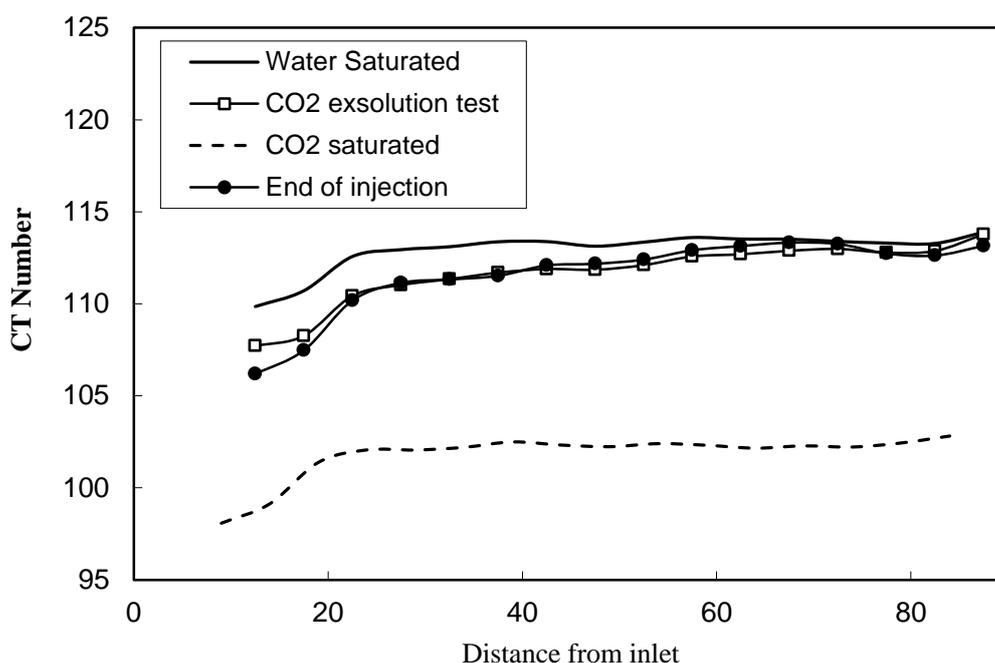


图5.9 饱和二氧化碳溶液、二氧化碳析出实验（1MPa）、碳酸钙析出实验（1MPa）以及纯二氧化碳（1MPa）下的CT切层扫描结果

可以看到在低渗岩片的出口实验段的不同位置，碳酸钙的形态有很大的差别。在实验段入口和中部，由于溶解中溶解度平衡点离碳酸钙含量较近，碳酸钙以规则的晶体形态析出。而在出口处，二氧化碳有足够的析出空间，溶解 PH 值大幅上升，使溶解度平衡点偏离溶液中碳酸钙含量，导致碳酸钙以其他方式析出。可以看到一方面少量碳酸钙仍以晶体形式析出，但是晶体体积明显大于入口处。另一方面大量碳酸钙开始形成膜状附着在岩石颗粒表面，这也从另一方面解释了渗透率和孔隙率都没有明显下降的原因。同时在低渗砂岩片的出口表面观察到了大量碳酸钙聚团。实验过程中观察到在 3MPa 的压差下流量不断降低，这便是由于碳酸钙析出而导致低渗岩片逐渐堵塞造成的。所以本文认为，在低渗地层中，碳酸钙的析出更容易引起渗透率大幅降低。

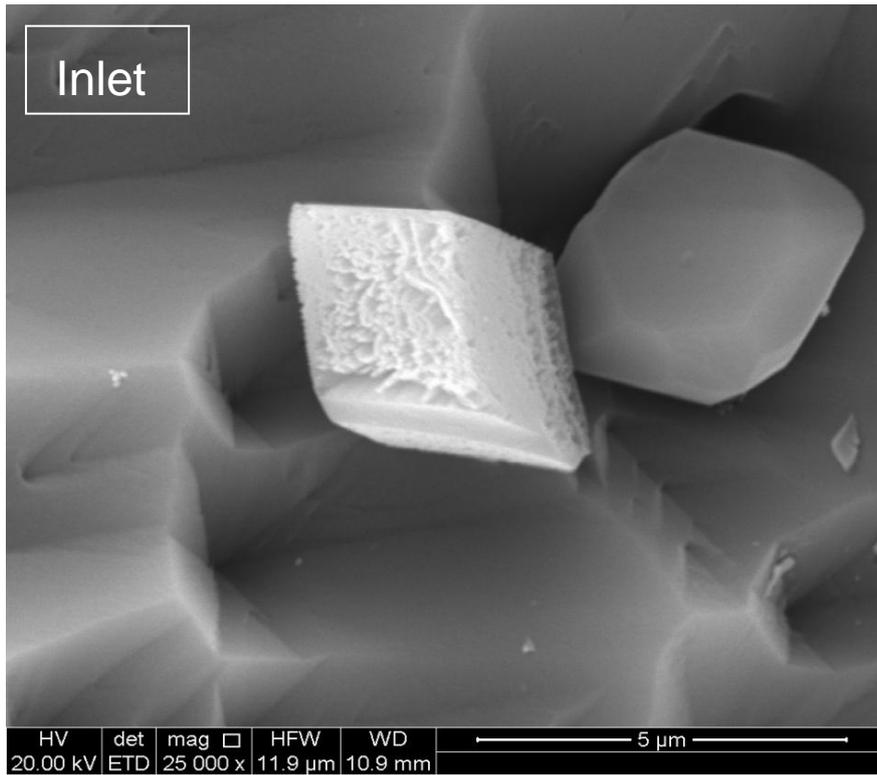


图5.10 岩心入口处SEM图像，碳酸钙以斜方晶体形态析出

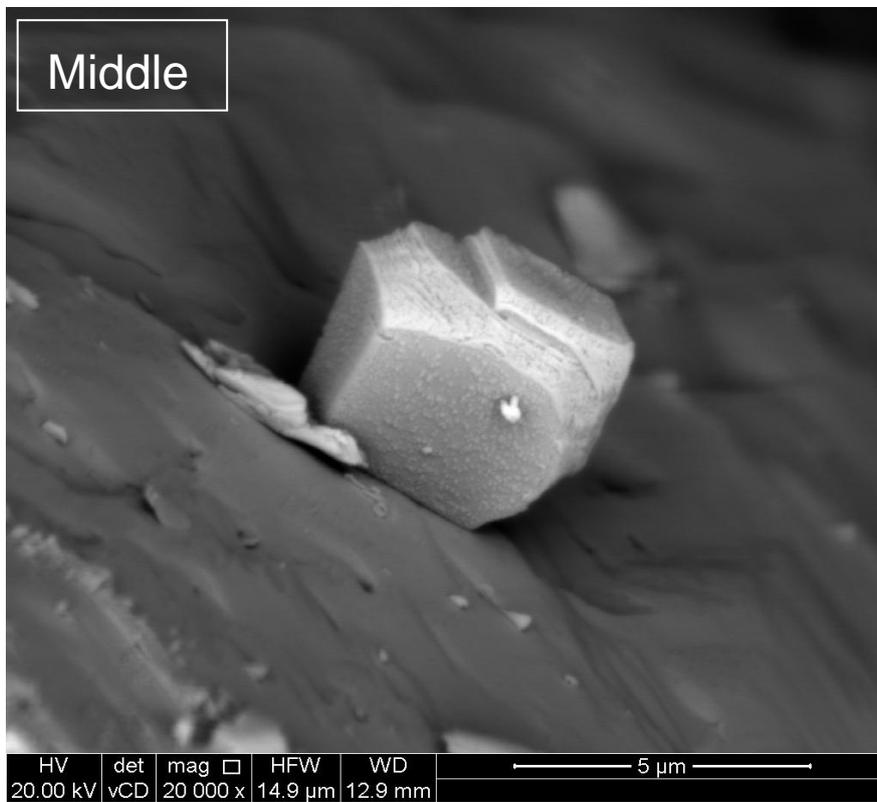


图5.11 岩心中部SEM图像，碳酸钙以斜方晶体形态析出

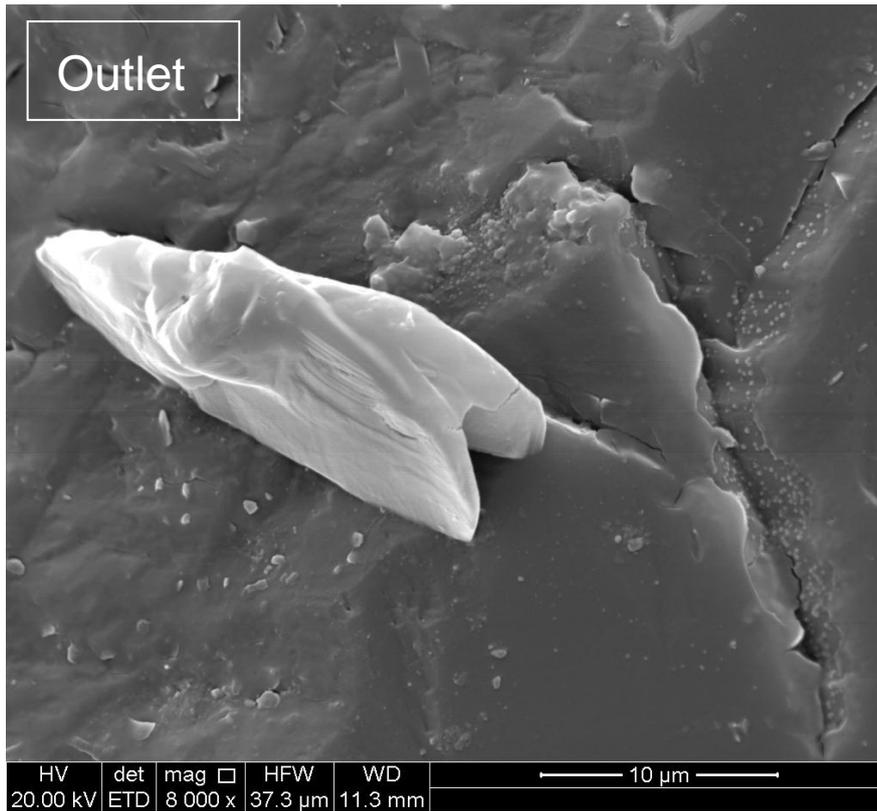


图5.12 岩心出口处SEM图像，碳酸钙形成较大颗粒

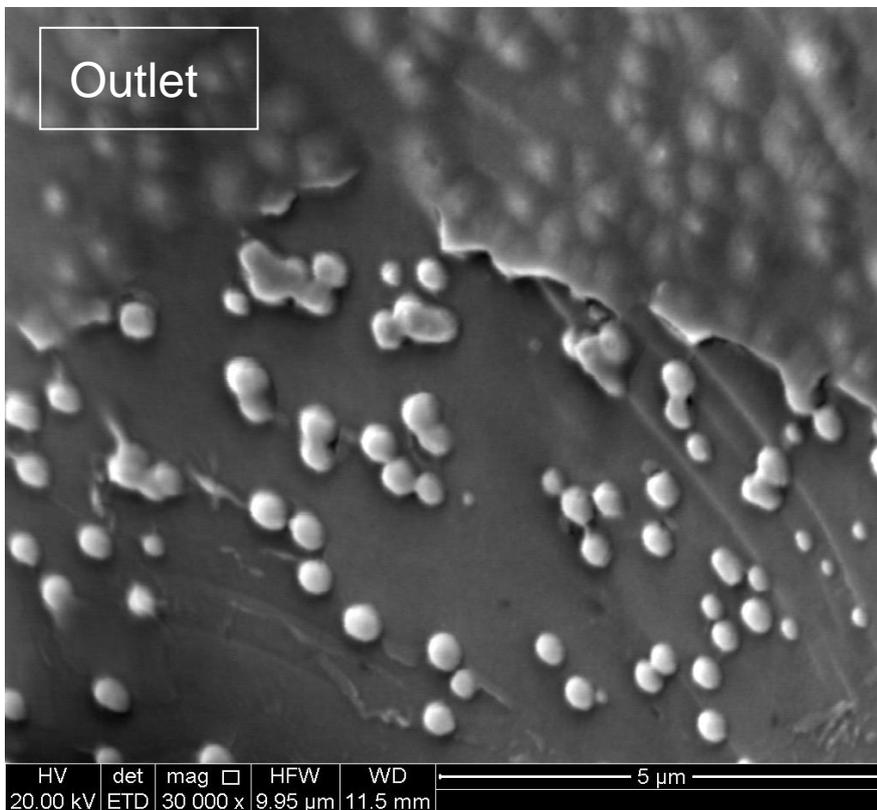


图5.13 岩心出口处SEM图像，碳酸钙以纳米级颗粒和薄膜形态附着于岩石表面

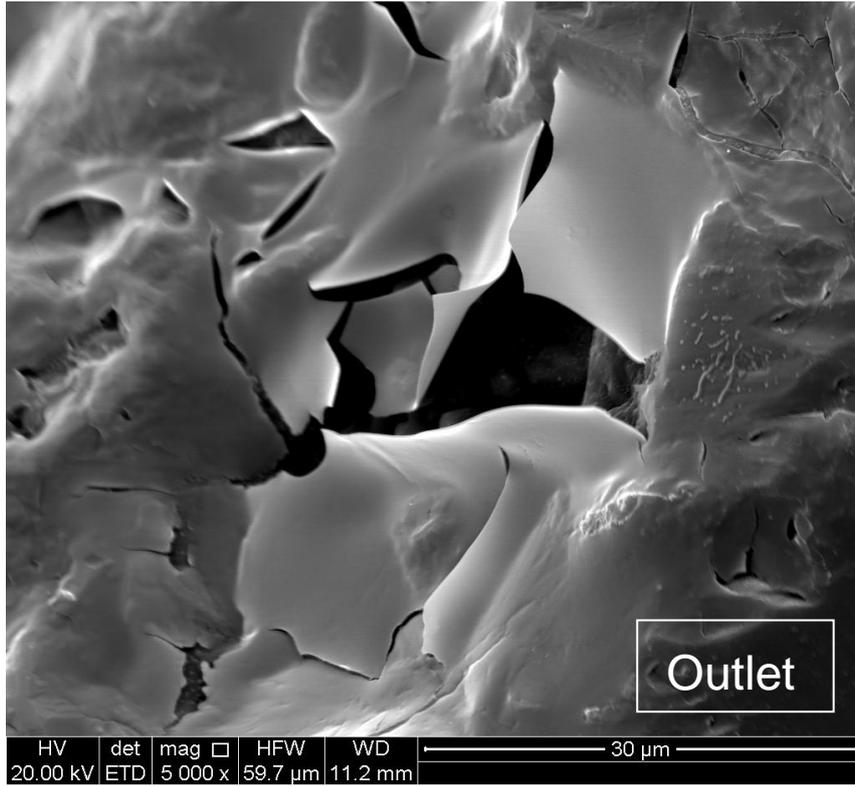


图5.14 出口处SEM图像，覆盖在孔隙处的碳酸钙薄膜被降压膨胀的二氧化碳冲破

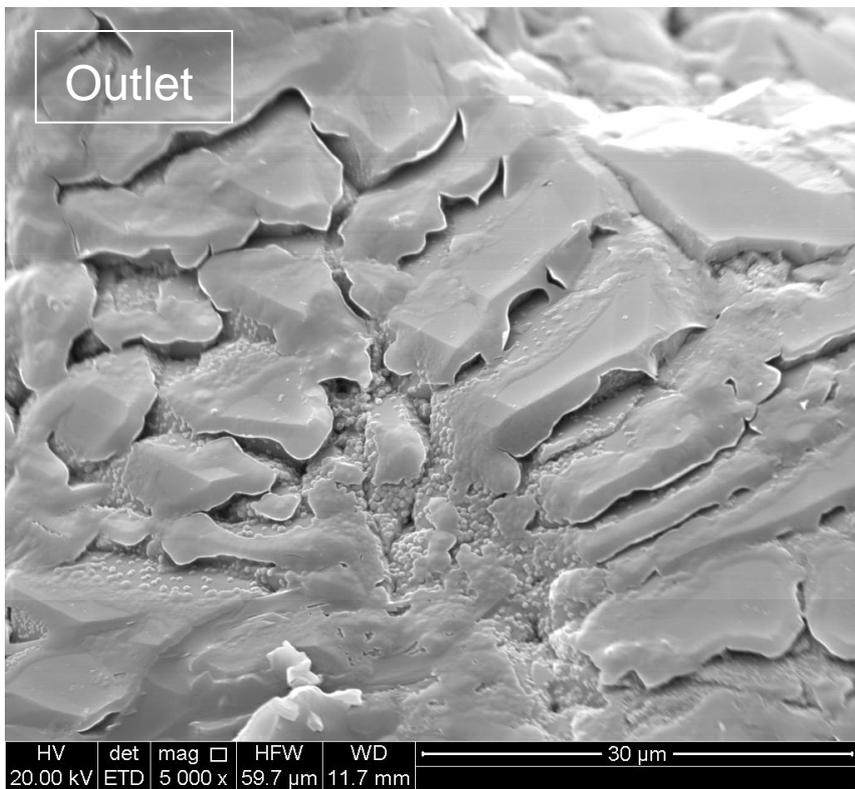


图5.15 岩心出口处SEM图像，被碳酸钙薄膜覆盖的岩石表面

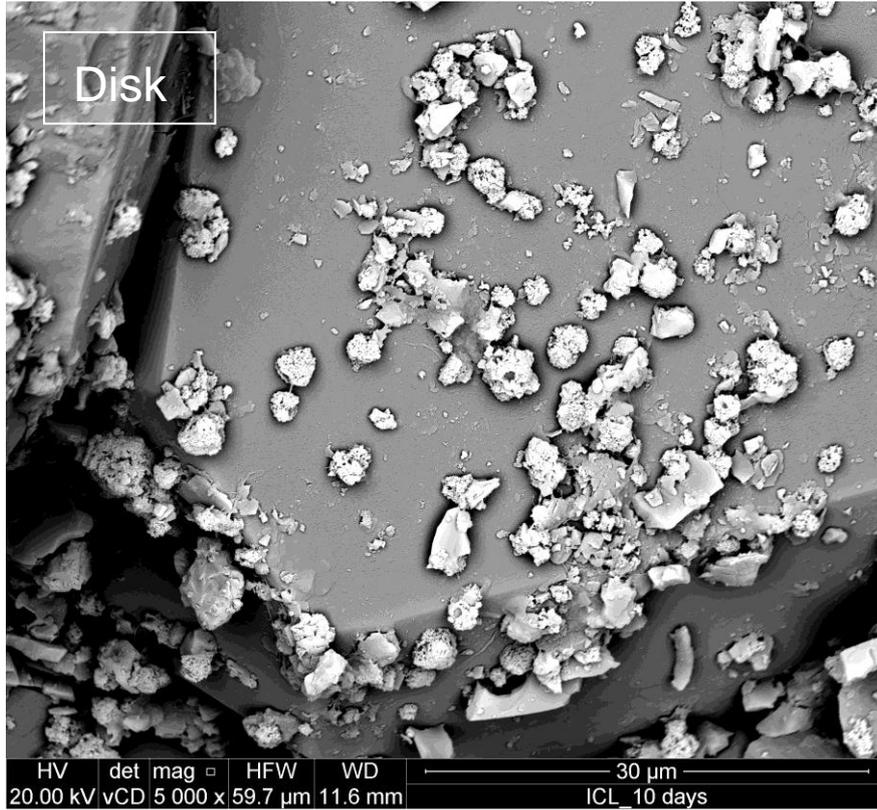


图5.16 低渗岩片出口处SEM图像，被碳酸钙颗粒覆盖的岩石表面

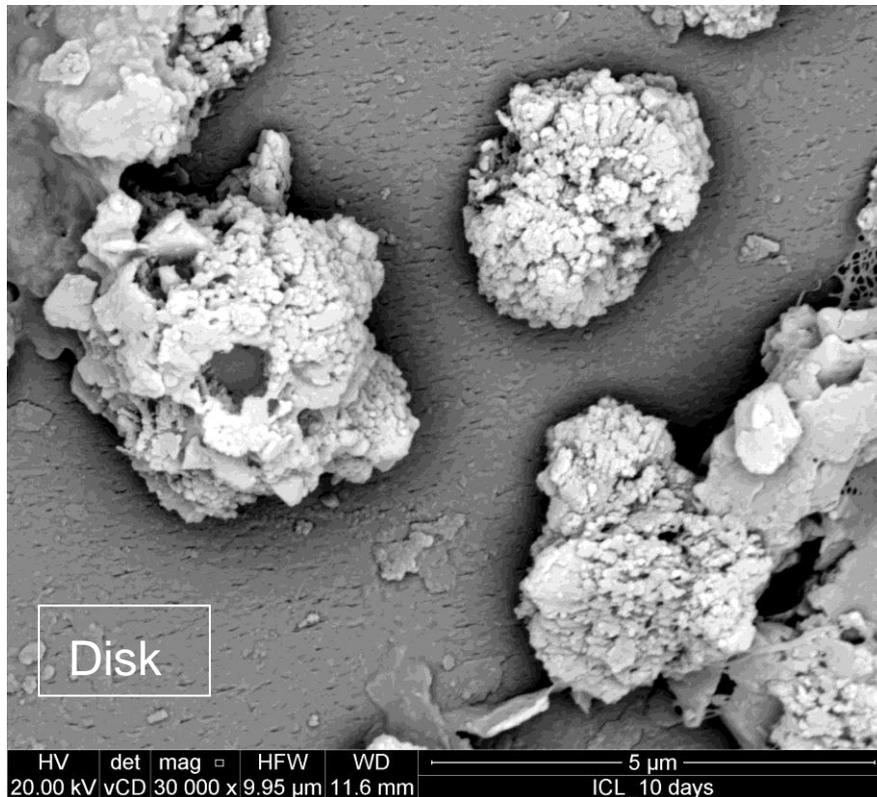


图5.17 低渗岩片出口处SEM图像，析出的碳酸钙颗粒聚团

5.4 本章小结

本章采用实验方法，研究了向含有碳酸钙的地层中注入二氧化碳的过程所带来的影响。观察含有碳酸钙的岩心与二氧化碳水溶液的矿化反应，发现在反应过程中岩心的渗透率和孔隙率都会不断增加，而入口及原大孔隙部分孔隙率增加尤为明显。同时分析发现渗透率和饱和度的相对增量存在一定规律，可以用现有模型进行预测。另一方面，本章通过实验观察到了由降压引起的碳酸钙析出现象。研究发现碳酸钙在析出初期将以微米级的晶体形式析出，而在后期将其膜状大规模地附着于岩石表面。同时发现，在高渗地层，碳酸钙析出并不会显著地影响渗透率性能；而在低渗地层，碳酸钙的析出更容易引起渗透率大幅降低。

第6章 结论

本文通过实验研究、数值模拟及理论分析等方法，对地质封存条件下超临界压力二氧化碳和水在多孔介质中的两相流动规律，以及地层压力、化学反应等客观因素可能对其的影响作了较为深入的研究。从而更好地理解二氧化碳注入深部咸水层后的俘获机理，为大规模地质封存提供了理论支持。

采用实验手段研究了超临界压力二氧化碳和水在巴黎盆地的砂岩以及烧结非均质多孔段中的运移和分布规律。通过两相实验得到了该岩心的相对渗透率曲线。同时将新的毛细压力曲线测量方法成功运用于原有实验系统，并通过理论计算利用毛细压力测量结果成功扩充了相渗曲线。用已有模型对实验结果进行数值拟合，得到了毛细压力曲线和相对渗透率曲线，为下一步数值模拟提供必要参数。同时本章构造了带有特殊结构的烧结非均质多孔段，在两相实验中发现地层的非均质性和裂隙对二氧化碳分布和运移影响很大，且在驱替过程中，二氧化碳会先入侵大孔。

利用 TOUGH2 对超临界二氧化碳和水在岩心中的驱替过程和运移规律进行了模拟研究。本文采用一维模型，在前期实验基础上模拟了束缚水建立及二氧化碳和水不同注入比例的吸水过程。利用 VGM 公式拟合实验数据，并且通过数值模拟得到压差随二氧化碳饱和度变化曲线，发现当二氧化碳饱和度在 0.1-0.15 之间时，实验段进出口压差达到最大值。同时，本文根据实验数据，对末端效应、毛细压力、渗透率、束缚水饱和度及残余气体饱和度等参数进行敏感性分析。得到这些参数影响实验段中二氧化碳饱和度分布规律。发现模拟实验段的最后一层之后再加一个“缓冲段”可以有效地减少“末端效应”对压差和二氧化碳饱和度所带来的影响。毛细压力越小，二氧化碳饱和度越大二氧化碳在实验段中分布越不连续，甚至会在入口处出现二氧化碳“干燥”了实验段的现象。残余气体饱和度 S_{gr} 较大时，吸水过程中二氧化碳饱和度增加，尤其是在吸水过程末期，二氧化碳饱和度增加更为显著，从而使吸水过程饱和度的变化范围变窄。

为更好地理解地层压力波动而引起二氧化碳析出的问题，本文创新性地设计了 3 个实验进行研究。实验发现在降压析出过程中，二氧化碳更易于侵占大孔中的水，几乎对小孔中的束缚水没有影响，这与两相流动规律相似。实验发现，随着压降增加，二氧化碳饱和度增加，水相渗透率随之减小。渗透率随水饱和度减小的规律与孔隙率减小的规律比较类似，同时也与相对渗透率随饱和度变化规律

类似。本文认为可以通过 *Kozeny-Carman* 模型或者相对渗透率曲线较好地预测地层由于压降引起的水相渗透率下降。

同时为了研究含有碳酸钙的地层中注入二氧化碳的过程所带来的影响，本文设计实验观察含有碳酸钙的岩心与二氧化碳水溶液的矿化反应。发现在反应过程中岩心的渗透率和孔隙率都会不断增加，而入口及原大孔隙部分孔隙率增加尤为明显。同时分析发现渗透率和饱和度的相对增量存在一定规律，可以用现有模型进行预测。另一方面，本文通过实验观察到了由降压引起的碳酸钙析出现象。研究发现碳酸钙在析出初期将以微米级的晶体形式析出，而在后期将其膜状大规模地附着于岩石表面。同时发现，在高渗地层，碳酸钙析出并不会显著地影响渗透率性能；而在低渗地层，碳酸钙的析出更容易引起渗透率大幅降低。

参考文献

- [1] Oelkers, E. H., D. R. Cole. Carbon Dioxide Sequestration: A Solution to a Global Problem. *Elements*, 2008, 4: 305-310.
- [2] IEA, *World energy outlook*, 2008
- [3] Bachu, S., J. J. Adams. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution, *Energy Conversion and Management*, 2003, 44: 3151-3175.
- [4] CCS Process: University of Edinburgh, website: www.geos.ed.ac.uk.
- [5] 江怀友, 沈平平, 李治平, 等. 世界二氧化碳埋存及利用方式研究. *中国石油经济*, 2007, 16-19
- [6] IEA, *Carbon Capture and Storage: Progress and Next Steps*, IEA/CSLF Report to the Muskoka 2010 G8 Summit.
- [7] Hitoshi (Gene) Koide, Ziqiu Xue. Carbon microbubbles sequestration: a novel technology for stable underground emplacement of greenhouse gases into wide variety of saline aquifers, fractured rocks and tight reservoirs. *Energy Procedia*, 2009, 1: 3655 - 3662
- [8] Jean-Christophe Perrin, Sally Benson. An Experimental Study on the Influence of Sub-Core Scale Heterogeneities on CO₂ Distribution in Reservoir Rocks. *Transp Porous Med*, 2010, 82:93-109.
- [9] Parker J C, Lenhard R J, Kuppusamy T. A parametric model for constitutive properties governing. *Water Resources Research*, 1987, 23: 618-624.
- [10] Jean-Christophe Perrin, Michael Krause, Chia-Wei Kuo, et al. Core-scale experimental study of relative permeability properties of CO₂ and brine in reservoir rocks. *Energy Procedia*, 2009, 1: 3515-3522.
- [11] Ronny Pini, Sally M. Benson. Characterization and scaling of mesoscale heterogeneities in sandstones. *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS*, 2013, 40: 3903-3908.
- [12] Ronny Pini, Samuel C.M. Krevor, Sally M. Benson. Capillary pressure and heterogeneity for the CO₂/water system in sandstone rocks at reservoir conditions. *Advances in Water Resources*, 2012, 38: 48-59.
- [13] Ronny Pini, Sam Krevor, Mike Krause, et al. Capillary heterogeneity in sandstone rocks during CO₂/water core-flooding experiments. *Energy Procedia*, 2013, 37: 5473-5479.
- [14] Tetsuya Suekane, Naoto Furukawa, Shoji Tsushima, et al. Application of MRI in the Measurement of Two-Phase Flow of Supercritical CO₂ and Water in Porous Rocks. *Journal of Porous Media*, 2009, 12(2):143-154.

- [15] Quanlin Zhou, Jens T. Birkholzer, Chin-Fu Tsang, et al. A method for quick assessment of CO₂ storage capacity in closed and semi-closed saline formations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2008, 2:626-639.
- [16] Kewen Li. A New Method for Calculating Two-Phase Relative Permeability from Resistivity Data in Porous Media. *Transp Porous Med*, 2008, 74: 21–33.
- [17] Shameem Siddiqui, Hicks P. J., Ertekin T. Two-Phase Relative Permeability Models in Reservoir Engineering Calculations. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2010,21(1): 145-162.
- [18] Ariel Esposito, Sally M. Benson. Evaluation and development of options for remediation of CO₂ leakage into groundwater aquifers from geologic carbon storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*,2012, 7: 62–73.
- [19] Jean-Christophe Perrina, Ronald W. Falta, Samuel Krevor, et al. Laboratory experiments on core-scale behavior of CO₂ evolved from CO₂-saturated brine. *Energy Procedia*, 2011, 4: 3210–3215.
- [20] Lin Zuo, Samuel Krevor, RonaldW. Falta, et al. An Experimental Study of CO₂ Exsolution and Relative Permeability Measurements During CO₂ Saturated Water Depressurization. *Transp Porous Med*, 2012, 91:459–478.
- [21] Christopher H. Pentland, Rehab El - Maghraby, Stefan Iglauer, et al. Measurements of the capillary trapping of super-critical carbon dioxide in Berea sandstone. *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS*, 2011, 38.
- [22] Ronny Pini, Sally M. Benson. Simultaneous determination of capillary pressure and relative permeability curves from core-flooding experiments with various fluid pairs. *WATER RESOURCES RESEARCH*, 2013, 49: 3516–3530.
- [23] Nadja Müller. Supercritical CO₂-Brine Relative Permeability Experiments in Reservoir Rocks—Literature Review and Recommendations. *Transp Porous Med*, 2011, 87:367–383.
- [24] M.R. Merrill. Porosity Measurements in Natural Porous Rocks Using Magnetic Resonance Imaging. *Applied Magnetic Resonance*, 1993, 5: 307-321.
- [25] Xuesong Li, Edo Boek, Geoffrey C. Maitland. Interfacial Tension of (Brines + CO₂): (0.864 NaCl + 0.136 KCl) at Temperatures between (298 and 448) K, Pressures between (2 and 50) MPa, and Total Molalities of (1 to 5) mol kg⁻¹. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, 57: 1078–1088.
- [26] S. Berg, S. Oedai, H. Ott. Displacement and mass transfer between saturated and unsaturated CO₂-brine systems in sandstone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 12: 478–492.
- [27] Murray K. Gingras, Bryce Macmillan, Bruce J. Balcom, et al. Using Magnetic Resonance Imaging And Petrographic Techniques To Understand The Textural Attributes And Porosity Distribution In Macaronichnus-Burrowed Sandstone. *JOURNAL OF SEDIMENTARY RESEARCH*, 2002, 72: 552–558.

- [28] Derrick P. Green, Josh R. Dick, Mike McAloon, et al. Oil/Water Imbibition and Drainage Capillary Pressure Determined by MRI on a Wide Sampling of Rocks.
- [29] Samuel C. M. Krevor, Ronny Pini, Lin Zuo, et al. Relative permeability and trapping of CO₂ and water in sandstone rocks at reservoir conditions. *WATER RESOURCES RESEARCH*, 2012, 48
- [30] Oak, M. J., L. E. Baker, et al. Three-phase relative permeability of Berea sandstone, *J. Pet. Technol.*, 1990, 42(8): 1054–1061.
- [31] Berg, S., S. Oedai, H. Ott, Displacement and mass transfer between saturated and unsaturated CO₂-brine systems in sandstone. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2011, 10.
- [32] Morteza Akbarabadi, Mohammad Piri. Relative permeability hysteresis and capillary trapping characteristics of supercritical CO₂/brine systems: An experimental study at reservoir conditions. *Advances in Water Resources*, 2013, 52: 190–206.
- [33] A. Kopp, H. Class, R. Helmig. Investigations on CO₂ storage capacity in saline aquifers Part 1. Dimensional analysis of flow processes and reservoir characteristics. *International Journal of Greenhouse gas control*, 2009, 3: 263-276.
- [34] Christopher H Pentland, Saleh Al-Mansoori, Stefan Iglauer, et al. Measurement of Non-Wetting Phase Trapping in Sand Packs. *SPE 115697 (2008)*.
- [35] Bachu, S., W. D. Gunter, and E. H. Perkins, *Aquifer Disposal Of CO₂ Hydrodynamic And Mineral Trapping*, *Energy Conversion and Management*, 1994, 35: 269-279.
- [36] C. W. MacMinn, M. L. Szulczewski, R. Juanes. CO₂ migration in saline aquifers. Part 1: Capillary trapping under slope and groundwater flow. *Fluid Mech*, 2010, 662: 329-351.
- [37] 肖立志. 核磁共振成像测井与岩石核磁共振及其应用. 北京:科学出版社, 1998
- [38] Ji-Quan Shi, Ziqiu Xue, Sevket Durucan. Supercritical CO₂ core flooding and imbibition in Berea sandstone-CT imaging and numerical simulation. *Energy Procedia*, 2011, 4: 5001–5008.
- [39] Ji-Quan Shi, Ziqiu Xue, Sevket Durucan. Supercritical CO₂ core flooding and imbibition in Tako sandstone-Influence of sub-core scale heterogeneity. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2011, 5: 75-87.
- [40] Karsten Pruess, Curt Oldenburg, George Moridis. *TOUGH2 USER'S GUIDE, VERSION 2.0*
- [41] Duan, Z. H., and R. Sun. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology*, 2003, 193(3-4): 257-271.
- [42] Luo S, Xu R N, Jiang P X. Visualization experimental investigations of supercritical CO₂ inject into porous media with the fissure defect, *Energy Procedia*, 2011, 4: 4411-4417.

- [43] Xu R N, Luo S, Jiang P X, Pore scale numerical simulation of supercritical CO₂ injecting into porous media containing water. *Energy Procedia*, 2011, 4: 4418-4424.
- [44] Rosenbauer, R. J., T. Koksalan, J. L. Palandri. Experimental investigation of CO₂-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO₂ sequestration in deep-saline aquifers. *Fuel Processing Technology*, 2005, 86(14-15): 1581-1597.
- [45] Michael, K., A. Golab, V. Shulakova, et al. Geological storage of CO₂ in saline aquifers-A review of the experience from existing storage operations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(4): 659-667.
- [46] Bateman, K., C. Rochelle, A. Lacinska, et al. CO₂-porewater-rock reactions - Large-scale column experiment (Big Rig II). *Energy Procedia*, 2011, 4: 4937-4944.
- [47] 马瑾, 胥蕊娜, 罗庶. 超临界压力 CO₂ 在深部咸水层中运移规律研究. *工程热物理学报*, 2012, 33:1971-1975.
- [48] Ji-Quan Shi, Ziqiu Xue, Sevkett Durucan. Supercritical CO₂ core flooding and imbibition in Berea sandstone – CT imaging and numerical simulation. *Energy Procedia*, 2011, 4: 5001–5008.
- [49] Jacob Bear. *Dynamics of fluids in porous media*. American Elsevier, 1972.
- [50] Benoit Lamy-Chappuis, Doug Angus, Quentin Fisher. Rapid porosity and permeability changes 1 of calcareous sandstone due to CO₂-enriched brine injection. *Geophysical Research Letters*, 2013 submitted.
- [51] Hesse, M.A., Tchelepi, H.A., Orr, F.M. Scaling analysis of the migration of CO₂ in saline aquifers. *SPE*, 2006.
- [52] Riaz, A., Hesse, M.A., Tchelepi, H.A., et al. Onset of convection in a gravitationally unstable diffusive boundary layer in porous media. *J. Fluid Mech*, 2006, 548: 87–111 (2006).
- [53] Saadatpoor, E., Bryant, S.L., Sepehrnoori, K. New trapping mechanism in carbon sequestration. *Transp. Porous Med*2010, 82(1): 3–17.
- [54] King, J.E., Paterson, L. Role of convective mixing in the long-term storage of carbon dioxide in deep saline formations. *SPE J*, 2005, 10(3): 349–356.
- [55] Leonenko, Y., Keith, D.W. Reservoir engineering to accelerate the dissolution of CO₂ stored in aquifers. *Environ. Sci. Technol*, 2008, 42(8): 2742–2747.
- [56] Hassanzadeh, H., Darvish, M.P., Keith, D.W. Scaling behavior of convective mixing, with application to geological storage of CO₂. *AIChE J*, 2007, 53(5): 1121–1131.
- [57] Bachu S., Bennion B..Effects of in-situ conditions on relative permeability characteristics of CO₂-brine systmes. *Environ Geol*, 2008, 54: 1707-1722.
- [58] El Yousfi, A., Zarcone, C., Bories, S.. Physical mechanisms for bubble growth during solution gas drive. *SPE J.*, 1997.
- [59] 徐俊, 张军营, 潘霞, 等. 二氧化碳储存技术的研究现状. *煤炭转化*. 2005, 28(3) : 80-86.
- [60] Cross section of oil shale rock, website: www.leica-microsystems.com/applications.

- [61] 罗庶. 地质封存下超临界 CO₂ 在多孔介质中的运移规律研究[硕士学位论文]. 北京: 清华大学热能系, 2012.
- [62] IPCC. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Geneva: Wmopundp, 2005

致 谢

至此硕士毕业论文完成之际，首先衷心感谢姜培学教授和胥蕊娜副研究员对本人的悉心指导和关怀照顾。姜老师渊博的学识，谦逊的品格，严谨的治学态度，深厚的学术修养，都是我一生的学习榜样。胥老师的言传身教将使我终身受益，也给予了我极大的帮助和启迪。感谢两位恩师的教诲与鞭策，这将激励我在科研道路上励精图治，不断开拓创新。在此更想感谢两位恩师一直以来对我信任和理解。人生如海我为舟，无论以后身处何处，都难忘两位老师当初的指导和支持。

感谢祝银海老师，张富珍老师对我的指导。感谢已毕业的罗庶师兄，在实验之初对我的倾力帮助。

在英国利兹大学进行 3 个月的实验研究期间，承蒙 Bruce Yardley 教授对我的指导与帮助，不胜感激。感谢 Benoit Lamy-Chappuis 博士在英国对我的帮助。

在法国 BRGM 进行 1 个月的合作研究期间，有幸在 Pascal Audigane 博士的指导下工作学习，同时感谢 Jean-Charles Manceau 对我的帮助。

感谢王希国和连长春两位师傅，王巧杰老师以及本课题组的同学们对我的帮助和支持。

感谢家人对我的一贯支持与鼓励。

本课题承蒙国家自然科学基金青年基金（50906043）、国家自然科学基金委员会与英国工程与自然科学研究理事会合作研究项(51061130537)、北京市自然科学基金重大项目（3110001）、国土资源部公益性行业科研专项经费（201211063），特此致谢。

声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

签名：_____日期：_____

个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果

个人简历

1988年07月07日出生于浙江省嘉兴市。

2007年8月考入清华大学热能工程系能源动力系统及其自动化专业，2011年7月本科毕业并获得工学学士学位。

2011年9月免试进入清华大学热能工程系攻读动力工程及工程热物理硕士至今。

发表的学术论文

- [1] Jin Ma, Désirée Petrilli, Jean-Charles Manceau, et al. Core scale modelling of CO₂ flowing: identifying key parameters and experiment fitting. *Energy Procedia*, 2013, 37: 5464-5472. (EI 收录.doi: 10.1016/j.egypro.2013.06.466)
- [2] 马瑾, 胥蕊娜, 罗庶. 超临界压力 CO₂ 在深部咸水层中运移规律研究. *工程热物理学报*, 2012, 33:1971-1975. (EI 收录. 0253-231X(2012)11-1971-05)
- [3] 马瑾, 胥蕊娜, 姜培学, 等. 利用 TOUGH2 模拟超临界二氧化碳和水在多孔介质中驱替过程. *中国工程热物理学会传热传质学术会议论文*, 东莞, 2012.
- [4] 马瑾, Benoit Lamy-Chappuis, 胥蕊娜, 等. 地质封存条件下二氧化碳水溶液在岩心中矿化反应研究. *中国工程热物理学会传热传质学术会议论文*, 重庆, 2013