

## Возможность эффективного и безопасного хранения углекислого газа (двуокись углерода) на газовом месторождении De Lier. The feasibility of effective and safe carbon dioxide storage in the De Lier gas field.

Cor Hofstee,<sup>1</sup> Fritz Seeberger,<sup>2</sup> Bogdan Orlic,<sup>1</sup> Frans Mulders,<sup>1,3</sup> Frank van Bergen,<sup>1</sup> and Radboud Bisschop<sup>2</sup>

**N**ederlandse Aardolie Maatschappij (NAM) рассматривает демонстрационный проект возможности закачивания CO<sub>2</sub> и хранения в окрестности нефтеперерабатывающего завода Shell в порту Роттердам. В качестве первого варианта хранения выделен выработанный газовый резервуар De Lier и было проведено обширное исследование возможностей относительно этого конкретного объекта. Это исследование было выполнено группами от владельца предприятия и исследовательского института.

Главной целью исследования было оценить безопасность и эффективную изоляцию CO<sub>2</sub>, который был закачен в газовый резервуар Holland Greensand на месторождении De Lier. Исследование этой возможности фокусировалось на следующих аспектах:

- Качественная оценка опасности
- Объем хранилища CO<sub>2</sub> и необходимое давление
- Взаимодействие резервуара с CO<sub>2</sub>, герметизация и флюиды
- Сохранность герметизации и нарушений
- Сохранность покинутых скважин
- Движение почвы
- Мониторинг технических условий

Эта статья даст обзор по качественному анализу опасности и оценке сохранности хранилища (резервуарное моделирование, герметизация и нарушение и сохранность скважины).

### Месторождение De Lier.

Газовое месторождение De Lier (рис. 1) является одним из наиболее старых активов NAM в концессии Rijswijk. Разработка началась в 1958 г. и прекратилась в 1992 г. при коэффициенте извлечения 69% для газа и 10% для конденсата. Газовый резервуар мощностью 45 м образован песчаниками Holland Greensand пачки на глубине приблизительно 1400 м. Эта пачка состоит из чередования зеленовато серых, глауконитовых, от тонкозернистых до мелко измельченных глинистых песчанников, местами алевролитовых песчанников с известковым или сидеритовым цементом, и оливково-серых аргиллитов. Кроме глауконитов пачка характеризуется особенностью интенсивного перемешивания осадков организмами. Распространение пачки Holland Greensand ограничивается на юге Западным Нидерландским бассейном, а на востоке Broad Fourteens Basin. На глубине 200 м под газовым резервуаром располагается песчано-сланцевый резервуар нефти мощностью 80 м De Lier. Два резервуара разделены последовательностью пачки Lower Holland Marl мощностью 70 м. Верхняя покрывка газового резервуара содержит осадки пачки Middle Holland Claystone мощностью 30 м, перекрытые осадками пачки Upper Holland Marl мощностью 70-100 м.

Структура состоит из вытянутой с северо-западном направлении антиклинали, ограниченной двумя нарушениями: юго-западный фланг структуры ограничен главным взбросом (границное нарушение De Lier), а северо-восточный фланг нормальным сбросом. Исходные давление и температура в резервуаре Greensand составляют 15 МПа и 58°C, соответственно. Пористость варьирует между 20% и 22%. Выработанный газовый резервуар на данный момент пробурен 51 покинутыми скважинами. Большая часть скважин производила добычу нефти с более глубинных горизонтов и только несколько скважин пробурены для закачивания на резервуаре Greensand. Имеется в распоряжении геологическая модель (в Petrel) месторождений.

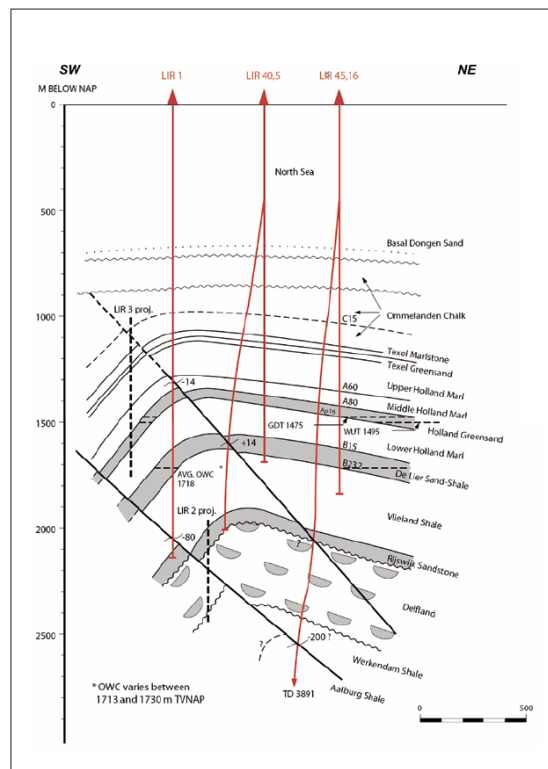


Рисунок 1 Схематический разрез месторождения De Lier.

<sup>1</sup> TNO B&O, P.O. Box 80015, 3508 TA Utrecht, The Netherlands.

<sup>2</sup> Nederlandse Aardolie Maatschappij (NAM), P.O. Box 28000, 9400 HH Assen, The Netherlands.

<sup>3</sup> GDF production Nederland B.V., P.O. Box 474, 2700 AH Zoetermeer, The Netherlands.

\* Corresponding author: Cor Hofstee, E-mail: cor.hofstee@tno.nl.

### Методология.

#### Анализ опасностей

Отправной пункт исследования суммарной возможности заключался в комплекции междисциплинарной группы экспертов от владельца предприятия и исследовательского института, чтобы определить и обсудить все возможные опасные ситуации, связанные с закачиванием CO<sub>2</sub> в месторождение De Lier. Особое внимание было уделено потенциальному риску, связанному с герметизацией, нарушениями и многочисленными покинутыми скважинами. Вслед за созданием этой рабочей группы был окончательно оформлен и выполнен перечень необходимых научно-исследовательских мероприятий.

#### Резервуарное моделирование

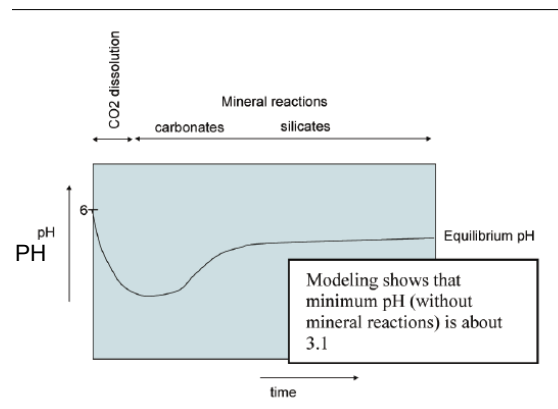
Было выполнено композиционное воспроизведение резервуара с помощью фирменного Shell моделирующего устройства MoReS, используя вышеупомянутую геологическую модель. Главной целью было оптимизировать операцию закачивания, смоделировать нарастание давления в резервуаре как функцию времени, объема хранилища и транспортировки и характер изменения (включая смешивание с остаточным природным газом) CO<sub>2</sub> в резервуаре. Отобранные CO<sub>2</sub> специфические алгоритмы в MoReS, которые до настоящего времени преимущественно использовались в прикладных программах для нефти и газа, были сопоставлены с таковыми в выделенных CO<sub>2</sub> моделях, таких как STOMP (White и Oostrom, 2000) и Simed II (CSIRO Petroleum). После сопоставления было решено, что немоделированные эффекты, исключенные из модели MoReS, не могут оказывать какое-либо существенное влияние на оценку опасности и возможности проекта, т. е. изменения натяжения на границе раздела фаз могут привести к несколько большей изменчивости и объему хранилища CO<sub>2</sub>, а перенос масс растворенного CO<sub>2</sub> должен быть очень маленьким по сравнению с объемом хранящегося CO<sub>2</sub>. С этих пор программа MoReS считалась пригодной для этой цели.

Геохимическое влияние CO<sub>2</sub>, находящегося на хранении в покинутом в настоящее время газовом месторождении De Lier, на минеральный состав породы и состав пластовой воды было оценено для коротких и длинных по времени периодов. Для вычисления длительного по времени химического влияния была применена геохимическая модель PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999).

В литературе (e.g. Novorka and Cohen, 2006) приведен опыт по трем экспериментам хранения CO<sub>2</sub> на газовом месторождении, который показал несмотря на различия локальных условий и истории эксплуатации относительно быстрое (от нескольких дней до нескольких месяцев) влияние на pH и состав пластовой воды. Следовательно, предполагается, что подобное влияние может наблюдаться на месторождении De Lier. Модельные вычисления на солевых растворах сопоставляемых резервуаров показывают, что на таком коротком интервале времени может быть предположено понижение уровня pH. Без защитного действия минерального раствора pH мог бы в конечном счете стать слишком низким, от 3 до 3.5. Однако минеральные реакции будут иметь место в периоды от короткого до среднего промежутка времени, которые, вероятно,

предотвращают такое резкое падение pH (Gaus et al., 2005). После начального падения pH, предполагается, что pH будет медленно увеличиваться в результате этих реакций. Минеральные реакции, вероятно, устанавливают сложный баланс между растворением минералов и одновременным выпадением минерального осадка как результат изменяющегося термодинамического равновесия при изменении pH условий. CO<sub>2</sub> в резервуаре может быть внесен в минералогический состав в течение этой минералогической реорганизации, и количество свободного CO<sub>2</sub> (т. е. в газовой/сверх критической фазе или растворе) будет медленно уменьшаться. Увеличение pH будет самым быстрым в тех частях резервуара, которые более насыщены карбонатами, так как скорость реакции карбонатов, в целом, выше, чем в силикатах (рис. 2).

Для установления условий окончательного равновесия, вычисленных PHREEQC, должно потребоваться несколько тысяч лет. Используя для расчетов уравнения отсутствующего минерала и термодинамики в программном обеспечении, было найдено, что количество реактивных минералов в резервуаре Greensand относительно ограничено. Тем не менее, минеральная реорганизация предполагает исчезновение (несущественное) некоторых минералов (таких как глауконит и альбит) и появление некоторых новых минералов (например, даусонит). Количественное определение влияния расчетных параметров затруднительно из-за неопределенности многих предположений. Тем не менее, была проведена оценка по конечному влиянию на пористость породы по сопоставлению совокупного минералогического объема породы до и после контакта с CO<sub>2</sub>. Это сравнение показало небольшое увеличение пористости, обусловленное закачиванием CO<sub>2</sub>. Так как количество реактивных минералов относительно ограничено, а водная фаза не мобильна, скважины на месторождении De Lier, предполагается, могут быть в течение длинного периода времени подвержены воздействию кислотной окружающей среды (предполагаемый pH согласно химическому равновесию 4.1).



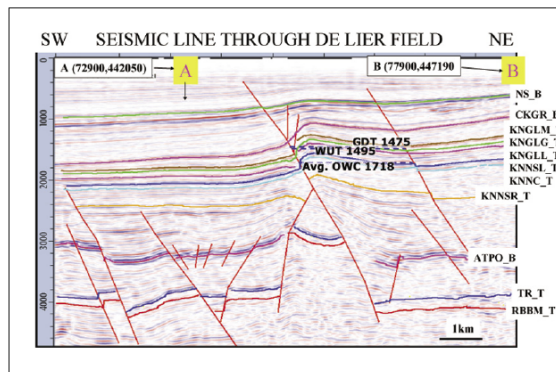
**Рисунок 2** Концепция предполагаемой эволюции pH во времени. Реальное проявление во времени карбонатных и силикатных реакций неизвестно. Однако, ожидается, что карбонатные реакции будут иметь место через некоторый период времени, от месяца до нескольких лет, после начала закачивания, в то время как силикатные реакции можно ожидать после периода времени от десятков до тысяч лет.

CO<sub>2</sub> секвестрация**Сохранность герметизации и нарушения**

Обусловленное более низким натяжением на поверхности раздела с соляным раствором, минимальное капиллярное давление для CO<sub>2</sub> в уплотненном слое (слое герметизации) ниже, чем для CH<sub>4</sub>. Предварительные вычисления, основанные на традиционной литературной оценке (Al-Bazali et al., 2005) минимального капиллярного давления для глинистых сланцев, показали, что минимальное капиллярное давление глинистых сланцев может быть временно и локально быть завышенным (т.е. вблизи скважин к концу стадии закачивания) только, если резервуар будет полностью заполнен (среднее давление в резервуаре равно начальному давлению газа). Это приведет к незначительному потоку CO<sub>2</sub> в уплотненный слой (слой герметизации). Предполагается, что любое просачивание CO<sub>2</sub> должно быть легко уловлено перекрывающим водоносным горизонтом. В случае заполнения резервуара, если начальное давление известно заранее, может потребоваться измерение капиллярного давления в покрывающих породах. В противном случае, чтобы избежать любое проникновение CO<sub>2</sub> в покрывающие породы, должно быть проведено предупредительное контрольное измерение для сохранения первоначального давления покрывающих пород, или перекрывающего водоносного горизонта в любое время. В общем, принимается во внимание ничтожно малое теоретическое просачивание CO<sub>2</sub> через покрывающие породы, обусловленное возможной незначительной относительной проницаемостью на кровле экстремально низко проницаемых сланцев и выпадением минерального осадка в покрывающих породах, если CO<sub>2</sub> сможет проникнуть в них.

Оценка допустимого диапазона нарушения герметичности (рис. 3) в соответствии с принципом степени заполнения трещин глинистым сланцем (Yielding et al., 1998), показала, что все нарушения, ограничивающие резервуар De Lier, загерметизированы. Область над контактом газа и воды (GWC) полностью герметизирована, в то время как самые ослабленные места в сбросовой смеси расположены в десяти метрах под первоначальным контактом газа и воды, и, следовательно, не будут контактировать с CO<sub>2</sub>. Также рассмотрена возможность возобновления деятельности взброса и нормального сброса, ограничивающих резервуар Holland Greensand на месторождении De Lier, которая является низкой из-за того, что 1) давление в резервуаре после перезакачивания не превосходит исходное давление в резервуаре, и 2) контраст плотности между уплотненными/рыхлыми породами резервуара и кровлей герметизирующего слоя низкий. Результаты моделирования, полученные по FE программе моделирования DIANA, показали, что деформация преимущественно эластичная и что максимальное сдвиговое смещение по нарушениям не превосходит 1 см. Пластическая деформация, которая может быть при взбросовом смещении, наблюдалась только локально на краях резервуара по мере выработки резервуара.

Чтобы сохранить ниже условия трещиноватости, максимальное давление на забое скважины (ВНР) должно быть ниже минимального общего напряжения на месте проведения работ. Минимальное значение для общего напряжения, которое определено в ходе испытания (обеспеченное NAM), равно 18 МПа в начале закачивания CO<sub>2</sub>, когда резервуар Holland Greensand был почти полностью выработан. В течение периода закачивания величина порогового предела полного напряжения увеличивается до 22.6 или 25.6 МПа (нижний и верхний предел) в конце периода закачивания.



**Рисунок 3** Интерпретационный сейсмический разрез через месторождение De Lier, показывающий различные нарушения.

Закачивание CO<sub>2</sub> могло бы быть причиной трещиноватости (непредусмотренной или намеренной), как только ВНР в скважине закачивания превышает минимальное значение полного напряжения. Распространение трещиноватости воспроизведено PWRI-FRAC (Shell программное обеспечение распространения трещиноватости). Анализ чувствительности в предположении закачивания CO<sub>2</sub> при постоянных сверхкритических условиях в течение периода закачивания выявил:

- Иницированная трещиноватость в Holland Greensand может распространяться вверх в кровлю герметизирующего уплотненного слоя, т.е. в пакку Middle Holland Claystone, на расстояние 2 м, предполагая скорость закачивания 1000 м<sup>3</sup>/д (радарман в кубе в день) с базисными условиями ВНР и температуры.
- Более высокая скорость закачивания, 2000 м<sup>3</sup>/д, которая не может быть реальной из-за ограниченных возможностей помпы или возможности приема Greensand, может быть причиной роста вертикальной трещины не более 6 м.
- Рост вертикальной трещины, будучи практически удерживаемым в пределах Greensand (непреднамеренной) трещиноватости, происходит в начале закачивания CO<sub>2</sub>, несмотря на то что резервуар все еще опустошенный.
- Уменьшение проницаемости Greensand с 100 mD до 20 mD и проницаемости верхнего уплотненного слоя с 10 mD до 0 mD, привело к увеличению роста вертикальной трещины с 2 до 3 м.
- Изменение плотности закачиваемого сверхкритического CO<sub>2</sub> с 600-800 кг/м<sup>3</sup> оказывает незначительное влияние на рост вертикальной трещины.
- Предпочтительно закачивание беспримесного CO<sub>2</sub> без значительного загрязнения. Увеличение загрузки твердых частиц приводит к более быстрому росту трещины.

Минералы, которые присутствуют в уплотненном слое, восприимчивы к геохимической реакции с CO<sub>2</sub>. Основываясь на модельных вычислениях и выше обсужденных предположениях, предполагается, что минеральная перегруппировка, рассчитанная на длительный период, реальна, если минералы находятся в контакте с флюидами, насыщенными CO<sub>2</sub>: минералогия почти 50% пород, вероятно, изменяется в течение длительного периода. Относительно высокий процент глинистых минералов (сметита), в частности, делает уплотненный слой химически реактивным.

Однако, образуются другие минералы, так как смектит постепенно растворяется. В целом, более вероятно, что будет увеличение объема (следовательно, пористость уменьшится), чем уменьшение объема. Можно предположить, что в действительности свойства герметичности уплотненного слоя с течением времени улучшаются. Однако, преждевременно делать окончательный вывод, так как другие факторы (например, предпочтительные места растворения, обусловленные распределением минералов, динамикой, геомеханикой) играют важную роль. В целом, можно констатировать, что сохранность герметичности не является проблемой.

#### Сохранность скважины

Был выполнен обзор литературных источников по возможной химической коррозии цемента г. Портленда и обсадных труб скважин. Согласно экспериментальной работе Barlet-Gouedard et al. (2006), диффузионно-контролируемое ухудшение цемента как функция времени может быть выражена как:

$$d = 0.2622\sqrt{t},$$

где  $d$  – мощность фронта изменений (мм), а  $t$  – время в часах. Согласно этому выражению, первичный цементный покров (около 2.5 см) может быть разрушен в течение нескольких лет, в то время как для скважинной заглушки (самая маленькая пробка длиной 6 м) это может произойти более, чем за 10000 лет. Это может означать, что экспериментальные условия (температура, давление, концентрация CO<sub>2</sub>, реактивная поверхность и т. д.), как описано Barlet-Gouedard et al. (2006), более жесткие, чем в резервуаре на месторождении De Lier. Перенесение экспериментальных результатов в условия De Lier привело к выводу, что CO<sub>2</sub>, вероятно, корродирует несколько сантиметров первичного цементного покрытия (и обсадной колонки) скважин в течение нескольких лет.

Скважины на месторождении De Lier были покинуты в соответствии с Голландским горным законом для природных газовых резервуаров с низким давлением. Большинство скважин проложены через зону закачивания CO<sub>2</sub> к более глубоко залегающим нефтяным пластам резервуара, и иногда необходима хорошая качественная цементная обсадка на уровне зоны закачивания CO<sub>2</sub>. Более того, покинутые скважины только что были испытаны на протечку при относительно низком давлении. Поэтому неизвестно, насколько прочной окажется сохранность этих скважин при более высоком давлении в резервуаре после закачивания CO<sub>2</sub>.

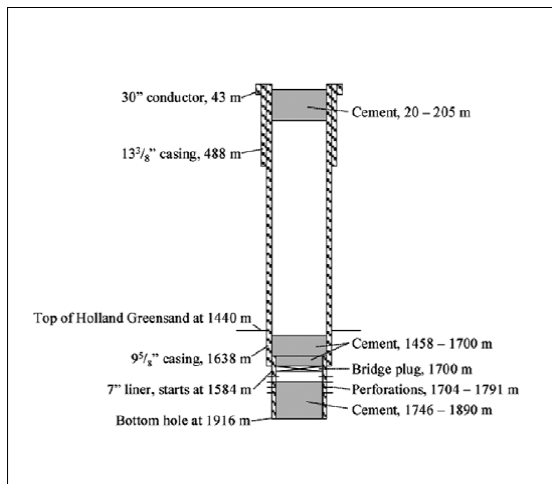


Рисунок 4 Схематическая диаграмма скважины после ликвидации

Большинство некоторых возможных проблем, однако, может быть связано с тем, что цементная пробка на уровне зоны закачивания CO<sub>2</sub> отсутствует. Рис. 4 показывает пример скважины, которая закрыта пробкой только на крыше нефтяного резервуара и на поверхности. Как упоминалось выше, при определенных масштабах времени CO<sub>2</sub> (в присутствии воды) потенциально корродирует и цемент и сталь скважин. Точные кинетические параметры разрушения цемента и стали на месторождении неопределенны и зависят от химической реактивности и флюидного потока, которые определяют снабжение и распространение реактивных продуктов. После того, как создается протечка, CO<sub>2</sub>, который находится под высоким давлением, может проникнуть и постепенно заместить соляной раствор внутри скважины. В конечном счете (масштаб времени неизвестен) вся скважина может заполниться CO<sub>2</sub>. В забое скважины (15 МПа, 57°C) плотность сверхкритического CO<sub>2</sub> около 600 кг/м<sup>3</sup>, которая уменьшается с поднятием в пределах газового столба. Внешняя температура также падает в этом направлении. Непосредственно под следующей цементной пробкой давление CO<sub>2</sub> рассчитывается в 10.8 МПа (T=11°C). При этих условиях CO<sub>2</sub> представлен в виде раствора (T<T<sub>c</sub>, P>P<sub>c</sub>). Это, возможно, является причиной конвекционных течений в столбе CO<sub>2</sub>, так как плотность CO<sub>2</sub> самая высокая на кровле. Конвекция может быть причиной конденсации водных паров в более холодной части скважины, которая вместе с присутствием CO<sub>2</sub> могла бы привести к устойчивым коррозионным условиям и возможной более высокой напорной протечке в более верхние горизонты.

#### Выводы

Эта статья приводит некоторые части анализа опасностей и оценку сохранности хранения на месторождении De Lier в западной части Нидерландов.

За исключением сохранности покинутой скважины было обнаружено, что все аспекты хранения CO<sub>2</sub> надежны и осуществимы, например, приемистость и реактивность пород скважины, сохранность покрывающих пород в отношении трещиноватости, теоретические и незначительные потоки через покрывающие породы, или растекание, которое может быть легко сдержано основными или второстепенными водоносными горизонтами. Скважины являются только потенциальными путями протечки в более поверхностные горизонты. Самая сильная потенциальная опасность, связанная со скважиной, которая была обнаружена, заключается в протечке из резервуара в скважину и через скважину в более поверхностные горизонты.



CO<sub>2</sub> секвестрация

Этот сценарий протечки может быть причиной значительного потока CO<sub>2</sub> в приповерхностные горизонты. Поэтому, в целом, можно заключить, что надежность и эффективное удерживание CO<sub>2</sub> на месторождении De Lieg не могут быть достигнуты без проведения ремонтных работ, в-первых, например, повторная ликвидация скважины, пока будут приняты меры для всех установленных опасных ситуаций. Нефтедобывающая компания решила, что опасность, связанная особенно с сохранностью скважины, нежелательна и нерентабельно уменьшать последствия, и поэтому выбрала другое месторождение, чтобы продолжить исследование возможности для хранения CO<sub>2</sub>.

Хотя исследование, как описано в этой статье, не привело к успеху проекта закачивания, оно дало знание о проблеме. Базируясь на этой информации, был выбраны резервуары для закачивания. Многие полученные результаты этого исследования могут быть легко использованы для других газовых резервуаров. Другой четкий вывод заключается в том, что при последующих технологических процессах ликвидации скважины важно отразить возможное перспективное использование резервуаров.

**Благодарности**

Это междисциплинарное исследование технических возможностей привлекло большое число экспертов из NAM и TNO, только некоторые из них могли быть включены в список авторов. Такое исследование технических возможностей было проведено как часть национального проекта CATO, который поддерживается правительством Голландии, и включает университеты,

неправительственные организации, частные компании и научно-исследовательские институты.

**Литература**

- Al-Bazali, T.M., Zhang, J. Chenevert, M.E., and Sharma M.M. [2005] Measurement of the sealing capacity of shale caprocks. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Texas. (SPE 96100-MS).
- Barlet-Gouedard, V., Rimmele, G., Goffe, B., and Pocherie, O. [2006] Mitigation strategies for the risk of CO<sub>2</sub> migration through wellbores. *IADC/SPE Drilling Conference*, Miami. (SPE paper 98924).
- Gaus, L., Azaroual, M., and Czernichowski-Lauriol, I. [2005] Reactive transport modelling of the impact of CO<sub>2</sub> injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). *Chemical Geology*, 217, 319-337.
- Hovorka, S.D. and Cohen, K. [2006] Update on the Frio Brine Pilot: 15 months after injection. *RITE International workshop*, Tokyo.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J [1999] User's guide to PHREEQC (version 2) - A computer program for specification, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water-Resources Investigations Report*, Denver, Colorado. (99-4259).
- White, M.D. and Oostrom, M. [2000] STOMP Subsurface transport over multiple phases, version 2, Theory Guide., *Pacific Northwest National Laboratory*, Richland, Washington. (PNNL-12030).
- Yielding, G., Freeman, B., and Needham, D.T [1997] Quantitative Fault seal prediction. *AAPG Bulletin*, 81, 897-917.