

УДК 622.277

С.Р. Боблях, канд. техн. наук,
О.С. Стадник, Р.М. Ігнатюк, П.К. Воробйов

Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне, Україна,
e-mail: Sergii_Bobliakh@yahoo.com

МОДЕЛЮВАННЯ ЗМІН, ЩО ВІДБУВАЮТЬСЯ В ПОКРИВАЮЧИХ ПОРОДАХ ПРИ ПІДЗЕМНОМУ ГЕОЛОГІЧНОМУ ЗБЕРІГАННІ CO₂

S.R. Bobliakh, Cand. Sci. (Tech.),
O.S. Stadnyk, R.M. Ignatiuk, P.K. Vorobyov

National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne, Ukraine,
e-mail: Sergii_Bobliakh@yahoo.com

MODELING OF CHANGES IN CAPROCK DURING CO₂ UNDERGROUND GEOLOGICAL STORAGE

Purpose. Geologic fixation represents an immediately available option for reducing the global environmental impact of CO₂ by removing large amounts of the gas from the atmosphere. The overall objective of this article is to assess the factors that impact injection and storage of CO₂ in deep saline aquifers and to understand how destabilization of chemical equilibrium can potentially damage the caprock.

Methodology. Because of the large spatial extent and long time scale, it is difficult to study the effect of CO₂ sequestration in saline aquifers via laboratory or field studies conducted over short periods of time. To address issues related to viability and risk of CO₂ injection into the subsurface we used geochemical software, which takes into account the thermodynamics and kinetics of chemical reactions and mass transport. A series of calculations were performed with a reactive transport program Crunch Flow, which gave us a chance to compare simulation results of pH and porosity profiles in the caprock in the acidified reservoir water and in non-acidified reservoir water.

Findings. The results of the modeling show that the injection of CO₂ can potentially have a significant effect on the caprock by changing the porosity due to the dissolution and precipitation of minerals, but that impact is limited to a zone from several decimeters to several meters of the caprock. After modeling, we observed that pH variations along the profile are much smaller in amplitude in the non-acidified water reservoir than in the acidified water reservoir. On the other hand, the impact on porosity by the non-acidified water reservoir is greater than by the acidified water reservoir.

Originality. The impact of the diffusion of dissolved CO₂ in the caprock is limited in vertical extension. The amplitude depends essentially on the pH of the water in the reservoir at the interface with the caprock. In this scenario, the consequences of the long term CO₂ influence on the caprock integrity appear to be small, especially in the context of carbonate-dominant storage systems.

Practical value. The obtained results will help us to predict what will happen with the carbonate caprock minerals, when CO₂ will be injected underground.

Keywords: fossil fuels, carbon dioxide, emission, sequestration, saline aquifers, injection, equilibrium, porosity, diffusion

Statement of the problem and its relation to important scientific and practical tasks. The world's consumption of energy increased rapidly in the past century, with a large portion of the usage coming from the combustion of carbon-based fossil fuels such as coal, petroleum and natural gas. Carbon dioxide (CO₂) which causes greenhouse effect is typically formed via the combustion of fossil fuels. Excess levels of CO₂ in the atmosphere could lead to an increase in the average global temperature and lead to adverse climatic changes. World CO₂ emissions are expected to double by the year 2030 if no specific policy initiatives and measures are taken. The quantities of stationary CO₂ emissions for world's regions are shown in fig.1 as a proportion of the total 2010 stationary emissions.

The distribution of stationary CO₂ emission sources by industry sector is shown in fig. 2 [2]. Power plants dominate the statistics with 54% of all identified stationary CO₂ emission sources. The next highest category is the cement industry with its 15% of all sources and the gas processing sector with its 12%.

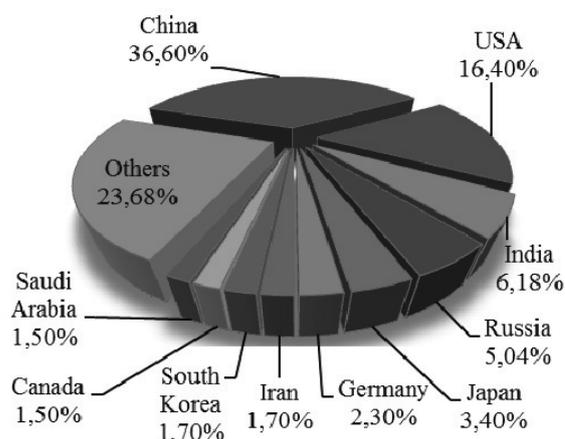


Fig. 1. CO₂ emission sources by geographical region [1]

Sequestration of anthropogenic CO₂ emissions remains an important and viable strategy in the worldwide effort to reduce the human contribution to climate change. The viability of newly constructed power plants largely depends upon the available method of sequestering the significant

portion of the CO₂ they generate. The need for technologies capable of accomplishing this task is apparent.

The capture and sequestration, or secure storage, of CO₂ released by power plants and steel/cement factories can be perceived as a long term strategy towards significant reduction in CO₂ emissions.

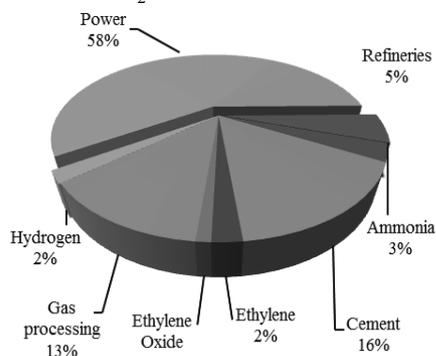


Fig. 2. Distributions of CO₂ emission sources by industry sector

Analysis of recent researches and publications, which discuss current issues. For the last years various CO₂ capture methods and power generation technologies were examined with respect to net power generation efficiency, amount of CO₂ captured, and scale-up considerations. The capture methods investigated membrane technologies for both pre- and post-combustion separation of CO₂ and adsorption/absorption technologies. Also, advanced power generation technologies evaluated were: oxy-combustion, chemical-looping combustion (CLC), natural gas reforming combined cycle (NGRCC), and integrated gasification combined cycle (IGCC).

The general sequestration areas that were examined in the literature review included oceanic storage, geologic storage, and mineralization.

Geologic methods of sequestration involve the capture of CO₂ emissions from the waste streams of fossil-fuel burning power plants, or other high volume CO₂ producing plants, and subsequent compression for transportation to a suitable disposal site for pressurized injection [3]. In the geologic medium, suitable disposal sites include oil/natural gas wells that are either under producing or no longer in production, un-mineable coal seams, deep saline aquifers, and deep ocean injection, where pressure and temperature boundaries maintain CO₂ in its liquid phase. Each of these methods presents some unique benefits and challenges. Fig. 3. shows the phase diagram of CO₂ [2].

Deep saline aquifers are widespread in many parts of the world, and their use needs fewer costs on infrastructure associated with pipeline construction. The storage capacity of saline aquifers is high, with a global capacity estimated between 300 and 10,000 GtCO₂ [4]. Residence time in saline aquifers is long ranging from hundreds to several thousand years [5], depending on the local hydrologic gradients. Such aquifers are typically not suitable for irrigation and other uses, so injection of CO₂ into them has limited environmental impact and less likely to present a problem for potential future use.

Coal bed injection involves the injection of CO₂ into deep coal seams, where the combined influence of physi-

cal trapping from low permeability surroundings and physical or chemical adsorption to the coal structure serves to contain the injected gas [6]. As an additional benefit, the possibility of a recoverable reserve of methane presents an attractive economic solution.

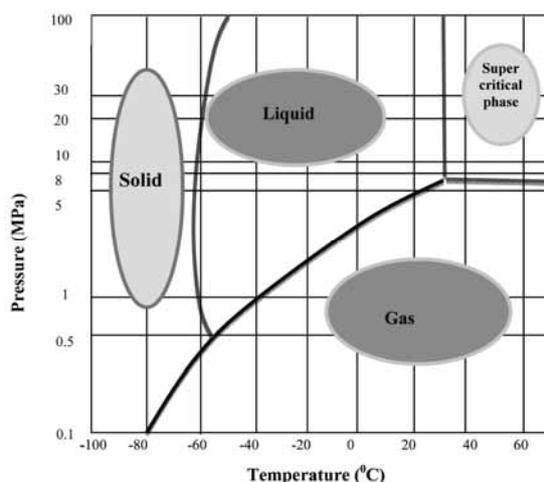


Fig. 3. CO₂ phase diagram

Oil and Gas Reservoir Injection. Both depleted and active fossil fuel reservoirs are potential storage space for CO₂ in underground formations. CO₂ may be injected directly into a depleted or inactive reservoir without expectation of any further oil production, or the CO₂ injection may result in enhanced oil/gas recovery and simultaneous CO₂ sequestration. CO₂ may also be injected into producing oil and gas reservoirs, where CO₂-enhanced oil recovery and CO₂-enhanced gas recovery will offer an economic benefit.

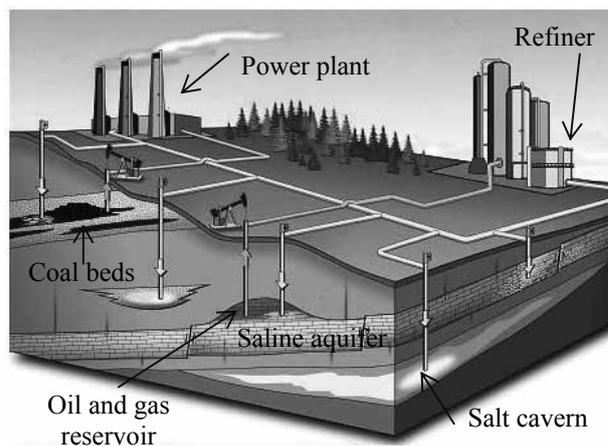


Fig. 4. Options for storing CO₂ in deep underground geological formations

Deep ocean injection, as a sequestration method, utilizes the ocean as a storage medium for containing either gaseous or liquefied CO₂. Injection of gaseous CO₂ to the ocean occurs at depths between 500 and 2,000 meters below the ocean surface and works on the principle that the injection gaseous CO₂ will diffuse into the seawater and react to form carbonates which will then settle to the bottom [7]. The other form of deep ocean injection is to in-

ject liquefied (compressed) CO₂ at a depth greater than 3,000 meters where the density difference between the ocean water and the liquefied CO₂ will cause the CO₂ to settle downward where it will form a pool on the ocean floor. Research is ongoing to determine the effects of sequestering CO₂ through this method. Currently it is predicted that diffusion of the CO₂ pool into the deep ocean waters will cause the oceans pH to decrease leading to an acidic ocean as well as the potential for an early release of the CO₂ back to the atmosphere.

Unsolved aspects of the problem. Because of the scope of the investigation, the field of options had to be reduced. The deep saline aquifer injection was pursued because they are very common in location and would not require large transport distances from existing sites, has high storage capacity, has long retention times, does not present unreasonable environmental risks, and utilizes mature and well known technology.

The injected CO₂ is usually at supercritical conditions. Under these conditions, the fluid properties of CO₂ are similar to both a liquid phase (density 200...900 kg/m³) and a gas phase (low viscosity). Also, CO₂ is very soluble in water. Its migration in porous media (reservoirs and caprocks) containing water involves capillary effects. Since CO₂ is less dense than water, it will rise in the reservoir. A fraction of this CO₂ will be trapped in the porosity (capillary trapping or hydrodynamic trapping) and the rest will reach the structural trap (or stratigraphical trap) constituted by the caprock. The caprock will therefore be in physical contact with the CO₂ during most of the storage lifetime.

Any heterogeneity in the caprock, such as small cracks or fractures, will facilitate the migration of CO₂ into the caprock. The behavior of these preferential pathways and the reactivity with the CO₂-rich fluids is critical for the understanding of the evolution of the confinement properties of the caprock. In this connection, the dissolution of the mineral phase constituting the cement of the rock (e.g. carbonates) can potentially open or close the porosity and affect the permeability as well as create cracks and fractures.

A crucial aspect of geologic sequestration is the leakage potential of CO₂ out of the target formation. From a global perspective, leakage of CO₂ from reservoirs would make CO₂ sequestration less effective, or even ineffective.

Leakage can occur through the caprock on top of the storage aquifer, it may also occur through a faulted zone, especially when the fault covers all the geological layers from the surface to the basement rock. Leakage through the caprock can basically occur by three processes: 1) diffusion through the pore system, 2) capillary transport through the pore system, 3) multiphase migration through a micro-fracture network, or by a combination of any of these.

Furthermore, leakage could occur through abandoned wells. Abandoned wells may act as a bypass to the atmosphere if these were not sealed properly. The abandoned well leakage of CO₂ can occur via any of several possible pathways along a well (fig. 5): a) leakage between the cement and the outside of the casing, b) be-

tween the cement and the inside of the metal casing, c) within the cement plug itself, d) through deterioration (corrosion) of the metal casing, e) deterioration of the cement in the annulus, f) leakage in the annular region between the formation and the cement [8].

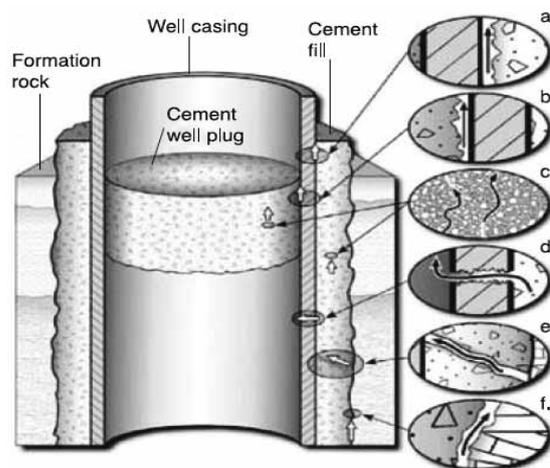


Fig. 5. Possible leakage pathways in an abandoned well

Formulation of the problem. In this article we tried to understand how destabilization of chemical equilibrium can potentially damage the caprock.

Statement of main research data with substantiation of scientific results. We performed several simulations of caprock changes during CO₂ underground geological storage, considering initial porosity 15%, diffusion coefficient 10⁻¹¹ m/s, temperature 80°C, storage time up to 2000 years. A series of calculations were performed with reactive transport program Crunch Flow [9–10]. We tried to compare simulation results of pH and porosity changes in the caprock of the acidified water reservoir and non-acidified water reservoir.

After modeling, we observed that pH variations along the profile are much smaller in amplitude in the non-acidified water reservoir (ranging between 6.0 and 6.52) than in the acidified water (ranging between 4.7 and 6.6) fig. 6 and fig. 8.

The non-acidified water impact on porosity (ranging between 15.0 and 16.3) is greater than this of the acidified water (ranging between 15.0 and 15.8) fig. 7 and fig. 9. However, no decrease of the porosity is observed in the first meter of the caprock under the non-acidified water reservoir.

Conclusions. Under the assumptions and the initial and boundary conditions considered here, the impact of the diffusion of dissolved CO₂ in the caprock is limited in vertical extension. The amplitude depends essentially on the pH of the water in the reservoir at the interface with the caprock (increase in caprock porosity in the first centimeters is higher for the non-acidified water reservoir). In these scenarios, the long term consequences of the CO₂ perturbation on the caprock integrity appear to be small, especially in the context of carbonate-dominant storage systems.

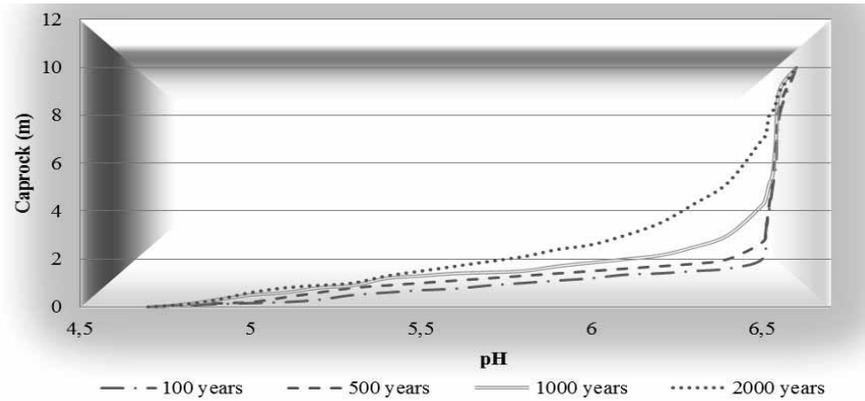


Fig. 6. pH profiles in the caprock in the acidified water reservoir

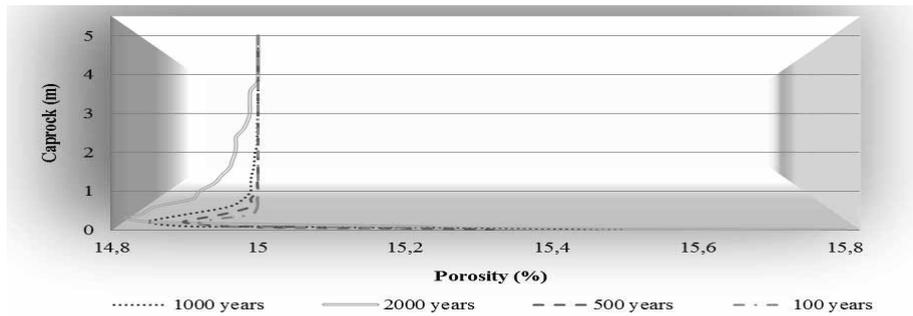


Fig. 7. Porosity profiles in the caprock in the acidified water reservoir

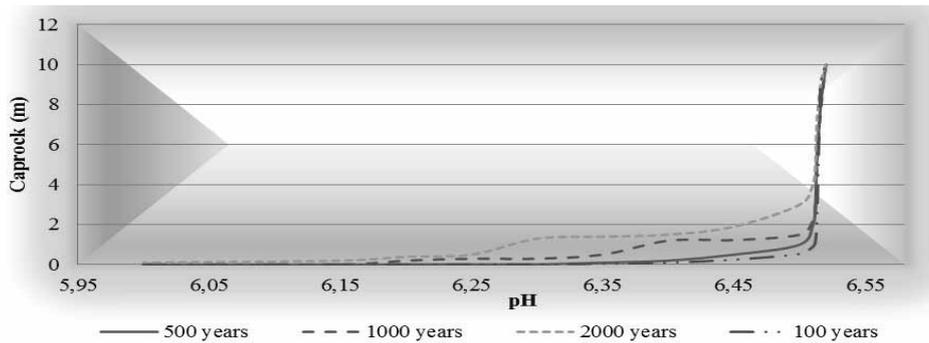


Fig. 8. pH profiles in the caprock in the non-acidified water reservoir

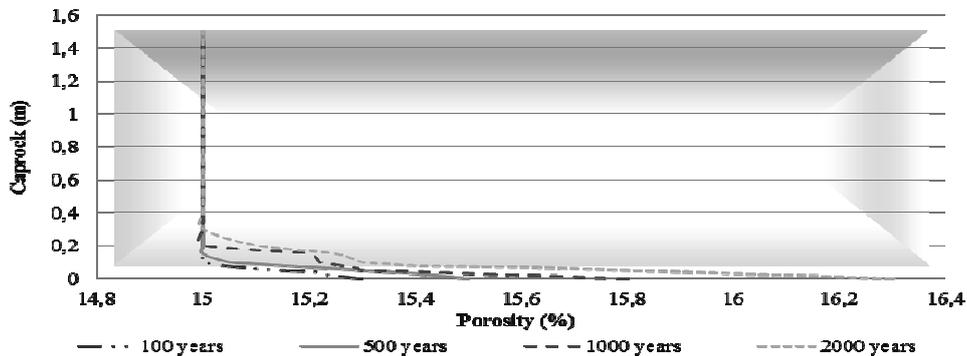


Fig. 9. Porosity profiles in the caprock in the non-acidified water reservoir

So, the results of the modeling show that the injection of CO₂ can potentially have a significant effect on the caprock by changing the mineralogy and changing the porosity due to the dissolution and precipitation of minerals. Although, the impact on the caprock is limited to the narrow zone

(from several centimeters to several meters). The results of the modeling show that the impact of the reactivity with CO₂ rich fluids with the carbonate minerals potentially induces significant changes of porosity. Nevertheless, this reactivity is limited to the first centimeters of the caprock.

References

1. Friedlingstein, P., Houghton, R.A., Marland, G., Hacker, J. and Boden, T.A. (2010), "Update on CO₂ emissions", *Nature Geoscience*, no.3.
2. Metz, B., Davidson, O. and Coninck, H.D. (2004), IPCC, special report on carbon dioxide capture and storage, in Summary of policymakers and technical summary, Intergovernmental Panel on Climate Change: United Nations.
3. Bachu, S. (2000), "Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change", *Energy Conversion and Management*, no.41(9).
4. Bruant, R.G., Guswa, A.J., Celia, M.A. and Peters, C.A. (2002), "Safe storage of CO₂ in deep saline aquifers", *Environmental Science & Technology*, 36(11).
5. Zhang, Z.X., Wang, G.X., Massarotto, P. and Rudolph, V. (2006), "Optimization of pipeline transport for CO₂ sequestration", *Energy Conversion and Management*, no.47(6).
6. Callison, D., Jones, J. and Shelley, B. (2002), "Field studies of enhanced methane recovery and CO₂ sequestration in coal seams", *World Oil*, no.223(12), pp. 56–60.
7. Voormeij, D.A. and Simandl, G.J. (2004), "Geological, ocean, and mineral CO₂ sequestration options: A technical review", *Geoscience Canada*, no.31(1), pp. 11–22.
8. Gasda, S.E., Bachu, S., Celia, M.A. (2004), "The potential for CO₂ leakage from storage sites in geological media: analysis of well distribution in mature sedimentary basins", *Environmental Geology*, no.46(6–7), pp. 707–720.
9. Steefel, C.I. (2009), "CrunchFlow software for modeling multicomponent reactive flow and transport. User's manual", *Earth Sciences Division. Lawrence Berkeley, National Laboratory, Berkeley, CA*. October 12 – 91 p.
10. Steefel, C.I. and Lasaga, A.C. (1990), *Evolution of dissolution patterns: Permeability change due to coupled flow and reaction*. In *Chemical Modeling in Aqueous Systems II* (ed. D.C. Melchior and R.L. Bassett), ACS Symp. Ser. no.416, 212–225.

Мета. Геологічне зв'язування CO₂ дозволяє відразу пом'якшувати глобальний вплив на навколишнє середовище шляхом видалення великих об'ємів цього газу з атмосфери. Головною метою цієї статті є оцінка факторів, що впливають на ін'єкції і зберігання CO₂ у глибоких солоних водоносних горизонтах та прогноз руйнування покриваючих порід у результаті дестабілізації хімічної рівноваги.

Методика. Унаслідок великої масштабності проектів та довгих хронологічних рамок, сьогодні важко вивчати вплив секвестрації CO₂ у солоних водоносних горизонтах за допомогою лабораторних і польових досліджень, що виконуються у короткі терміни часу. Для вирішення питань, що пов'язані з доцільністю та ризиком закачування CO₂ під землю, ми використали геохімічне програмне забезпечення, що враховує термодинаміку й кінетику хімічних реакцій та масоперенесення. Серія розрахунків була здійснена за допомогою програми для реактивного транспорту Crunch Flow, що

дало нам можливість порівняти результати моделювання зміни кислотності й пористості у покриваючих породах сховища із підвищеною кислотністю водоносного горизонту та у сховищі без підвищеної кислотності.

Результати. Результати моделювання показали, що ін'єкції CO₂ потенційно можуть чинити вплив на покриваючі породи, змінюючи їх пористість за рахунок розчинення та осадження мінералів у зоні від декількох дециметрів до кількох метрів. Після моделювання ми виявили, що зміна рН вздовж профілю значно менша за амплітудою в невідкисленому сховищі, ніж у тому, що має підвищену кислотність. З іншого боку, вплив на пористість покриваючих порід у водоносних пластах без підвищеної кислотності більший, ніж у тих, що мають підвищену кислотність.

Наукова новизна. Вплив дифузії розчиненого CO₂ на покриваючі породи та його вертикальне поширення є обмежений, а амплітуда суттєво залежить від рН води у водоносному пласті на контакт із покриваючою породою. Таким чином, наслідки впливу тривалого зберігання CO₂ на цілісність покриваючих порід є невеликими, особливо для умов із домінуванням у системі карбонатів.

Практична значимість. Отримані результати дозволяють нам прогнозувати зміну карбонатних покриваючих порід у разі підземного закачування CO₂.

Ключові слова: горючі корисні копалини, діоксин вуглецю, емісія, зв'язування, солоні водоносні пласти, рівновага, пористість, дифузія

Цель. Геологическое связывание CO₂ позволяет сразу смягчать глобальное воздействие на окружающую среду путем удаления больших объемов этого газа из атмосферы. Главной целью этой статьи является оценка факторов, влияющих на ин'екции и хранения CO₂ в глубоких соленых водоносных горизонтах и прогноз разрушения покрывающих пород в результате дестабилизации химического равновесия.

Методика. Вследствие большой масштабности проектов и долгих хронологических рамок, сегодня трудно изучать влияние секвестрации CO₂ в соленых водоносных горизонтах с помощью лабораторных и полевых исследований, выполняемых в короткие сроки времени. Для решения вопросов, связанных с целесообразностью и риском закачки CO₂ под землю, мы использовали геохимическое программное обеспечение, учитывающее термодинамику и кинетику химических реакций и массоперенос. Серия расчетов была осуществлена при помощи программы для реактивного транспорта Crunch Flow, что дало нам возможность сравнить результаты моделирования изменения кислотности и пористости в покрывающих породах хранилища с повышенной кислотностью водоносного горизонта и в хранилище без повышенной кислотности.

Результаты. Результаты моделирования показали, что ин'екции CO₂ потенциально могут оказывать влияние на покрывающие породы, изменяя их пористость за счет растворения и осаднения минералов в зоне от нескольких дециметров до нескольких мет-

ров. После моделирования мы обнаружили, что изменение pH вдоль профиля значительно меньше по амплитуде в неподкисленном хранилище, чем в том, что имеет повышенную кислотность. С другой стороны, влияние на пористость покрывающих пород в водоносных пластах без повышенной кислотности больше, чем у имеющих повышенную кислотность.

Научная новизна. Влияние диффузии растворенного CO₂ на покрывающие породы и его вертикальное распространение ограничено, а амплитуда существенно зависит от pH воды в водоносном пласте на контакте с покрывающей породой. Таким образом, последствия

влияния длительного хранения CO₂ на целостность покрывающих пород являются небольшими, особенно для условий с доминированием в системе карбонатов.

Практическая значимость. Полученные результаты позволят нам прогнозировать изменение карбонатных покрывающих пород при подземной закачке CO₂.

Ключевые слова: *горючие полезные ископаемые, диоксид углерода, эмиссия, связывание, соленые водоносные пласты, равновесие, пористость, диффузия*

Рекомендовано до публікації докт. техн. наук М.Д. Будзом. Дата надходження рукопису 20.01.12.

УДК 621.921.34-2: 622.24.05

**В.Н. Ткач, д-р физ.-мат. наук, ст. научн. сотр.,
А.М. Исонкин, канд. техн. наук, ст. научн. сотр.**

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина, e-mail: Almis343@ukr.net

ВЛИЯНИЕ КРИОГЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В БУРОВОМ ИНСТРУМЕНТЕ

**V.N. Tkach, Dr. Sci. (Phys.-Math.),
Senior Research Fellow,
A.M. Isonkin, Cand. Sci. (Tech.), Senior Research Fellow**

V. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine,
e-mail: Almis343@ukr.net

INFLUENCE OF CRYOTREATING ON CHANGE OF PROPERTIES OF SYNTHETIC DIAMONDS AND EFFICIENCY OF THEIR APPLICATION IN DRILLING TOOLS

Цель. Оценка влияния повышения прочности синтетических алмазов в результате изменения их исходного напряженно-деформированного состояния после криогенной обработки на работоспособность породоразрушающего инструмента. В качестве объекта исследований были выбраны синтетические термпрочные алмазы AC160T зернистостью 355/300 мкм.

Методика. В статье предложена методика оценки прочности синтетических алмазов при одноосном сжатии до и после криогенной обработки в среде жидкого азота. Изменение исходного напряженно-деформированного состояния алмазов, способствующее повышению их прочности в результате криогенной обработки, основано на немонотонном изменении интегральной интенсивности дифракционной составляющей линии Косселя, обусловленном изменением дефектной структуры. Работоспособность алмазного породоразрушающего инструмента оценивалась по результатам исследований износостойкости импрегнированных буровых коронок и энергетических затрат при бурении ими горной породы.

Результаты. Изучен характер изменения статической прочности алмазов из пробы, подверженной криогенной обработке. Практический интерес представляет существенное повышение значений прочности алмазов путем их перераспределения в сторону увеличения в пробе зерен с прочностью в диапазоне 350Н–500Н. Для алмазов с исходной прочностью зерен в диапазоне 500Н–550Н рост этого показателя незначителен, что можно объяснить низким уровнем изменения исходного напряженно-деформированного состояния кристаллов.

Научная новизна. Установлено, что после низкотемпературного термоциклирования происходит повышение статической прочности синтетических алмазов, вызванное необратимым изменением исходного напряженно-деформированного состояния кристаллов, обусловленное упорядочением дефектной структуры кристаллической решетки.

Практическая значимость. Показаны преимущества использования метода криогенной обработки синтетических алмазов перед их использованием для оснащения алмазного породоразрушающего инструмента. Повышение статической прочности синтетических алмазов, используемых для оснащения буровых коронок, благодаря использованию данного метода, способствует повышению показателей их работоспособности.

Ключевые слова: *криогенная обработка, прочность, синтетические алмазы, буровые коронки*

Постановка проблемы. Современная тенденция развития процесса бурения горных пород заключается

во все более широком использовании синтетических алмазов для оснащения бурового геологоразведочного инструмента. При этом его работоспособность во многом зависит от качества применяемых алмазов.