

DOI: 10.11779/CJGE2022S2029

MICP 技术用于地质碳封存的微观机理研究初探

王誉泽, 鲁 鋈

(南方科技大学海洋科学与工程系, 广东 深圳 518055)

摘要: 微生物诱导碳酸钙沉淀 (MICP) 技术通过生物化学反应生成碳酸钙矿物, 可用于密封地质碳封存盖层大孔隙和微裂缝, 减少 CO₂ 泄露。地质碳封存地层常处于高温状态, 而目前对高温条件下 MICP 的机理研究尚不多见。使用巴氏芽孢杆菌, 借助微流控观测平台, 研究了 50℃ 条件下 MICP 矿化晶体的特性及生长规律。此研究阐释了 MICP 技术在高温下应用的可能, 合理增加菌液和胶结液的注射次数可有效提高 MICP 化学转化率, 显著降低岩土体渗透系数。研究结果加深了高温条件下 MICP 矿化机理的理解, 有助于推进 MICP 技术在地质碳封存领域的应用。

关键词: 地质碳封存; MICP 矿化; 高温; 微流控技术; 密封孔隙

中图分类号: TE822; TU472 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 4548(2022)S2 - 0134 - 05

作者简介: 王誉泽(1989—), 女, 南方科技大学副教授, 博士生导师, 主要从事岩土体微生物矿化加固技术、碳中和技术及重金属污染治理技术的研究。E-mail: wangyz@sustech.edu.cn。

Preliminary study on microscopic mechanisms of MICP used for geological carbon sequestration

WANG Yu-ze, LU Yun

(Department of Ocean Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

Abstract: The microbially-induced carbonate precipitation (MICP) can fill the pores and fractures of soil and rock. Therefore, the MICP can potentially be used in geological carbon sequestration (GCS) to seal the pores and microfractures that may result in CO₂ leakage. The GCS requires a high temperature environment. However, few researches have focused on the behavior of MICP at high temperatures. The characteristics and growth of calcium carbonate crystals in the MICP at 50℃ are studied by a microfluidic observation platform. The results indicate that increasing the injection numbers of bacterial suspension and cementation solution can increase the chemical transform efficiency of MICP, reduce the permeability coefficient of soils and enhance the capability of MICP. The results of this study help to advance the application of MICP in the field of GCS.

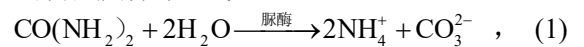
Key words: GCS; MICP; high temperature; microfluidic technology; sealing pore

0 引言

CO₂ 负排放已成为国家战略目标, 地质碳封存将 CO₂ 从工业排放源分离、捕集、转换为超临界 CO₂ 并输运到合适的地点注入深部地层进行封存, 是一种极具前景的负排放技术。GCS 技术面临的主要问题是 CO₂ 泄露。泄露的主要途径有井筒、盖层裂缝以及盖层渗透性较大的区域。因此, 减少地质碳封存中的 CO₂ 泄露需要研究封堵裂缝以及降低渗透性的有效方法。

传统修复裂隙的材料主要为微水泥和超细水泥, 但由于其极具黏性, 可能无法充分渗透并完全密封裂缝, 修复成功率低于 50%。近年来基于凝胶、环氧树脂、纳米材料和微生物诱导碳酸盐沉淀技术 (microbially-induced calcium carbonate precipitation, MICP) 等微裂隙修复材料兴起, 其黏度较小, 能够填充微小裂缝和减少油气泄漏。表 1 中比较了四种不同

的修复技术, 其中 MICP 技术黏度最低, 可渗透 2~5 μm 缝隙, 在地质碳封存中极具优势, 作用机理如图 1 所示。MICP 技术将细菌悬浊液和低黏度胶结液注入岩土体的微裂隙及小孔隙中, 原位生成碳酸盐矿物, 密封微裂隙, 减少 CO₂ 泄漏, 增强碳封存效率。基于尿素水解的 MICP 技术是目前研究的热点, 在此过程中, 脲酶菌通过产生脲酶快速水解尿素, 产生 NH₄⁺ 和 CO₃²⁻, 提高反应体系的 pH 值 (式 1), 在存在 Ca²⁺ 的条件下, 形成碳酸钙 (式 2) [1]。



基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52171262); 深圳市科创委面上项目 (JCYJ20210324103812033)

收稿日期: 2022 - 12 - 06

表 1 修复微裂缝和孔隙的技术

技术	可渗透的最小缝/ μm	初始黏度/cP
微水泥、超细水泥	120~150	16~250
凝胶、环氧树脂	5~50	80~500
纳米材料	<1~3	200
MICP	2~5	1~3

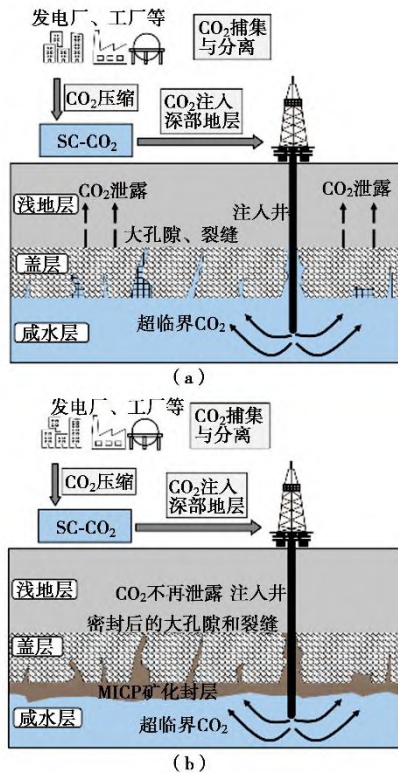
图 1 MICP 在 CO₂ 地质封存中的作用机理示意图

Fig. 1 Schematic of mechanisms of MICP used for GCS

超临界 CO₂ 地质储层压力大于 7.4 MPa, 温度大于 31.1°C, 因此将 MICP 技术应用于碳封存领域需考虑储层高温和高压的影响。已有研究表明高压对 MICP 矿化效果影响较小。温度对微生物活性影响显著, 从而影响 MICP 矿化效果。尿素水解菌最适生长温度为 30°C~35°C, 高温作用下, 细菌活性衰减较快, 产脲酶速率降低, 影响 MICP 矿化效果。

微流控芯片通过将反应物引入微米级的管道中实现对微观反应过程的实时观测。微流控芯片根据三维砂土样品的横截面图像设计, 按照标准光刻技术进

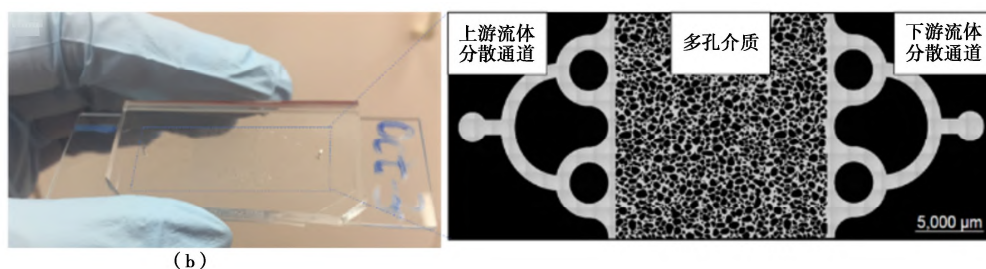


图 2 微流体芯片的二维设计图

Fig. 2 Two-dimensional design of microfluidic chip

行加工, 使用聚二甲基硅氧烷和玻璃建合而成^[1] (图 2)。Wang 等^[1-3]使用微流控芯片, 通过 Axio Observer Z1 显微镜相位场照明和 10×倒置物镜采集观测微流控芯片内 MICP 过程, 采用 Zeiss Axio Vision 图像分析软件对图像进行分析, 确定相应晶体的面积和个数, 进而对 MICP 的微观过程及影响机理进行了系统研究。

本文采用 Wang 等^[3]所用的微流控芯片技术及观测和定量分析手段, 对在地质碳封存通常所需温度 50°C 下 MICP 的矿化效率、晶体的生长特性、孔隙密封效果及渗透性降低规律进行研究。此研究有助于优化宏观尺度下 MICP 密封裂隙增强 CO₂ 地质封存的能力。

1 材料和方法

1.1 细菌悬浮液和胶结液的配置

实验采用巴氏芽孢杆菌 (DSM 33), 参考 Wang 等^[1]描述的细菌培养过程和浓度测试方法, 培养至 OD₆₀₀ 为 1.0。细菌活性根据 Whiffin^[4]所述方法采用电导率仪测定, 测量 3 次, 取平均值为 45 mM/h。胶结液成分为 0.5 M 氯化钙、0.75 M 尿素和 3 g/L 营养肉汤^[2]。

1.2 菌液和胶结液注射方式

MICP 实验参考 Wang 等^[2]采用细菌与胶结液分开注入模式, 首先将菌液注入芯片, 保持 50°C 静置 1.5 h; 然后第一次向芯片内注入胶结液, 保持 50°C 静置 6 h; 之后注入第二次胶结液, 保持 50°C 静置 18 h。接着再注入第二次菌液, 重复以上步骤, 直至第十次胶结液注入 18 h 后结束实验。本文菌液和胶结液的注入体积选为 1.25 PV, 注入速度均为 5.6 PV/h, 该参数有利于细菌的均匀分布^[1] (1 PV=8.4 μL)。

1.3 晶体大小和数量的量化方法

Wang 等^[3]观测到晶体形状复杂, 引入等效直径代表晶体大小。本文参考 Wang 等^[3]的处理方法, 首先计算出单个晶体的面积, 算得其等效直径, 按等效直径计算得到的半球体体积。晶体数量采用直接计数量化获得。

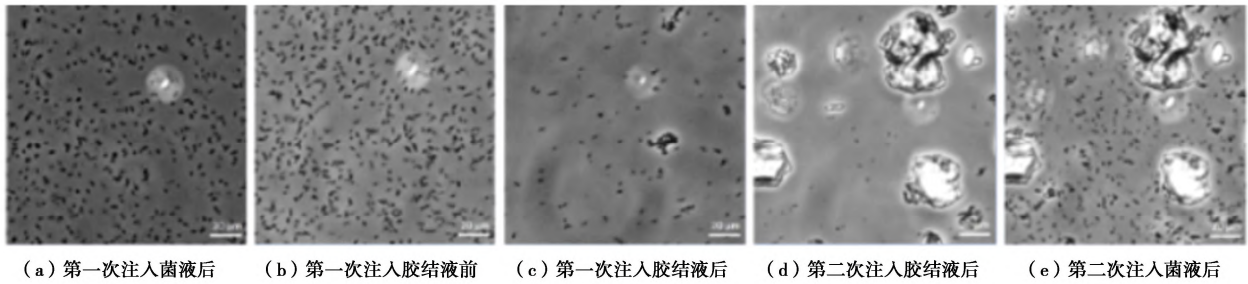


图3 第一、二次注射菌液和胶结液后微流控芯片内细菌图像

Fig. 3 Images of bacteria in microfluidic chip after first and second injections of bacterial solution and cementation solution

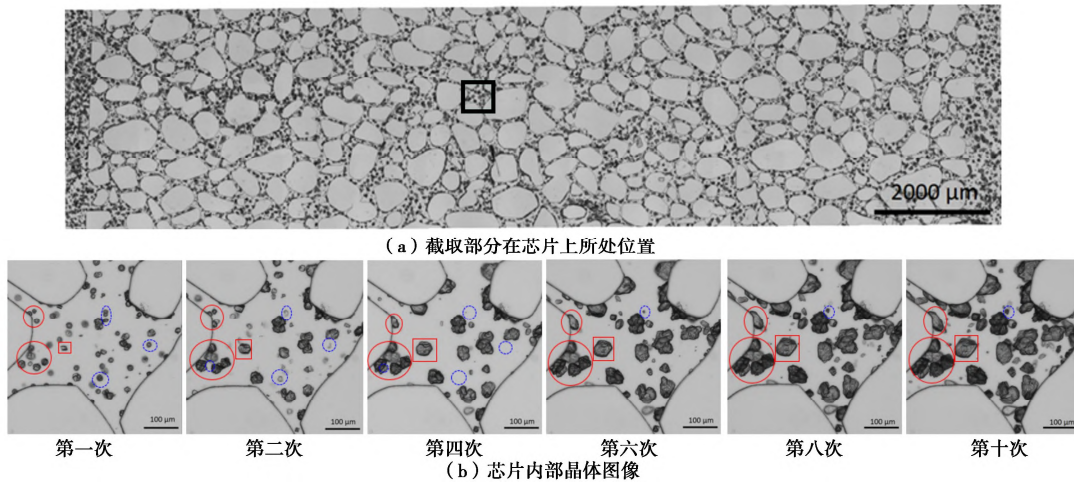


图4 截取部分在芯片上所处位置(图中方框位置)与芯片内部晶体图像

Fig. 4 Positions of square in microfluidic chip selected (indicated by square) and images of pores

2 结果和讨论

2.1 细菌数量

以往研究表明,巴氏芽孢杆菌具有鞭毛、菌毛并可分泌胞外多糖等基质,使其附着在固体表面,并生活在固-液界面上。胶结液注射会清除悬浮或者附着较弱的细菌,降低细菌数量。实验过程中细菌数量变化如图3所示。第一次注入胶结液细菌被大量冲走,剩余数量不足注入前的40%,第二次注入胶结液后,细菌数量不足第一次注入前的5%;注入第二次菌液,孔隙内细菌大量且较均匀分布(图3(a)~(e))。因此本文采用的注射方法是每隔两次胶结液注入后补充注入一次菌液,通过补充注入菌液增加细菌数量。

2.2 碳酸钙晶体大小、数量和生长速率

大而多的晶体可以较好地密封裂缝及孔隙,降低岩土体渗透性。为了研究MICP过程中晶体的变化特性,在不同时刻芯片内部(图4(a))截取一个 $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ 的图像进行对比分析(图4(b))。随着反应的进行,孔隙内部的晶体形态由球体状的球霏石不断向菱面体状的方解石转变;小晶体生长过程中会和周围晶体进行结合形成更大的晶体(图4(b)红圈),以上结果与Wang等^[3]的结果一致。

对图4(b)芯片孔隙内晶体的大小和数量量化,结果如图5(a)所示。第一次注入胶结液后,形成了较多的小晶体,在第二次注入胶结液后,晶体数量不断减少。第一次注入胶结液6 h时,孔隙内晶体数量较多,但晶体等效直径均小于 $20\ \mu\text{m}$,其中 $0\sim 10\ \mu\text{m}$ 的晶体占84.1%。当第二次注入胶结液18 h时,晶体总个数减少,但新增 $20\sim 30\ \mu\text{m}$ 的大晶体15个。第十次注入胶结液18 h时, $10\sim 40\ \mu\text{m}$ 的大晶体占总数的50.9%。当溶解和结合的晶体数量大于新形成晶体的数量时,就表现出晶体总数量的下降,反之则表现为总数量的上升。

选取图4(a)方框内的单个碳酸钙晶体,对其生长速率进行观察,结果如图5(b)所示。通过两次胶结液的注入,晶体大小就可以达到 $15\ \mu\text{m}$;通过10次胶结液的注入,晶体大小达 $30\ \mu\text{m}$ 。晶体的生长速率随反应的进行不断减小并趋于稳定,稳定值为 $0.24\ \mu\text{m}/\text{h}$,按此速度,反应再持续进行20 d,即再注入20次胶结液,晶体直径可达 $145.2\ \mu\text{m}$ 。封存 CO_2 的地层微裂缝直径从几十到几百微米不等,小的碳酸钙晶体会不断生长,并通过胶结达到较大直径,裂缝之间被晶体填充的位置将被堵塞并连结在一起,阻碍气体和流体通过,同时也会加强盖层的力学性质。合理地进

行 MICP 矿化处理, 可形成大而多的晶体, 密封孔隙和修复裂缝, 增强地质碳封存能力。

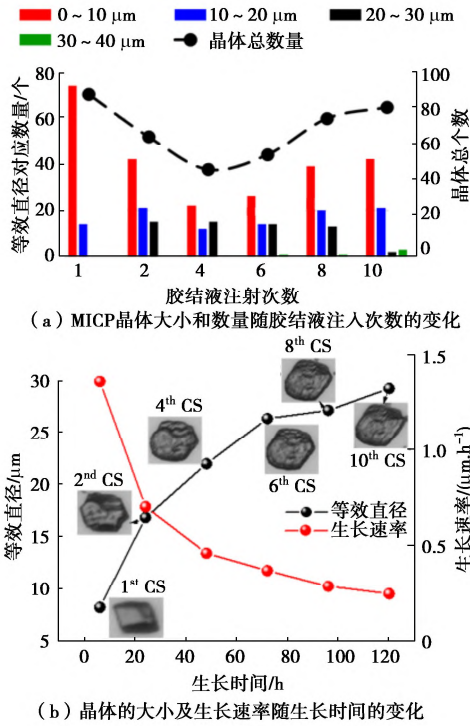


图 5 MICP 晶体大小和数量随胶结液注入次数的变化与晶体的大小及生长速率随生长时间变化图

Fig. 5 Variation of crystal size and number with injection numbers, and variation of crystal size and growth rate with time

2.3 晶体孔隙占比和渗透系数

有效降低岩土体渗透性是 MICP 技术用于地质碳封存的关键。岩土体孔隙度越大, 渗透性越大。晶体体积与初始孔隙体积比值可反应孔隙度的变化。通常用渗透系数来表征岩土体的渗透性。因为 MICP 溶液黏度很低, 所以矿化实验渗透系数的计算可参考砂土中水溶液渗透系数的计算公式^[5]:

$$k = \frac{\gamma}{\mu} \frac{1}{C_f} \frac{1}{S^2} \frac{e^3}{1+e} \quad (3)$$

式中 k 为渗透系数 (cm/s); γ 为水的重度; μ 为水的黏度, $\gamma/\mu = 9.93 \times 10^4$ (cm·s)⁻¹; C_f 为形状系数, 与土颗粒的形状有关, 对于圆形土颗粒, 则 $C_f = 5$ ^[5], 对于角粒状土颗粒, 则 $C_f = 14$ ^[6]; S 为比表面积 (mm⁻¹); e 为孔隙比。本研究中的渗透系数由图 4 (b) 图像量化计算得到。第一、二次胶结液注入后晶体大都呈半球体, 此时 $C_f = 5$; 从第四次注入开始, 碳酸钙晶体大都呈菱面体状, 此时 $C_f = 14$ 。比表面积 S 的计算方法参考 Chapuis 和 Légaré 于 1992 年提出的公式^[5]:

$$S = \frac{6}{D_{\text{eff}}} \quad (4)$$

式中, D_{eff} 为有效粒径。本文试验生成的晶体直径在 0~40 μm 间变化, 宏观来看, 晶体直径变化区间较小, 因此 D_{eff} 取为平均等效直径 (表 2)。

表 2 晶体平均等效直径

注入次数	1	2	4	6	8	10
平均等效直径/μm	13.2	19.2	26.5	28.0	27.3	28.3

晶体孔隙占比和渗透系数在实验过程中的变化如图 6 所示。随着胶结液注射次数的增加, 晶体孔隙占比增大并呈线性增长, 线性系数为 0.015 (图 6 (a))。晶体孔隙占比在十次胶结液注射后为 14.3%, 说明 MICP 矿化实验可以显著降低孔隙度。已有研究表明, 58 d 注入 36 次胶结液, 砂柱内的孔隙通道被完全堵塞^[8]。按照本研究晶体孔隙占比增加速率, 理想情况下, 通过约 66 次胶结液注入, 晶体将充满整个孔隙通道。渗透系数整体趋势呈先快速下降再慢速稳定下降 (图 6 (b))。第十次胶结液的注入后渗透系数比第一次后降低了 89.6%, 说明密封效果显著。第四到十次注入胶结液后渗透系数呈线性降低, 按此线性关系进行计算, 再注入 10 次胶结液可使渗透系数降至 0。说明 MICP 具有密封孔隙、降低岩土体渗透性的能力, 在增强地质碳封存领域极具潜力。

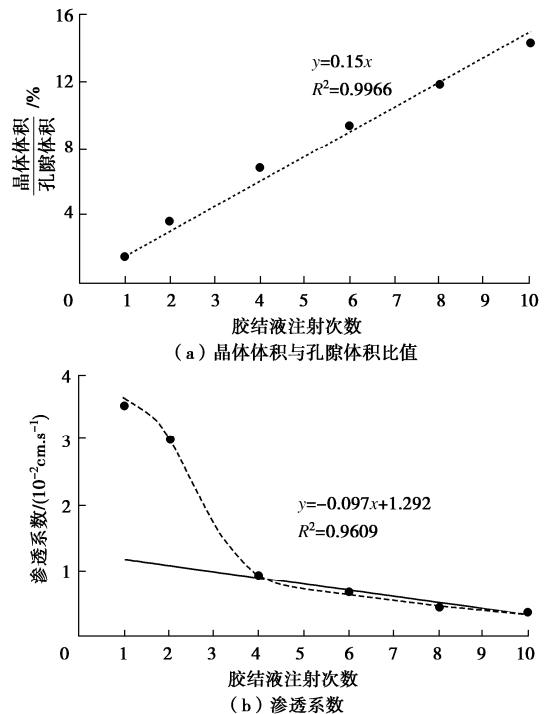


图 6 晶体体积与孔隙体积比值和渗透系数随胶结液注射次数的变化

Fig. 6 Effects of injection numbers of cementation solution on ratio of crystal volume to pore volume and permeability

2.4 化学转化率

碳酸钙晶体的化学转化率反应 MICP 矿化效率,

高化学转化率有助于节省 MICP 成本。参考 Wang 等^[9] 计算化学转化率, 结果如图 7 所示。化学转化率整体高于 75%, 呈先增加后降低趋势, 第二次高达 97.6%。第二次转化率高于第一次可能是由于第二次胶结液注入后 18 h 才进行下一次溶液的注射, 而第一次注入后 6 h 就进行第二次注入。第二次注入后有更长的反应时间, 反应更充分, 转化率更高。而第二次胶结液注入后转化率降低可能因为孔隙内部大晶体的生成, 堵塞部分通道, 使得孔隙体积减小, 孔隙中滞留溶液体积相应减小, 从而使得计算的转化率降低。

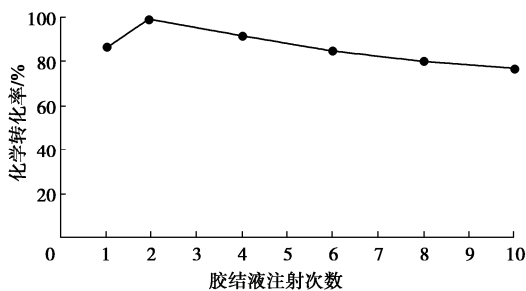


图 7 碳酸钙晶体的化学转化率随胶结液注射次数的变化

Fig. 7 Variation of chemical transformation efficiency of crystals with injection times of cementation solution

3 结 论

本研究使用巴氏芽孢杆菌, 借助微流控观测平台, 从微观尺度对 50°C 下 MICP 矿化实验中碳酸钙晶体的变化特性进行研究。通过对实验中细菌数量、晶体主要特征(大小、数量和生长速率)、晶体孔隙占比、渗透系数和晶体化学转化率进行分析, 得到以下 4 点结论。

(1) 注入胶结液会冲走大量细菌, 通过补充菌液可增加细菌数量, 从而保证反应具有较高的化学转化率。

(2) 矿化实验最初形成的碳酸钙晶体较多、较小且不稳定(球霏石), 但随着时间的推移, 会转变为更大且更稳定形态的晶体(方解石), 且单个晶体的生长速率呈现先增加后减慢的趋势。

(3) 随着胶结液注射次数的增加, 晶体孔隙占比呈线性增长; 渗透系数整体变化趋势呈先快速下降再慢速稳定下降。合理增加 MICP 矿化实验中胶结液的注射次数和反应时间, 可以显著密封孔隙, 降低渗透

系数, 从而增强 MICP 技术用于地质碳封存的效果。

(4) MICP 矿化实验过程中化学转化率整体高于 75%, 说明 MICP 技术可以促进矿化反应的高效进行, 有助于节省经济和时间成本。

参考文献:

- [1] WANG Y Z, SOGA K, DEJONG J T, et al. A microfluidic chip and its use in characterising the particle-scale behaviour of microbial-induced calcium carbonate precipitation (MICP)[J]. *Géotechnique*, 2019, **69**(12): 1086 - 1094.
- [2] WANG Y Z, SOGA K, DEJONG J T, et al. Microscale visualization of microbial-induced calcium carbonate precipitation processes[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 2019, **145**(9).
- [3] WANG Y Z, SOGA K, DEJONG J T, et al. Effects of bacterial density on growth rate and characteristics of microbial-induced CaCO₃ precipitates particle-scale experimental study[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2021, **147**(6):04021036.
- [4] WHIFFIN V S. Microbial CaCO₃ precipitation for the production of biocement[D]. Murdoch University, 2004.
- [5] CARRIER W D III. Goodbye, hazen; hello, kozeny-carman[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2003, **129**(11): 1054 - 1056
- [6] 张世民, 张 坤, 章丽莎, 等. 颗粒直径与形状对砂土渗透性的影响研究[J]. *三峡大学学报(自然科学版)*, 2021, **43**(4): 44 - 49. (ZHANG Shi-min, ZHANG Kun, ZHANG Li-sha, et al. Influence of particle diameter and shape on sand permeability[J]. *Journal of China Three Gorges University (Natural Sciences)*, 2021, **43**(4): 44 - 49. (in Chinese))
- [7] CUNNINGHAM A B, GERLACH R, SPANGLER L, et al. Reducing the risk of well bore leakage of CO₂ using engineered biomineralization barriers[J]. *Energy Procedia*, 2011, **4**: 5178 - 5185.
- [8] WANG Y Z, KONSTANTINOUC, SOGA K, et al. Use of microfluidic experiments to optimize MICP treatment protocols for effective strength enhancement of MICP-treated sandy soils[J]. *Acta Geotechnica*, 2022: 1 - 22.

(编校: 明经平)