

基于微生物诱导碳酸盐沉淀 (MICP) 技术的地质碳封存机理及可行性综述

徐富成¹ 王誉泽^{1,2*}

1 南方科技大学 海洋科学与工程系 深圳 518000; 2 南方海洋科学与工程广东省实验室 (广州) 深圳 518000

关键词: 地质碳封存, 微生物诱导碳酸盐沉淀, 储碳, 渗透性

摘要: 本文简要介绍微生物诱导碳酸盐沉淀 (MICP) 机理, 详细讨论微生物诱导碳酸钙沉淀应用到地质碳封存中的可行性, 阐述封存场地环境特性对 MICP 脲酶微生物解脲效率和生成碳酸钙稳定性的影响, 并探讨 MICP 技术应用至实际工程时所要解决的问题。通过上述分析表明: 运用 MICP 进行地质碳封存是可行的, 并具有很强的应用潜力, 但在实际工程应用时仍有许多困难需要克服。

1. 引言

目前, 大量温室气体排放所导致的全球气候变暖问题日益严重, CO_2 是温室气体主要成分之一, 由于其对气候变化的影响最大且具有长期稳定性, 被普遍认为是导致全球气候变暖的主要原因。因此, 减少 CO_2 排放和增加 CO_2 吸收或储存是目前解决全球变暖问题的研究热点。碳封存 (Carbon Sequestration, CS) 是最近新兴的一门碳处理技术, 其研究内容为如何安全储存捕获后的 CO_2 。目前碳封存的主要方式有: 地质封存和海洋封存等, 其中地质封存又包含多种封存技术如强化采油 (EOR)、提高煤气采收 (ECBM)、化学捕获技术、物理隔离作用、MICP 地质碳封存等, 封存地点通常为深部盐水层、枯竭油气田及深层不可开采的煤层等^[1]。

近年来微生物诱导碳酸盐沉淀 (MICP) 逐渐兴起用于土体改良, 目前利用尿素水解的 MICP 过程被广泛研究, 由于其过程易控制、能在短时间内形成大量碳酸钙等特点, MICP 技术被广泛应用到多个工程领域。目前 MICP 最常用的细菌为巴氏芽孢杆菌, 而运用 MICP 进行地质碳封存, 则是将具有脲解活性的菌液 (菌液中包含细菌必需的营养物质) 注入深部盐水层中的盖层或者枯竭油气田中的油井, 然后注入尿素与氯化钙 (CaCl_2) 使得细菌在盖层或油井孔隙中分解尿素产生 CO_3^{2-} , 同时与注入或原环境中的 Ca^{2+} 结合形成 CaCO_3 沉淀, 粘连土体颗粒, 填充孔隙, 降低渗透率, 进而减少 CO_2 的泄露, 达到在地下环境中封存 CO_2 的目的^[2]。

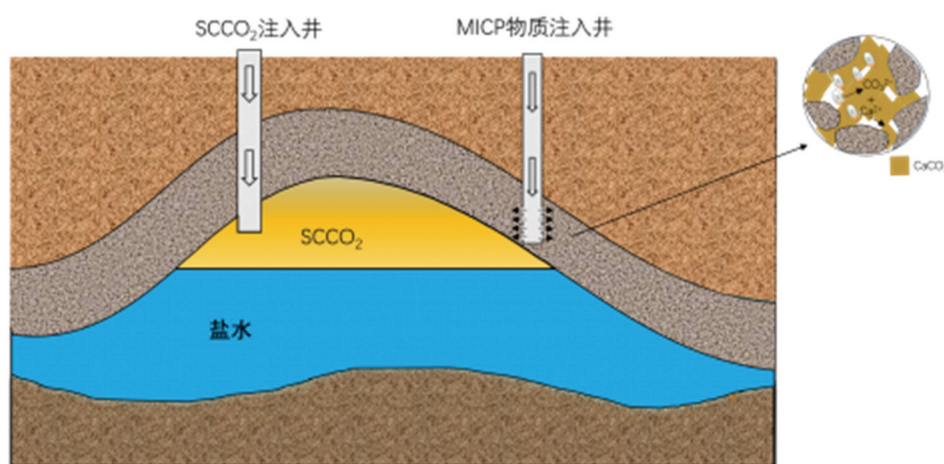


图 1 MICP 地质碳封存示意图

MICP 进行地质碳封存具有许多优点, 如可在微碱性 pH 下操作、基本无毒害、不放热、粘度低、压力要求低及可保护碳封存地层 (盖层、油井) 免受超临界 CO_2 影响等, 但与一些传统方案如灌浆物理隔离、 CO_2 注入油层强化采油 (EOR)、 CO_2 注入煤层提高煤层气采收率 (ECBM) 等技术相比, MICP

碳封存的突出优势是其具备大面积均匀降低渗透率的潜力。从工程角度来看，控制大面积区域渗透率均匀降低比仅仅降低钻孔附近区域的渗透率更有利于实现高效安全的地质碳封存，但如何控制 MICP 生成的矿物沉淀大面积均匀的降低渗透率还有待于进一步的探索。

2. MICP 进行地质碳封存场地选取、场地特性

场地选取 以往文献指出，在选择地质碳封存地点时，需要考虑的最重要因素是：（i）必须有防止气体竖直向上运移的完整地质结构；（ii）储层内的岩体要有一定的稳定性，不易与 CO₂发生化学反应，且要有足够储存能力；（iii）要有良好的盖层和储层内长的气体输送路径。此外 CO₂地质封存场地的地质情况还需要考虑盖层的适宜性、场地安全性和稳定性、水文地质要素、场地地表的情况等四个重要方面，其中盖层适宜性是 CO₂安全封存的最重要影响因素。目前进行地质碳封存的理想封存区域一般为深部盐水层、枯竭油气田、深层不可开采的煤层和玄武岩含水层，其中比较适合运用 MICP 进行地质碳封存的理想封存场地一般为深部盐水层和枯竭油气田。适合 MICP 封存 CO₂的地方一般都具有如下的场地特性：（1）基本都位于对环境对人类健康不构成威胁的地域，并且在进行碳封存时都具有一定的稳定性，不易发生碳泄漏；（2）储层内部的孔隙度、渗透率高，厚度一定，能够达到储量要求；（3）个别区域上覆稳定的不透气的盖层；（4）地层环境适合进行微生物矿化。

地底环境特性 目前，适合进行 MICP 地质碳封存的场地主要有深部盐水层和枯竭油气田。深部盐水层是 CO₂地质封存的主要地点之一，深部盐水层分布面积广，厚度大，在垂直方向上通过一定厚度和密封性的盖层与其它层分隔。由于该储层内充满不合作饮用水的盐水，且储层内部有着足够的封存容量，具备封存大量 CO₂的潜力，因此在该层进行碳封存成本低且安全性相对较高^[1]。为保证封存时能够充分利用地下封存空间，又增强封存的安全性，通常在储存深度大于 800 m 的深部盐水层中封存超临界状态的 CO₂。枯竭油气田也是相对理想的 CO₂封存场地，大部分枯竭油气田密封性强，内部渗透率较高，储层内部也具备良好的连通性，断层少，储层所处深度合适，此外，枯竭油气田的内部地质资料丰富且具有较为完善的设备和较为成熟的技术，因此相比于其他地质，枯竭油气田封存 CO₂的成本会大大缩减，但目前在枯竭油气田中封存 CO₂有一定局限性^[1]，如在储存期间，CO₂可能会通过油井的裂缝、储层的裂隙或油气田的断层逸出，导致环境问题^[3]；中国天然气储量较为充足，枯竭油气田数目有限等。

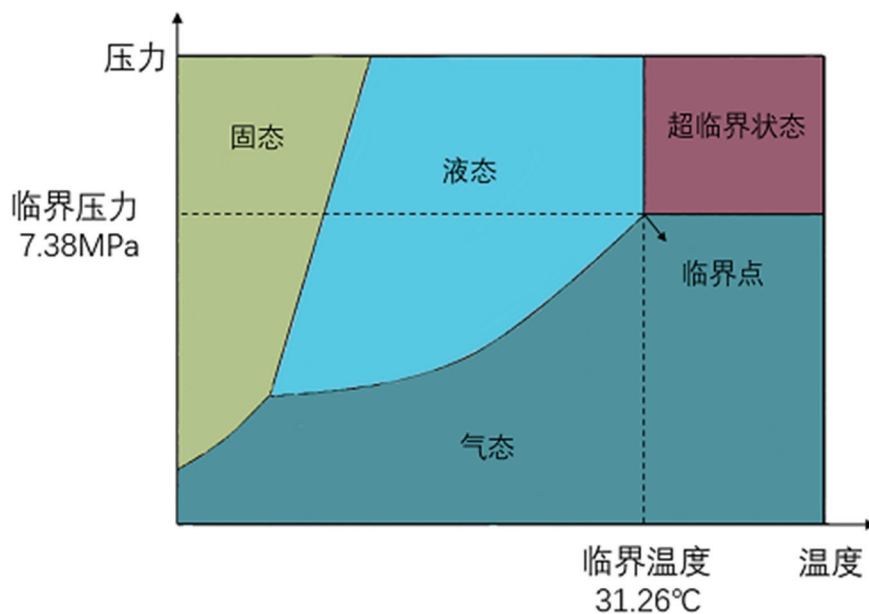


图 2 CO₂相态变化图

地层环境的氧气、压力、盐度及温度均会影响碳酸钙的沉淀速率。地下环境一般为缺氧或少氧条件，这可能会导致细菌活性下降，使得生成碳酸钙含量变少，进而导致 MICP 降低渗透率的能力降低。由于碳封存的技术原因，需要向地下环境中注入大量的 CO_2 ，导致地下环境的压力增大，已有研究通过高压流动反应器模拟高压状态下巴氏芽孢杆菌的 MICP 过程，发现高压条件下（ $\sim 7.5\text{MP}$ ）细菌能进行解脲从而诱导碳酸钙沉淀，说明过高压没有完全抑制巴氏芽孢杆菌的解脲能力。在一定范围内盐度的增加会使 pH 值增加，为碳酸钙沉淀提供有利的条件，从而缩短沉淀的时间。微生物的解脲过程是由脲酶催化的，因此会受到温度的调节作用。对于大多数脲酶来说，最有利的反应温度是 $20 \sim 37^\circ\text{C}$ 之间，而地下储层的温度一般为 $30 \sim 110^\circ\text{C}$ ，因此可能存在过高的储层温度抑制脲酶活性，进而使得解脲速率变低，影响 MICP 降低渗透率的效果。此外，MICP 过程中微生物主要反应为解脲反应，因为尿素分解时会产生氨，导致环境碱性增强，环境过酸或过碱都不利于微生物的生长繁殖，因此可以考虑加入缓冲剂，如磷酸盐，来保证 pH 在一个合理的数值范围内，保持一个适合微生物生长的环境。

3. MICP 生成碳酸钙的稳定性

碳酸钙晶体有多种形态，常见的有四种：无定形碳酸钙（ACC）、文石（Aragonite）、球霏石（vaterite）和方解石（Calcite）。方解石一般为 MICP 生成碳酸钙晶体的最终形态，是一种耐高温、高压的长期稳定形态。

地下环境对碳酸钙的稳定性有重要影响。首先，地下盐水中含有许多与 MICP 无关的杂质离子，如 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等，它们对 MICP 生成的碳酸钙晶体没有太大影响，但是地下水中所含有的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 HCO_3^- 可对 MICP 形成方解石的稳定性产生影响，例如 Mg^{2+} 不仅抑制方解石晶体的成核，促使方解石转变文石，还抑制无定形碳酸钙转变为晶体；其次，超临界 CO_2 单独存在时对碳酸钙沉淀稳定性影响很小，但超临界 CO_2 和盐水混合两相对 CaCO_3 质量影响较大，会使已经生成的碳酸钙溶解；碳酸钙对地层高压有较好的耐受性，例如在室温下方解石的相变压力为 1.4GPa ，故在较大的压力区间范围内，MICP 生成的碳酸钙晶体比较稳定；pH 对碳酸钙稳定性也有重要影响，酸性过强会导致生成的碳酸钙发生溶解，不利于渗透率的降低，碱性过强的环境又会影响到细菌的解脲速率，因此要保证环境 pH 在 $7\sim 9$ 之间；最后，MICP 过程生成 CaCO_3 晶体受温度影响小。方解石熔融温度为 898°C ，在地底环境温度变化时具有较好的稳定性。

4. 实际工程应用的挑战

现场尺度微生物矿化主要有以下几方面的挑战：

(i) 目前提高碳酸钙均匀性的是施工工艺仍需进一步探索。已有研究表明：菌液分布不均会导致细菌诱导产生的碳酸钙分布不均，而现场尺度的碳酸钙分布不均会导致盖层渗透性不均匀的降低，进而可能会导致局部位置 CO_2 泄露，影响碳封存的有效性；

(ii) 温度升高会对细菌解脲效率产生影响。大量 CO_2 被压缩注入地底会导致储层温度有一定的变高。因此在实际应用时，要对地下环境的温度进行监测，并筛选出适宜于场地温度的 MICP 菌种；

(iii) 工程应用中细菌被注入到地层深度以及生物矿化效果无法直接测定。在实际工程应用时，我们无法对地底菌液及胶结液注入情况进行直接观测，所以针对实际工程问题，在现场尺度实验难以开展的条件下，需要通过建立数学模型来对施工方法进行调控并对矿化效果进行预测，而目前 MICP 数值模型仍需进一步优化；

(iv) 可通过改变环境参数或者添加有机添加剂来提高其生成效率。已有研究探讨了添加阳离子生物聚合物聚赖氨酸在 MICP 作用下对 CaCO_3 结晶的影响。与传统的 MICP 法相比，聚赖氨酸法获得了更多的沉淀。聚赖氨酸浓度与沉淀量的关系呈钟形曲线。在聚赖氨酸的存在下，晶体形态由菱形晶体转变为双球形晶体。这表明，聚赖氨酸的添加是一种有效和可持续的途径，可以提高 MICP 效率，在实

际工程应用中可以考虑^[4]。

5. 结语

微生物诱导碳酸钙沉淀 (MICP) 是一种新兴的生物修复技术, 在改良土体力学性能, 填充混凝土裂隙、去除重金属或地质碳封存等方面具备良好的应用潜力。与传统方案相比, MICP 进行地质碳封存是一种无毒害作用、成本低廉、较为安全且方便的技术, 因此将 MICP 运用到地质碳封存中是最近研究的热点。目前国内外大多数研究通过实验室模拟实际环境, 只有个别案例是在油田井下中进行实验。现有研究表明, 将 MICP 进行实际工程应用时面临诸多挑战, 例如如何减小深部盐水层和枯竭油气田环境特性对于 MICP 的脲解过程的不利影响, 如何控制细菌注入后生成的碳酸钙沉淀的均匀分布, 工程应用时注入到地层深度以及生物矿化效果无法确定等问题。这都需要我们在实际工程应用时解决。综上所述, MICP 应用到地质碳封存中是可行的, 但是进行实际工程应用时仍需克服很多难题。

参考文献

- [1] 王建秀; 等, 二氧化碳封存技术研究进展. 地下空间与工程学报 2013, 9 (01), 81-90.
- [2] Phillips, A. J. , et al. "Fracture Sealing with Microbially-Induced Calcium Carbonate Precipitation: A Field Study." Environmental Science and Technology 50.7(2016):4111-4117.
- [3] Zhu, D.; et al., Comprehensive Review of Sealant Materials for Leakage Remediation Technology in Geological CO₂ Capture and Storage Process. Energy & Fuels 2021, 35 (6), 4711-4742.
- [4] Nawarathna, T. H. K., et al. Effects of Cationic Polypeptide on CaCO₃ Crystallization and Sand Solidification by Microbial-Induced Carbonate Precipitation. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2018, 6 (8), 10315-10322.