



同济大学海洋与地球科学学院

School of Ocean and Earth Science, Tongji University

同舟共济 钩深致远

支配碳在海底以下储存和运移的 因素和过程

同济大学海洋与地球科学学院

目 录

1.问题提出

2.海底观测

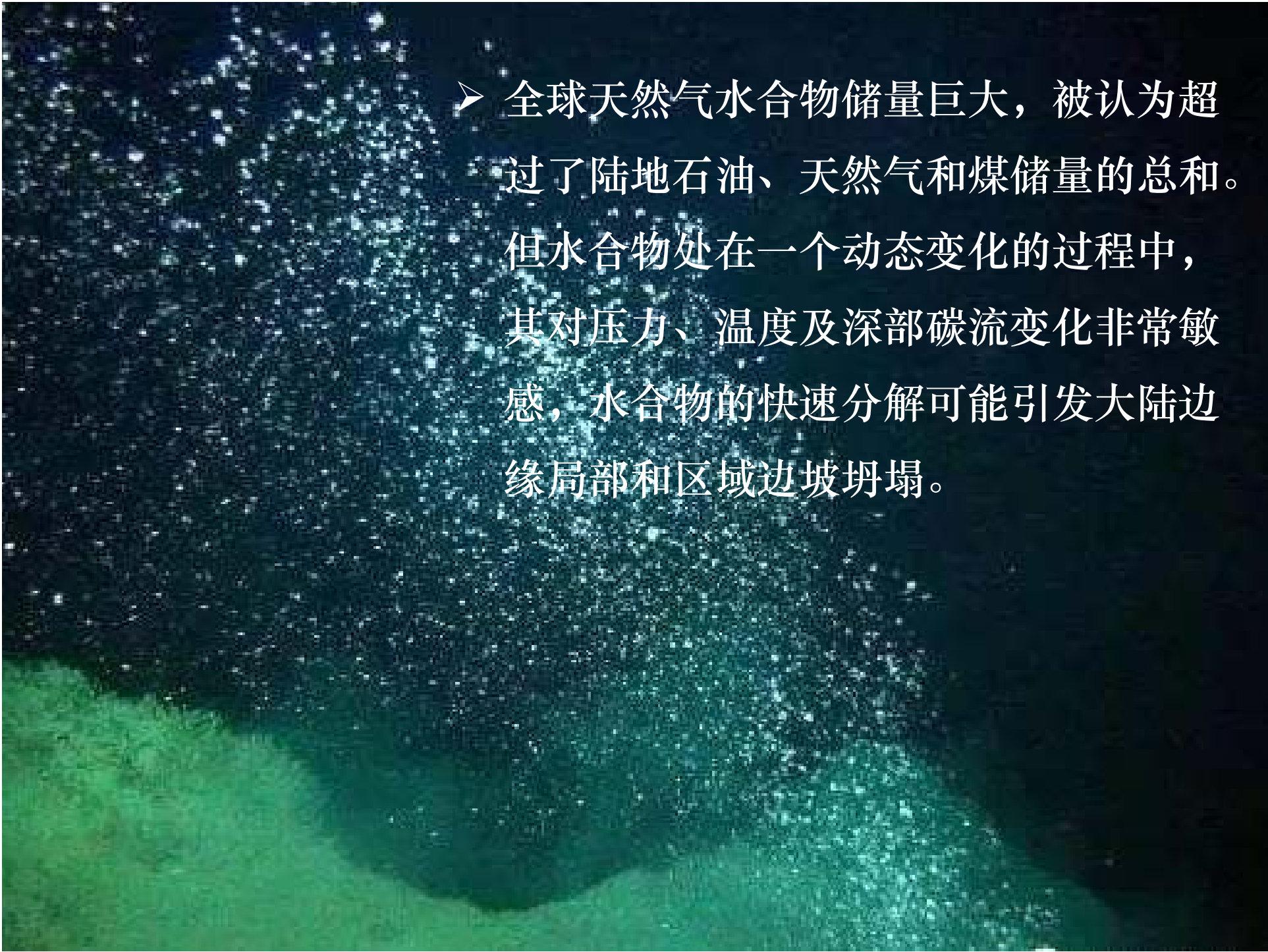
3.实验模拟

4.技术发展

1.1 问题提出

海底以下碳的运移和存储过程与气候、生物以及跨时空尺度上的灾难研究息息相关。

碳在海底的沉积、变形、生烃和富集，边坡稳定性，地壳碳酸盐化，复杂的生物群落等要素在全球大洋中的联系错综复杂。这种联系是我们认识相关问题的前提。比如，如何应对不断增长的能源需求，天然气水合物对边坡稳定性有怎样的影响，如何量化CO₂排入大气的影响等等；

- 
- 全球天然气水合物储量巨大，被认为超过了陆地石油、天然气和煤储量的总和。但水合物处在一个动态变化的过程中，其对压力、温度及深部碳流变化非常敏感，水合物的快速分解可能引发大陆边缘局部和区域边坡坍塌。



在全球变暖的大背景下，人们对于将大气中过量的二氧化碳存储在地质储库(即名为“碳扣押”的地质工程)的兴趣与日俱增。即便人们现在改用无二氧化碳的新能源，“碳扣押”的必要性也丝毫不减，因为它能直接有效的限制过量排放对大气和海洋的影响。

目 录

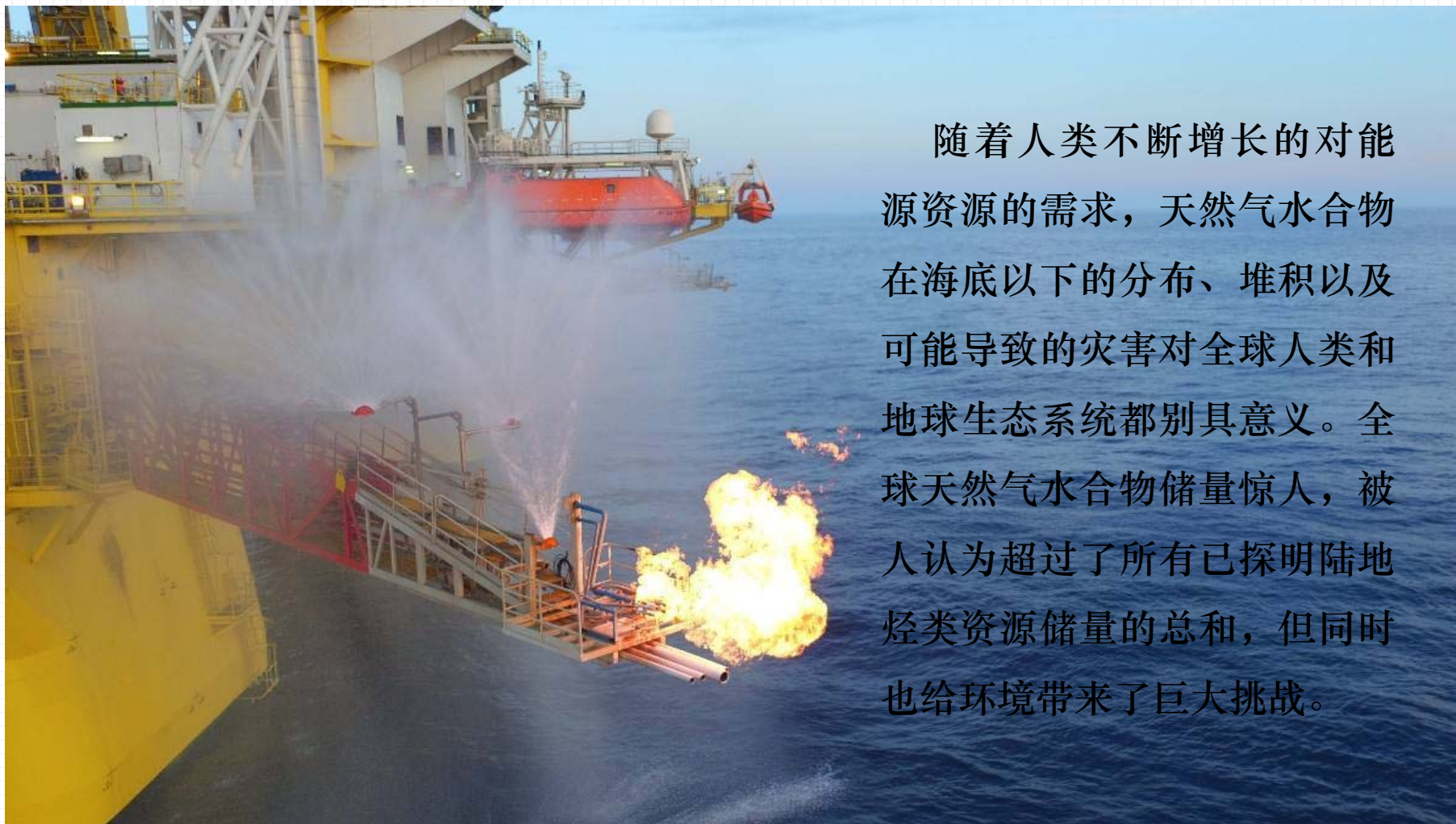
1.问题提出

2.海底观测

3.实验模拟

4.技术发展

2. 海底观测



随着人类不断增长的对能源资源的需求，天然气水合物在海底以下的分布、堆积以及可能导致的灾害对全球人类和地球生态系统都别具意义。全球天然气水合物储量惊人，被认为超过了所有已探明陆地烃类资源储量的总和，但同时也给环境带来了巨大挑战。

海底CH₄泄露



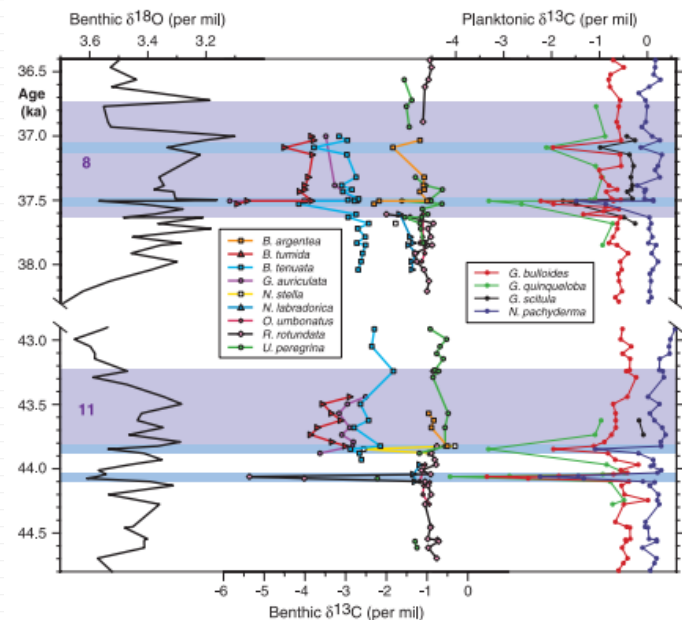


图2-1 ODP893A钻孔D-O 8和11期低栖有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 以及浮游有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 记录.紫色区域代表间隔,蓝色区域强调了 $\delta^{13}\text{C}$ 的负偏(Kennett et al., 2000).

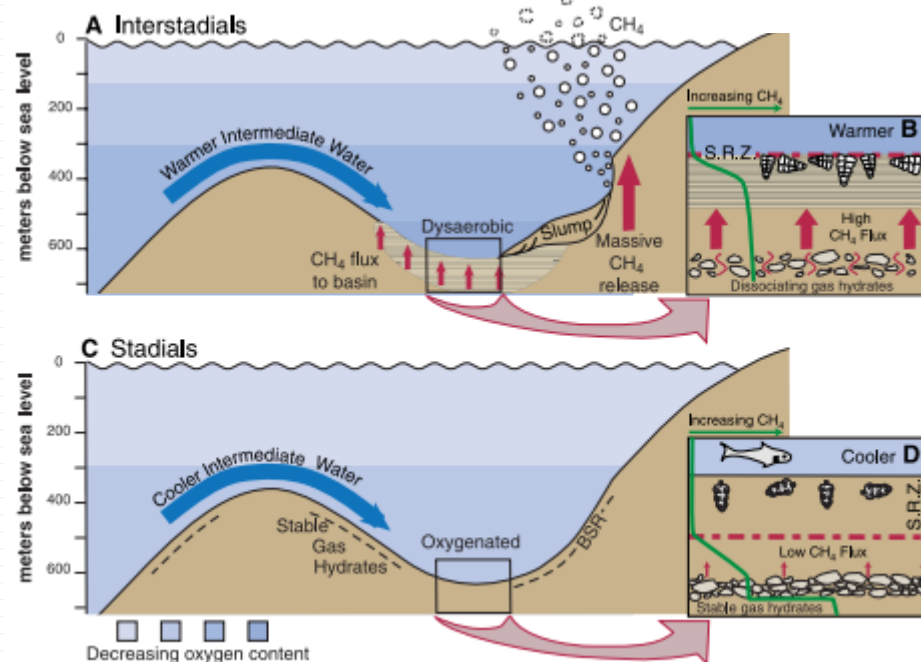
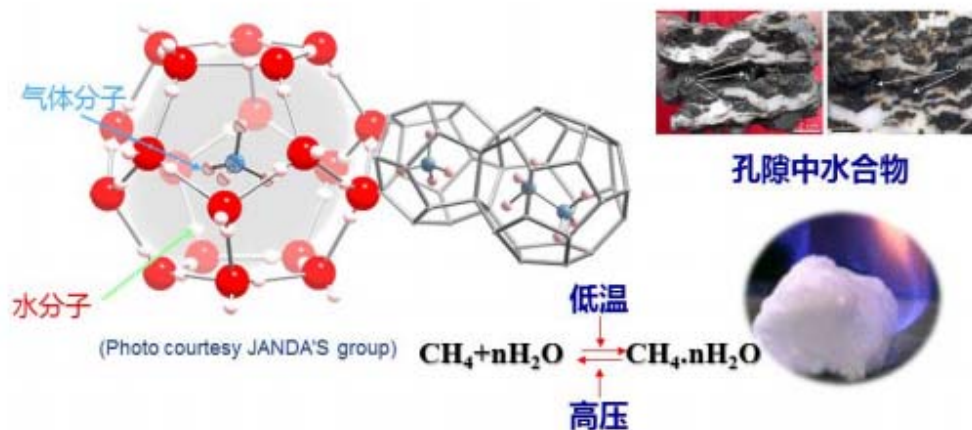


图2-2 圣芭芭拉盆地冰段-间冰段 CH_4 通量示意图(Kennett et al., 2000).

水合物处在一个动态变化的状态, 其对温度、压力和深部碳流的变化很敏感。地质时期便发生过多次水合物分解导致大量甲烷向海洋和大气释放的事件, 并被认为是导致了气候变化(Kennett et al., 2000; Bains et al., 1999; Katz et al., 1999; Dickens et al., 1997)。

PETM碳位移-全球大规模甲烷气泄露-海洋酸化

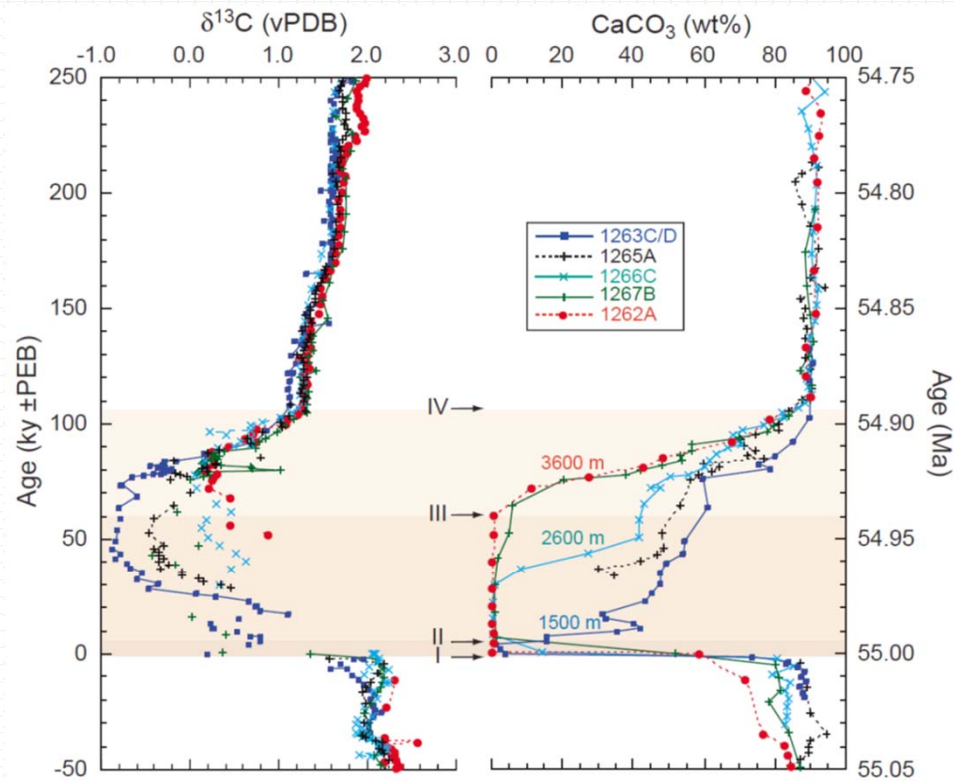
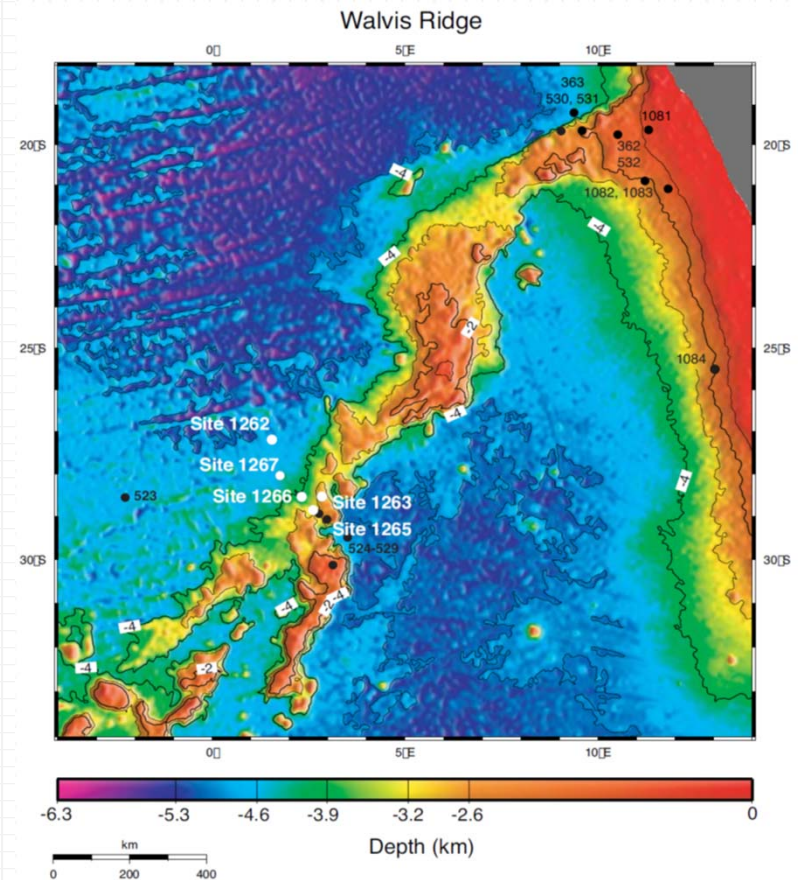


Fig. 3. Bulk sediment $\delta^{13}\text{C}$ and weight % carbonate content ($g_{\text{CaCO}_3}/g_{\text{Total}} \times 100$) plotted versus age for ODP sites 1262, 1263, 1265, 1266, and 1267. Age (ky) relative to the P-E boundary is plotted on the left axis and absolute age (Ma) along the right. Age models (table S4) are based on correlation to site 690 (8) using the carbon isotope stratigraphy as verified with the nannofossil events in Fig. 2 and with the Fe and MS cycles in fig. S2. Transferring the 1263 age model to deeper sites with carbon isotopes could only be achieved where sufficient carbonate was present. Ages within the clay layers for sites 1266, 1267, and 1262 were derived through linear interpolation from tie points E and A. Paleodepths (~ 55 Ma) are provided for sites 1263 (1500 m), 1266 (2600 m), and 1262 (3600 m). Key events in the evolution of south Atlantic carbonate chemistry were (i) the rapid drop in content to $<1\%$ for all sites with the exception of site 1265, where the lowermost Eocene is absent (marked I); (ii) the return of the CCD to site 1263 roughly 5 ky after the excursion (marked II); (iii) the return of the CCD to site 1262 at 60 ky (marked III); and (iv) the lysocline descending to a point below the deepest site at 110 ky after the excursion (marked IV). PEB, Paleocene-Eocene boundary.



甲烷气羽流的发现

在挪威斯匹次卑尔根岛西部的陆架边缘地区，人们通过声呐探测发现了超过250多个从海底渗出的气羽流，这些气羽流出露的深度范围在水下**150-400m**，这一深度范围处在天然气水合物稳定带的顶部或上部。这些气羽流的成分主要是甲烷，一些气羽流甚至延伸到了海面下50m的部位。

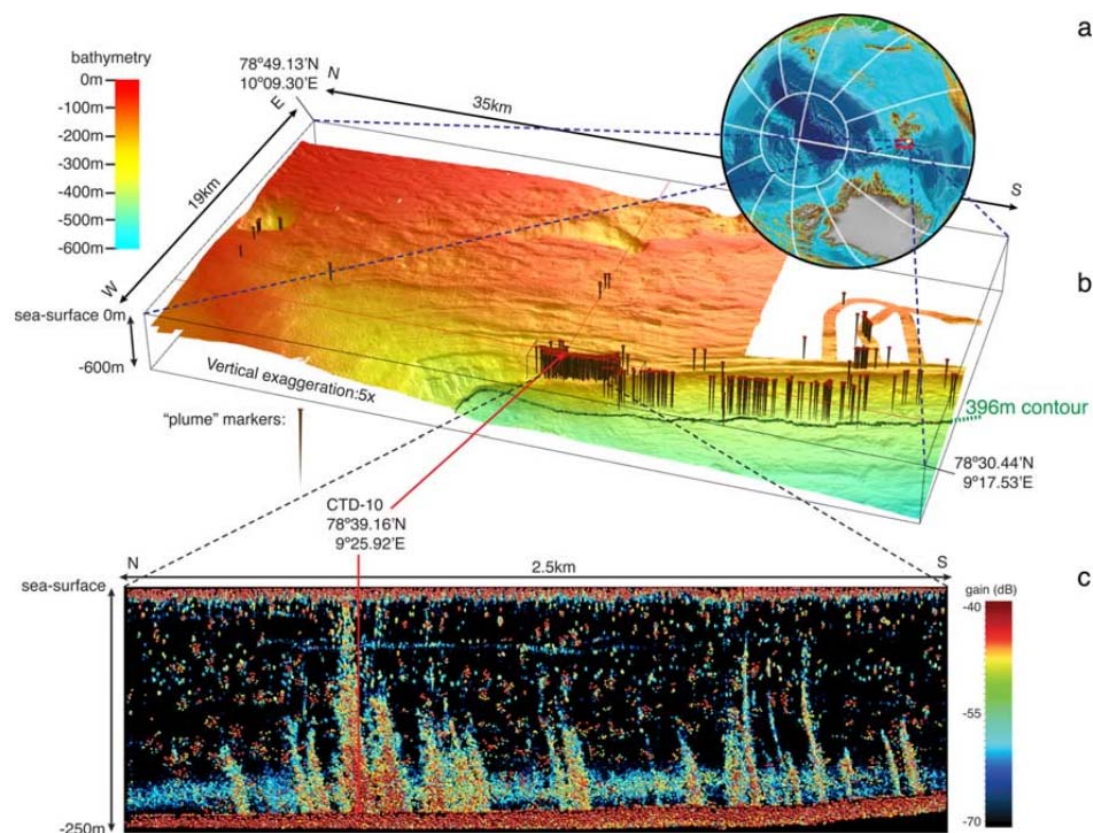
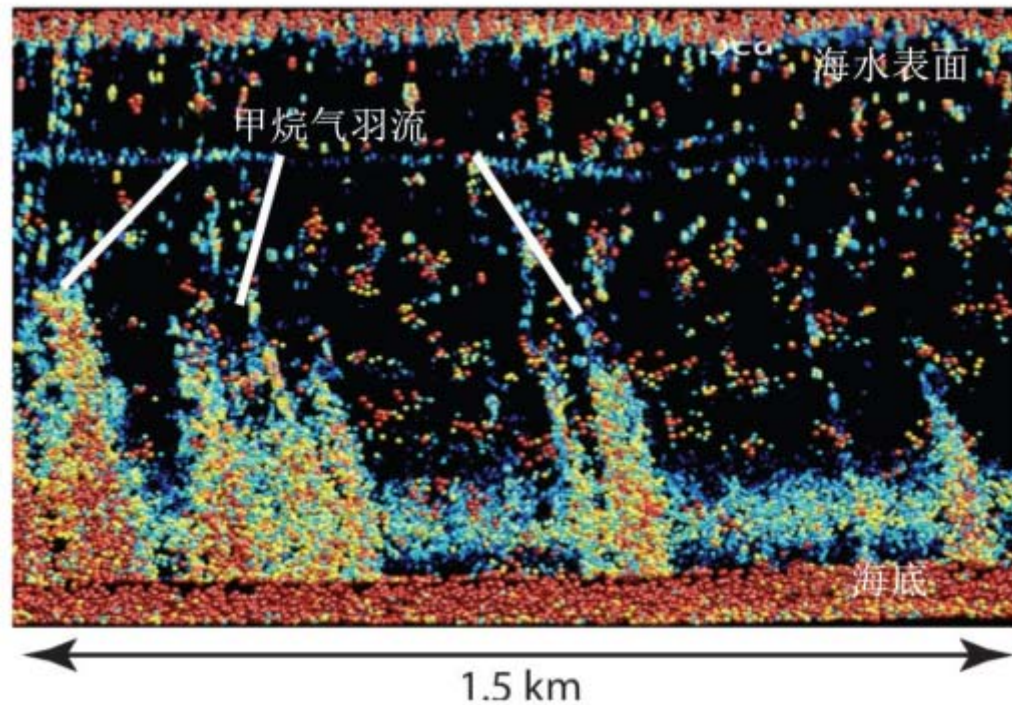


图2-3 a.研究区位置 b.EK60声呐声学影像显示的羽状体位置 c.来自JR211航次EK60声学调查的部分羽状体气泡记录(Westbrook et al., 2009)

北冰洋水体声学探测



气羽流向上移动的速率为0.08-0.25m/s，而且多呈脉动式的喷发特征，喷发间隔为几分钟，并且每过几天喷发的强度也会发生变化。

图2-4 北冰洋的水声图像.由于地层水变暖，海底以下的水合物分解并形成甲烷气羽流

自从13ka以来，冰川退缩，永久冻土融化后，这些陆架地区就有来自地下的甲烷气源的释放，这些气羽流主要由这些甲烷气供应。

天然气水合物稳定带(GHSZ)

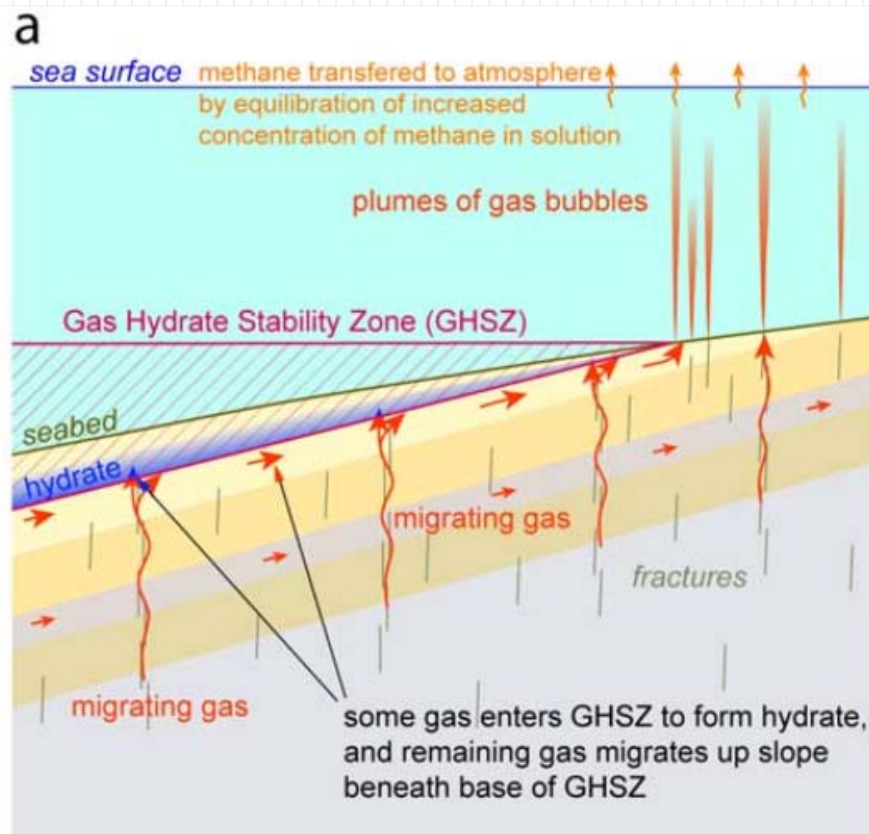


图2-5 a.海底甲烷气羽流释放模式图

天然气水合物稳定带是在海底一定的温度、压力条件下形成的天然气水合物稳定存在的地带。

天然气水合物稳定带的存在限制了甲烷气的直接释放，而很可能将这些气体转化为了天然气水合物。由于地层向海倾向，部分甲烷气沿着斜坡向上运移，并未进入天然气水合物稳定带，而在其边缘的裂隙中释放，形成气羽流。

注：GHSZ(Gas Hydrate Stability Zone)

释放原因

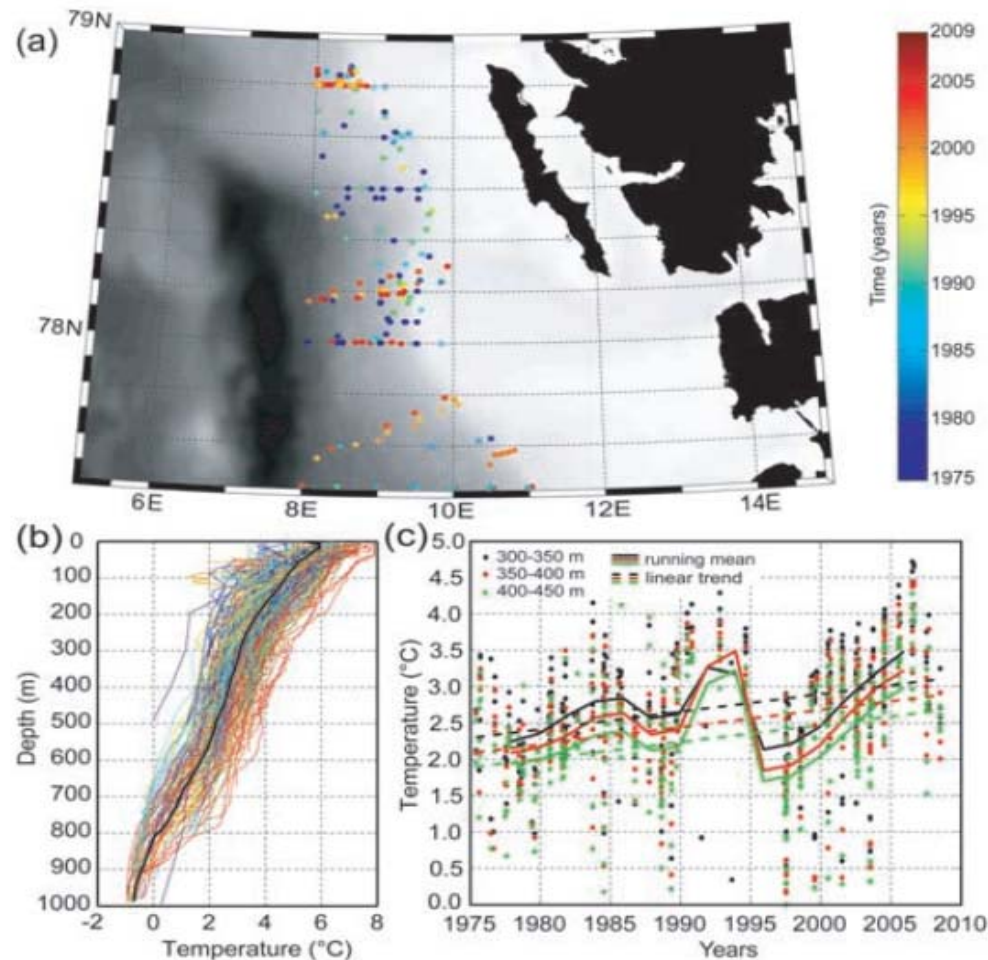
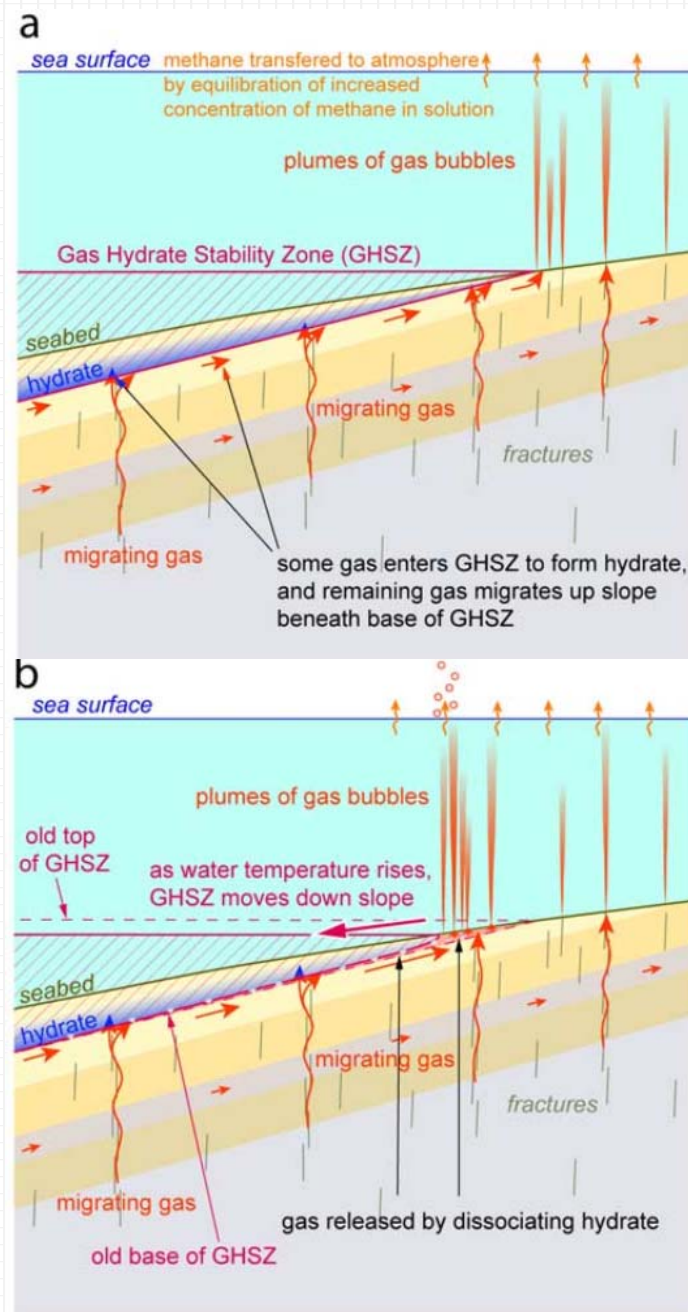


图2-6 a.1975-2008年间布放的CTD位置图 b.每一CTD的温度—深度曲线 c.1975-2008年每一CTD在300-350, 350-400, 400-450m的平均温度变化曲线(Westbrook et al., 2009)

根据布放在该地羽状流区过去33年的CTD数据, 显示该区向北流动的西斯匹次卑尔根岛流(WSC)温度升高了 1°C , 见图2-6a、b。这与前人的观测数据相一致(Schauer et al., 2004; Walczowski and Piechura, 2007)。对CTD测得的底部10m海水的平均温度作二元回归分析, 得出了深度—时间变化曲线, 如图2-6c, 显示出西斯匹次卑尔根岛流(WSC)平均变暖速率为 $0.03^{\circ}\text{C}/\text{yr}$ 。这一总体变化趋势也由深度范围分别在300-350, 350-400和400-450m的CTD数据的变化所体现。

海水温度上升 1°C 将会导致天然气水合物稳定带范围**向海**水平移动950m，在 2°C 的斜坡上，天然气水合物稳定带的深度将会增加36m。在天然气水合物稳定带的孔隙率为50%，水合物占据9%的孔隙空间的情况下，沿着陆坡，甲烷平均每年释放到水中的量将达到 900kg/m ，除了甲烷的原始来源之外，在30km长的气羽流区将会从水合物中释放约 0.027Tg/yr 的甲烷。

图2-7 水温上升造成天然气水合物稳定带收缩的模式图
(Westbrook et al., 2009)



目录

1. 问题提出

2. 海底观测

3. 实验模拟

4. 技术发展

CO₂捕获和封存技术

- CO₂的捕获和存储(CCS, Carbon Capture and Storage)是指CO₂从工业或相关能源的源分离出来，输送到一个封存地点，并且长期与大气隔绝的一个过程(IPCC报告, 2005)。
- 根据绝大多数情景的预测，不可再生能源的供应将继续以化石燃料为主，这一情况至少持续到本世纪中叶。
- 相比于“节能减排”等措施，该方法将更为直接、有效。

CO₂的储库

- 各种地层；
- 油气田，煤层，卤水层；
- 将CO₂转换成稳定矿物；
- 将CO₂转换成重碳酸盐；
- 深海；

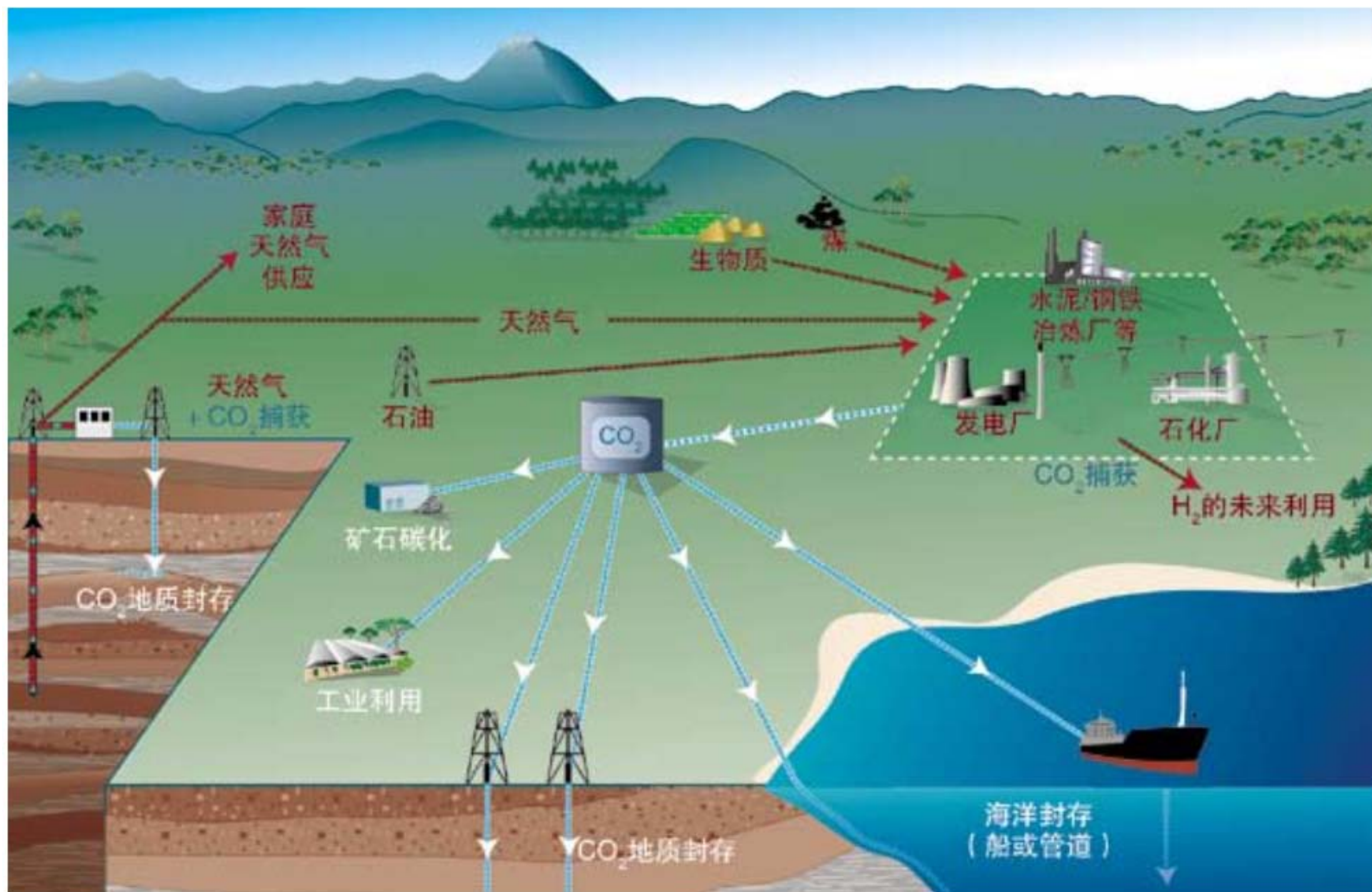


图3-1 可能的CCS系统示意图，图中展示了CCS可能相关的源、CO₂的运输以及封存方案

地质封存方案概览

- 1 废弃的油田和气田
- 2 在改进的石油气体回收系统中使用CO₂
- 3 深层盐沼池构造 — (a) 近海 (b) 在岸
- 4 在提高煤层气采收率中利用CO₂

生产的石油和天然气
注入的CO₂
封存的CO₂

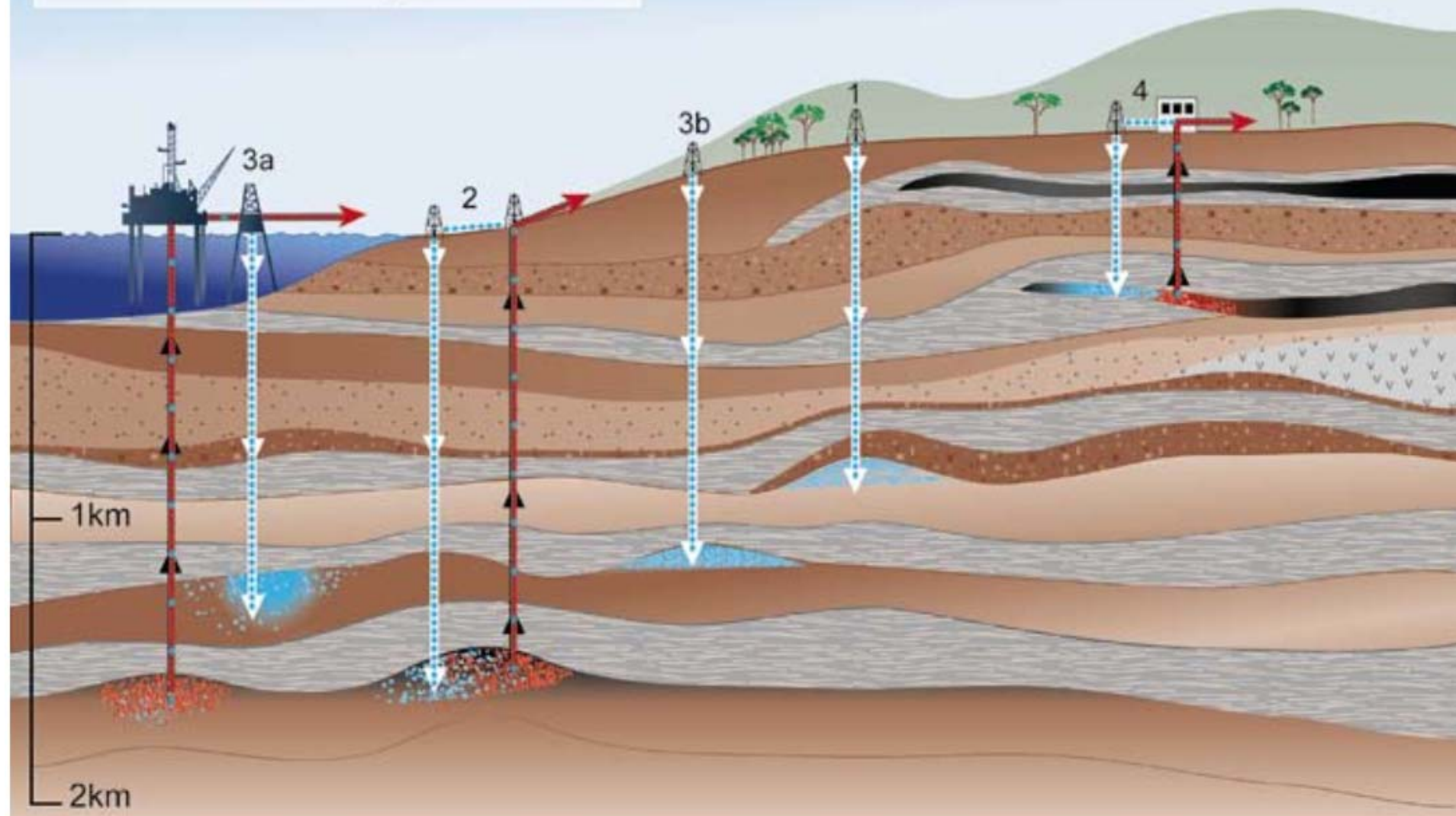


图3-2 地质封存方案概览

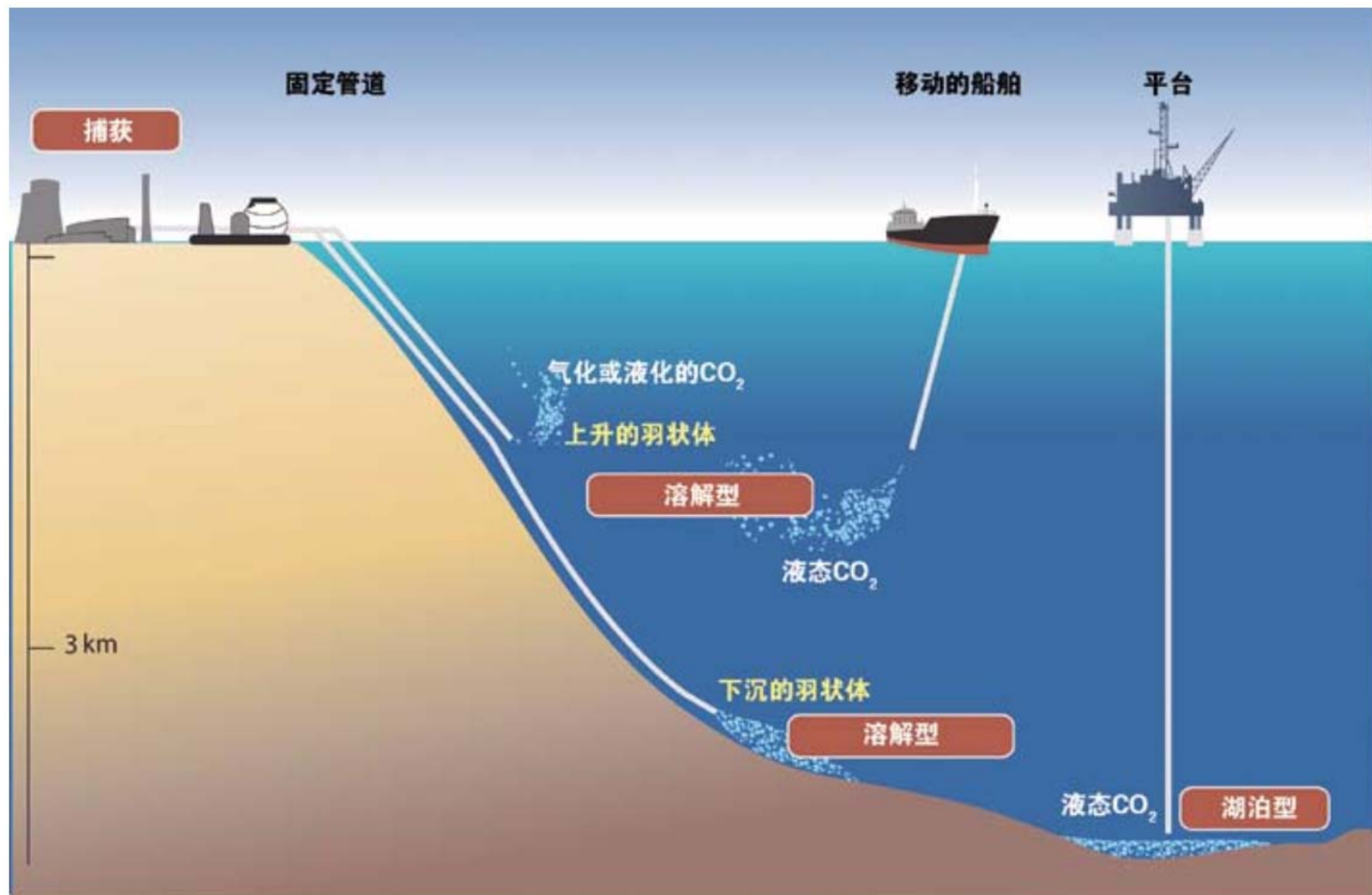


图3-3 海洋封存情景概览

存在的问题

- 陆地上的地层是CO₂存储库的首要选择，但由于陆地存储点地下地温梯度较高，存储在这些地方的CO₂都将呈上浮的状态，如果储库封闭性不好的话，部分注入其中的CO₂将会泄露。
- 天然气藏在地层里，证明了地层能够很长时间地保存具有上浮性质的流体。然而，在过去的几个世纪，人们在地球上钻了几百万口井，遍布全球绝大多数地区的盆地，这些井都是潜在的CO₂泄露导管。
- CO₂能和硅酸盐矿物反应，形成稳定的碳酸盐矿物，在自然界表现为硅酸盐的风化过程，但在地表温度下，这一动态反应过程非常缓慢，如果利用现有的技术使其反应速率达到工业水平，所付出的成本将非常巨大。

- 若将CO₂ 直接注入到深海，相当于加快了海洋吸收CO₂的过程。然而，由于大洋环流以及局部地区CO₂过饱和，大部分注入的CO₂经过几百年后又会回归到大气中。
- 另外，由于直接向海洋注入CO₂所引起的海洋生态系统的变化目前尚不清楚，该方法并不能大规模的应用。
- 因此，为了避免这一情况的发生，应该将CO₂注入到海底以下。

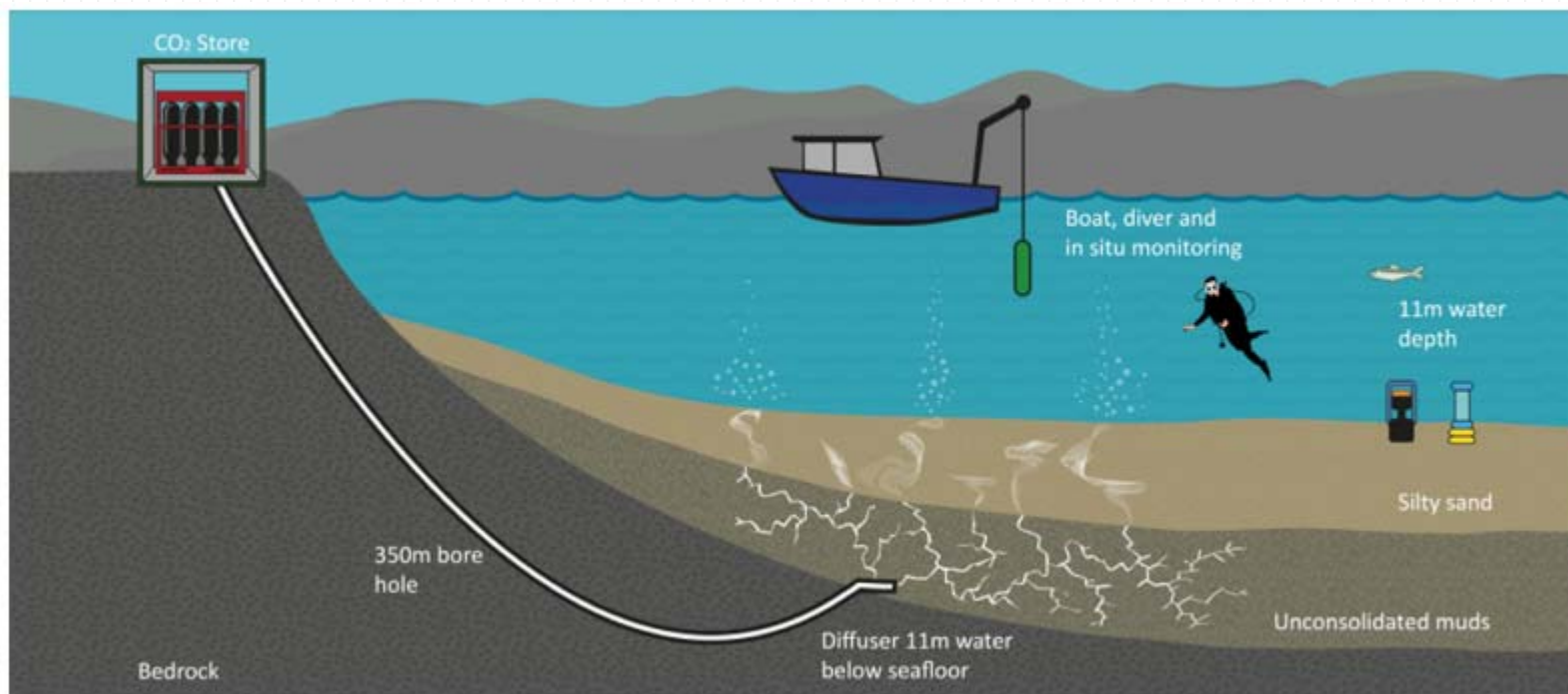


图3-4 简化的模拟实验示意图(Taylor et al., 2015)

模拟海底CO₂泄露



3.1 实验过程

Blackford et al.(2014)在苏格兰西岸浅水地区做了一次可控的小规模海底CO₂泄露实验，该实验实施前进行了包括方法，逻辑，管理许可，海底地质条件及典型陆架区生物多样性等多方面的论证。前期通过广泛的高分辨率地震反射剖面 and 沉积物岩心取样选取了实验地点。

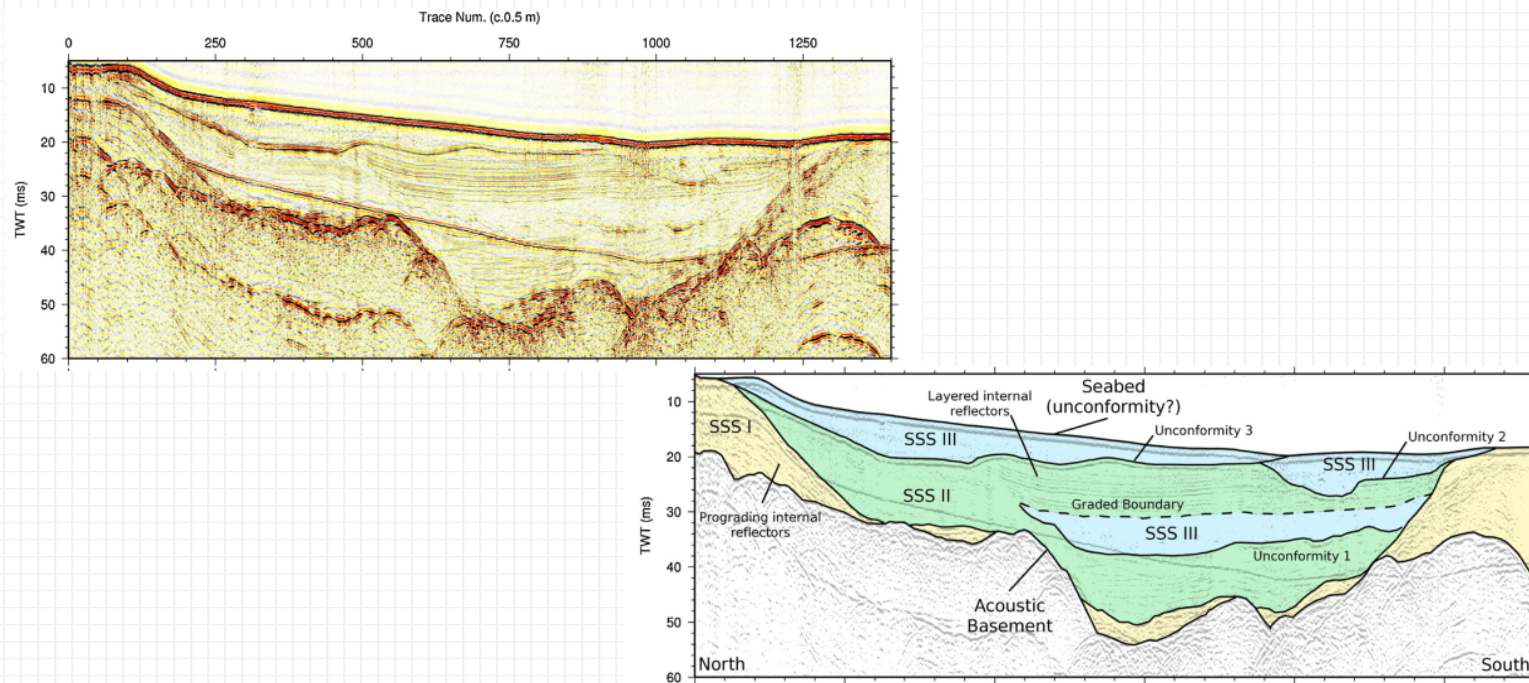


图3-5 苏格兰Ardmucknish湾地震反射剖面，左上为未解译的图像，右下为解译后的图像 (Taylor et al., 2015)

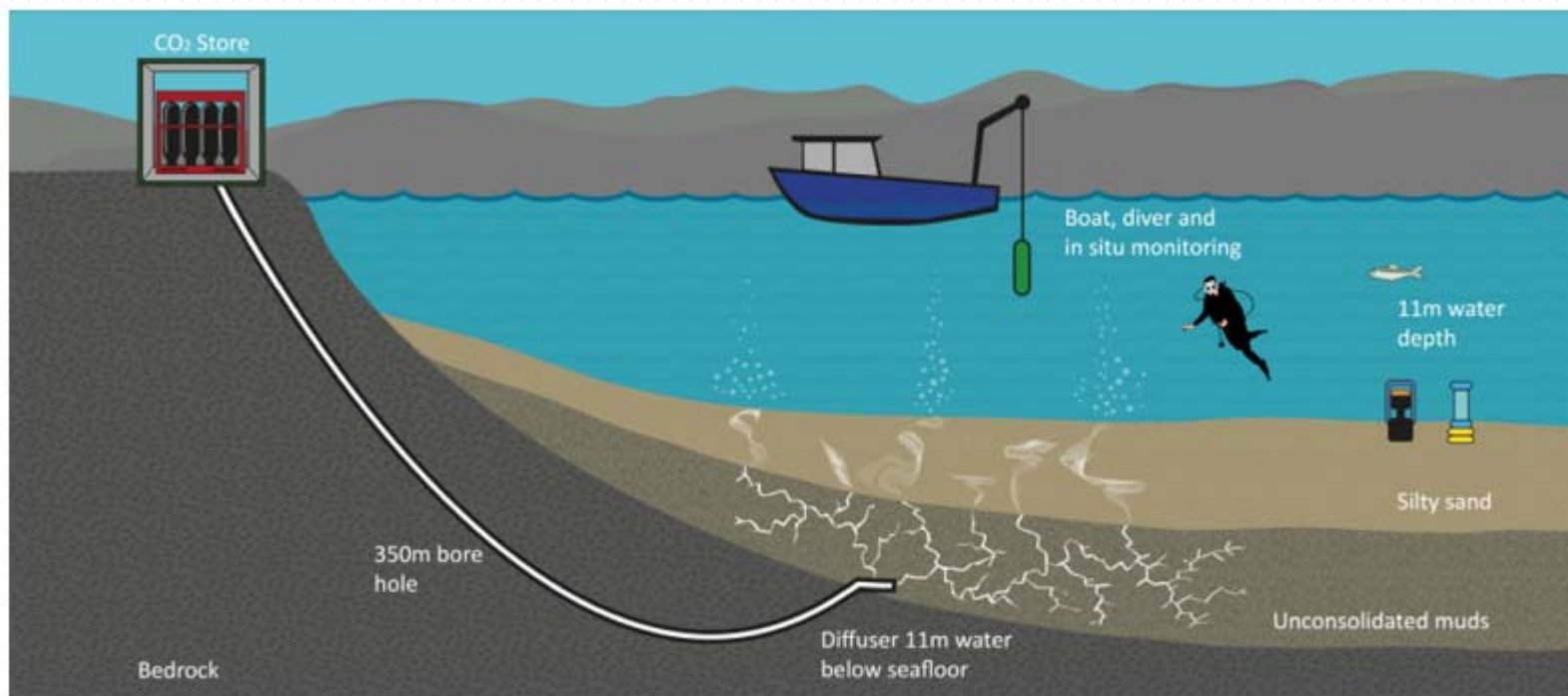


图3-6 简化的模拟实验示意图(Taylor et al., 2015)

陆基设备由CO₂汽缸组成，之间连接着阀门组，整个系统由高精度的控制器控制。先在岸边陆地上钻了350m长的钻孔，直通先前设计的海底CO₂释放点并在海底放置探测设备，同时利用船载设备和人工下潜测量。



图3-7 a.钻杆b.直径为5cm的不锈钢管c.5m长具有沉积物锚的CO₂扩散器d.最后5m钢管上具有0.5mm宽、5mm长的小孔e/f.钻头(Taylor et al., 2015)

钻孔中装入不锈钢管，最后十米水平置于海底未固结的沉积物中，末端5m长的钢管为CO₂释放器，其上具有多个直径为0.5mm的小孔，释放器的位置处于海底以下11m。

实验中总计将4.2吨的
CO₂注入到未固结的沉积物
中，CO₂注入实验共持续37
天，期间，CO₂的日注入量
从10kg/d逐渐增加到210kg/d。

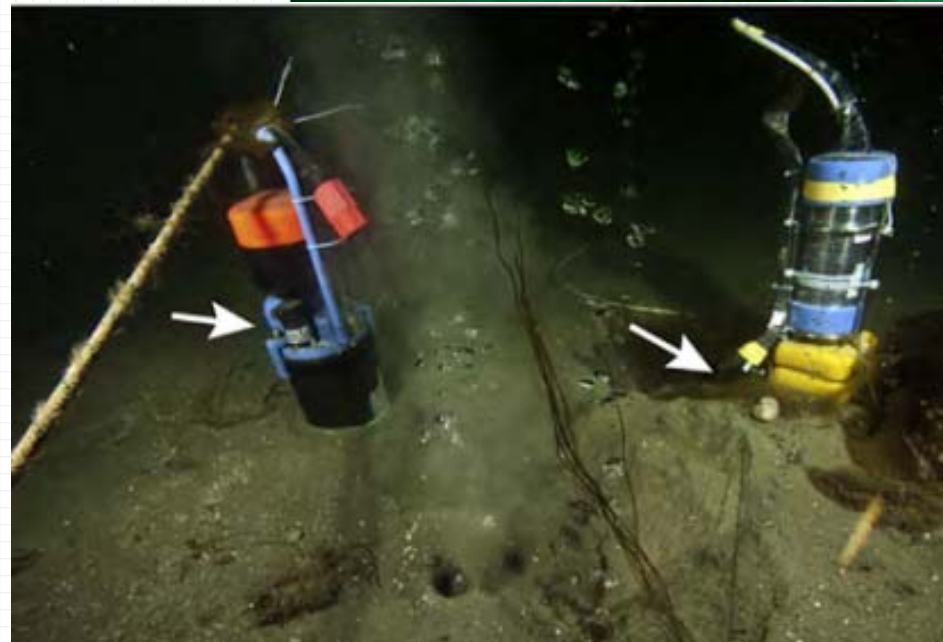


图3-8 利用CTD、水诊器等设备进行原位测量(Taylor et al., 2015;Atamanchuk et al., 2014)

3.2 注入CO₂的迁移路径

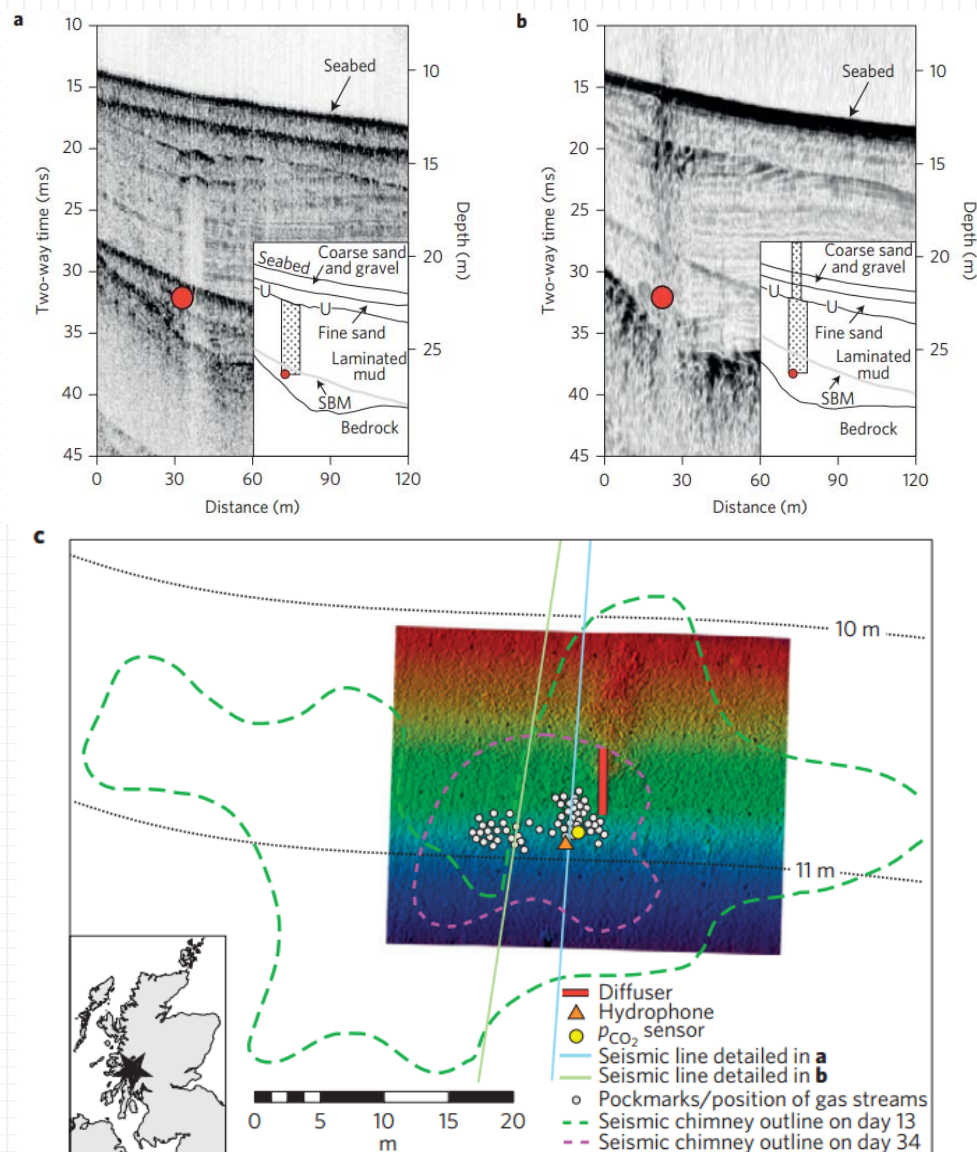


图3-9 地震反射剖面图及海底CO₂扩散路径图(Blackford et al., 2014).

CO₂扩散器的位置位于海底以下11m,在图a、b上由红点标出,在图c中由红线指示。

a.第13天,数据反映了细沙层下有一个亮点。气体都被捕获在不整合面下,水柱中没有发现气体。

b.第34天,扩散器上方升高的反射率以及来自海底扩散器的声学扰动指示水体中有气体存在。

c.第34天海底CO₂泄露量的多波速成像图。

解释

- 细泥层所受的压力取决于沉积物的粘结性、CO₂的注入速率以及积累的气体通量。在细泥层中，一旦压力超过了临界值，裂隙就会传播、先存裂隙重新活动。
- 自下而上沉积物粒度由泥到泥沙、沙的阶梯状改变，使得气体在沉积物中的流动也从受裂隙控制变成了受毛细力控制，并随着渗透性的降低而液化。
- 在CO₂泄露模拟实验的前13天，CO₂的日注入量从10kg/d逐渐增大到80kg/d，重复的反射地震调查显示大多数的CO₂都弥漫在注入管道的底部,此时CO₂进入先存的微裂隙中。
- 随着实验后半程CO₂注入速率的增加，沙泥层产生新生裂隙，CO₂气体弥漫于粗粒的砂砾层中。海底以下的CO₂在空间上逐渐聚集。

海底CO₂通量变化

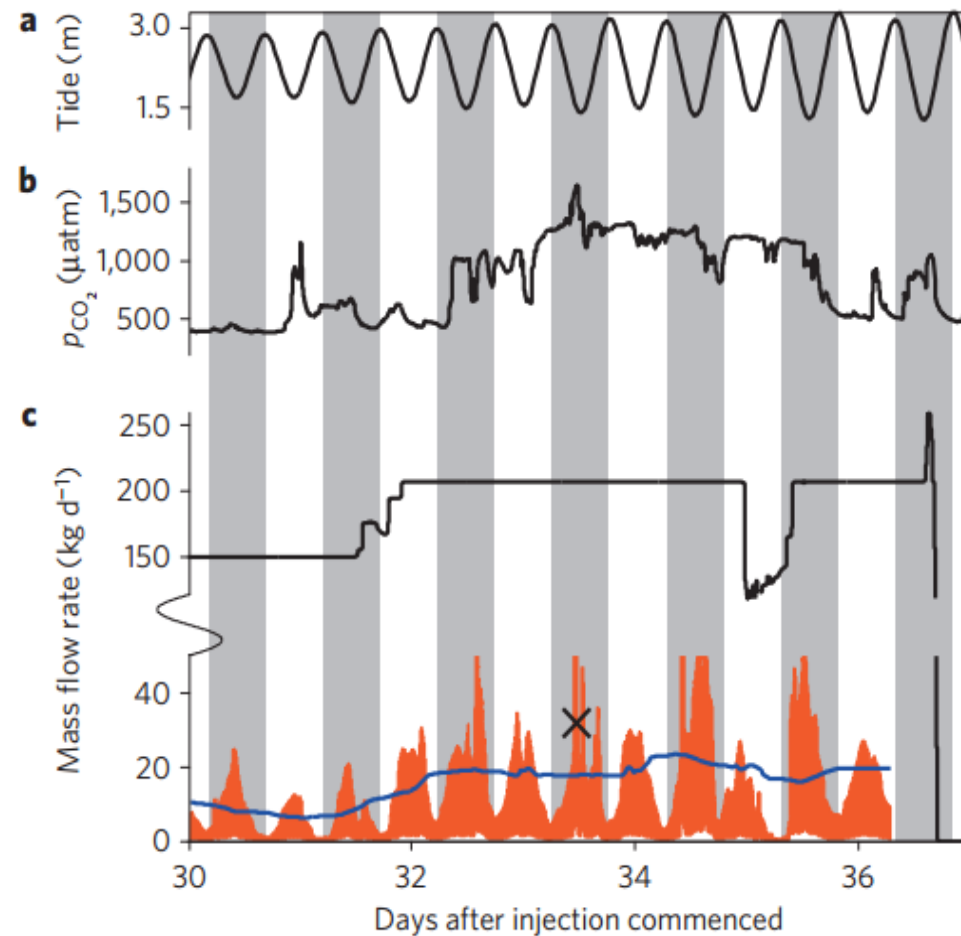


图3-10 实验后期气体注入速率，水诊器测得的海底CO₂(aq)通量、 p_{CO_2} 以及潮汐周期变化曲线图(Blackford et al., 2014)。 p_{CO_2} 和海底气体通量与潮汐周期相关，气体通量低时对应高潮。a. 潮汐周期的高度变化曲线。b. 距海底5cm处的 p_{CO_2} 。c. 黑色实线代表气体总注入量(kg/d)；橙色区域代表由水诊器数据转换得出的海底气体通量，蓝色线表示经24h滑动平均过的曲线。

- 随着CO₂在海水中快速的溶解，靠近注入点附近的底层水中CO₂分压显著升高，变化值在380-1500μatm(背景值为360-370μatm)之间, CO₂分压取决于潮汐和注入速率。
- CO₂(aq)在海底泄露的通量由水下设备收集到的气泡直接测定，并通过水听器收集的数据进行声学转换来估计。在第33天，直接测量得到总CO₂通量为31.8kg/d，注入系统中的CO₂的量为210kg/d，因此，只有约15%的CO₂以气体状态经沉积物-水界面释放到海水中。
- 由声学信号转换得到的气态CO₂的渗出速率很大程度上受潮汐所导致的静水力学压力改变的影响。

3.3 孔隙水的化学变化

对泄漏点上部沉积物-水界面以下25cm沉积物层中的孔隙水进行了观测，孔隙水的化学变化直到注入的最后一个星期才发现，化学变化的高值在停止注入后持续了两周。

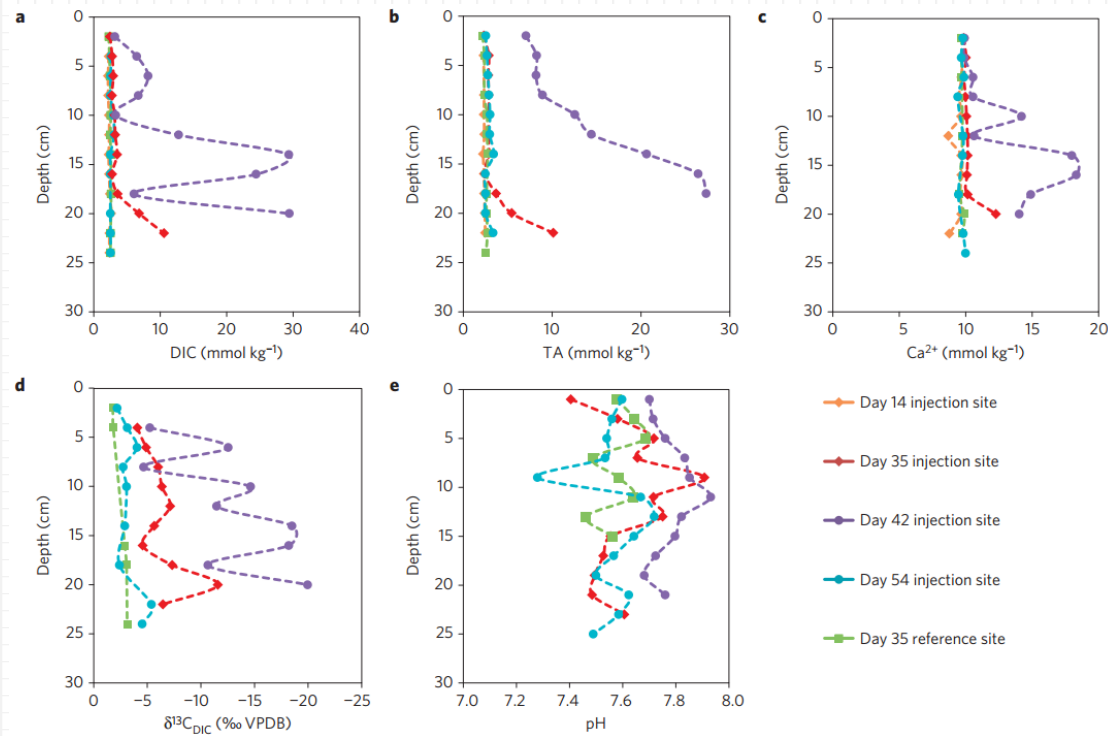


图3-11 注入点上部沉积物孔隙水中溶解碳系统参数的变化曲线(Blackford et al., 2014) a. DIC b.总碱度(TA) c.Ca²⁺ d.溶解无机碳的碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) e. PH

- ① 期间，在沉积物-水界面以下20cm的剖面中，溶解无机碳(DIC)浓度升高了10多倍，从2.6mmol/kg升高到29.3mmol/kg，如图3-7a。
- ② 同时孔隙水中升高的碱度和 Ca^{2+} 浓度指示了注入的 CO_2 促进了 CaCO_3 的溶解,如图3-7b、c所示。
- ③ 孔隙水的PH值从7.7下降到7.5，在注入活动停止后，PH值又升高到7.8，见图3-7e,指示了溶解无机碳的升高被碳酸盐的溶解所缓冲。
- ④ 在 CO_2 泄漏点上方孔隙水中溶解无机碳的碳同位素组成($\approx -20\text{‰}$)相比背景值($\approx -2\text{‰}$)显著降低，如图3-3d,这证实了孔隙水中碳的化学变化都是注入的 CO_2 ($\delta^{13}\text{C} = -26.6\text{‰}$)所造成的。

孔隙水中所有的碳化学参数，包括 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ，都在 CO_2 停止注入后的17天内恢复到背景值，这可能是 CaCO_3 的再沉淀，孔隙水的对流或重的富 CO_2 的孔隙水缓慢下沉等过程的结果。

- 尽管对海底以下2-25cm深的沉积物观测显示孔隙水中溶解的无机碳和 Ca^{2+} 浓度由于 CO_2 的注入发生了变化，但整个实验过程中顶部2cm沉积物中两者的浓度相对于背景值没有发生明显地变化。
- 因此，在实验过程中，注入沉积物中大部分(~85%)的 CO_2 气体并没有逃逸出来，而是保留在沉积物中。
- 即使声学成像技术观测到海水中溶有部分气体， CO_2 的高溶解性会使得大量注入的 CO_2 快速溶解于孔隙流体中。

目录

1. 问题提出

2. 海底观测

3. 实验模拟

4. 技术发展

亚洲首个燃煤电厂碳捕集测试平台调试启动

来源：广东院 作者：林海周、罗海中 日期：2018-12-25 字号：[大 中 小]



碳捕集测试平台应用项目——华润海丰电厂

12月23日，中国能建规划设计集团广东院EPC总承包建设的华润海丰电厂碳捕集测试平台项目，通过全球首台20吨/天级膜分离法碳捕集系统，成功捕集到第一罐二氧化碳。这标志着亚洲首个多线程国际碳捕集测试平台、全球首个基于超超临界燃煤发电机组的碳捕集测试平台进入调试阶段。

该项目依托华润海丰电厂已经投产的1号机组（105万千瓦超超临界燃煤机组）建设，包括烟气预处理系统、胺吸收法和膜分离法碳捕集系统、压缩提纯系统及配套的电气、热控等辅助系统，每年可捕集二氧化碳约2万吨，经提纯后，可满足食品加工和工业化利用。

碳捕集测试平台建成后，将成为与美国国家碳捕集技术测试中心、挪威蒙斯塔技术中心并列的世界三大碳捕集技术中等规模试验基地，能够为我国高校科研院所和企业深入开展碳捕集技术创新研究提供有力支持，为电力、化工等行业二氧化碳捕集、利用与封存技术的应用与产业化推广积累经验，对促进生态文明建设和应对气候变化亦具有积极的意义。

4.1 重力稳定性

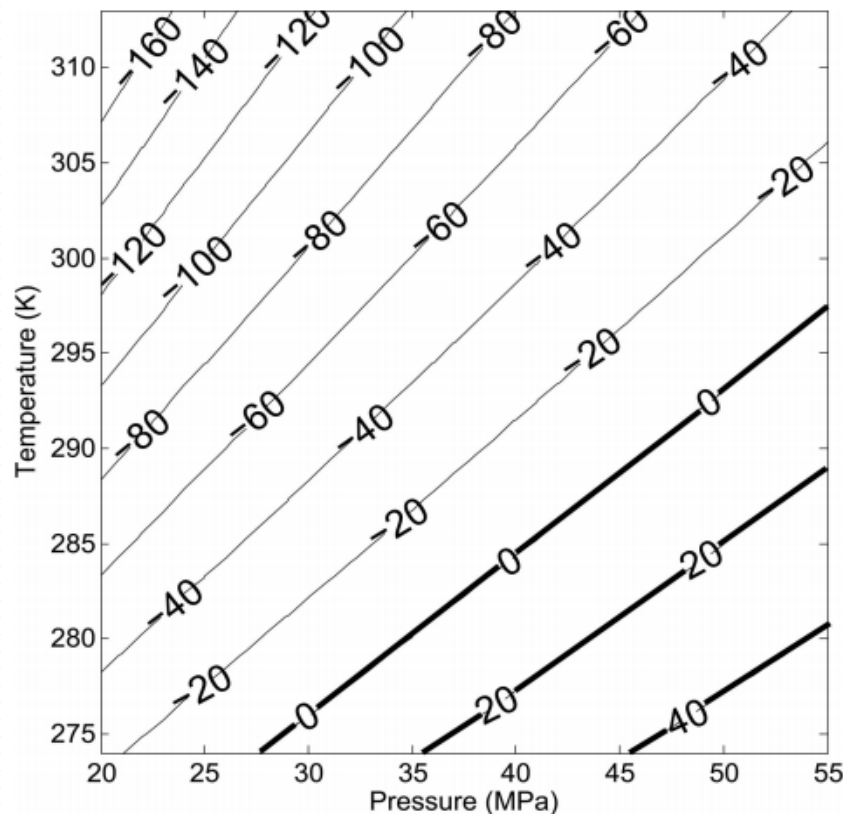


图4-1 CO₂(l)与海水之间的密度差是温度、压力的函数.粗线指示了NBZ的压力—温度变化区间(House et al., 2006)

如果注入点的深度 > 3000m, 那么 CO₂(l) 的密度将大于周围孔隙流体的密度。低密度的孔隙流体将浮在 CO₂(l) 之上, 起到“帽子”的作用, 从而确保了系统重力上的稳定性。孔隙流体相对于岩石构成的“帽子”来说密闭性更好, 因为岩石中存在的裂隙会使得部分 CO₂ 泄漏, 而孔隙流体构成的“帽子”甚至还可以抵御大的地球动力学的扰动, 比如地震等。

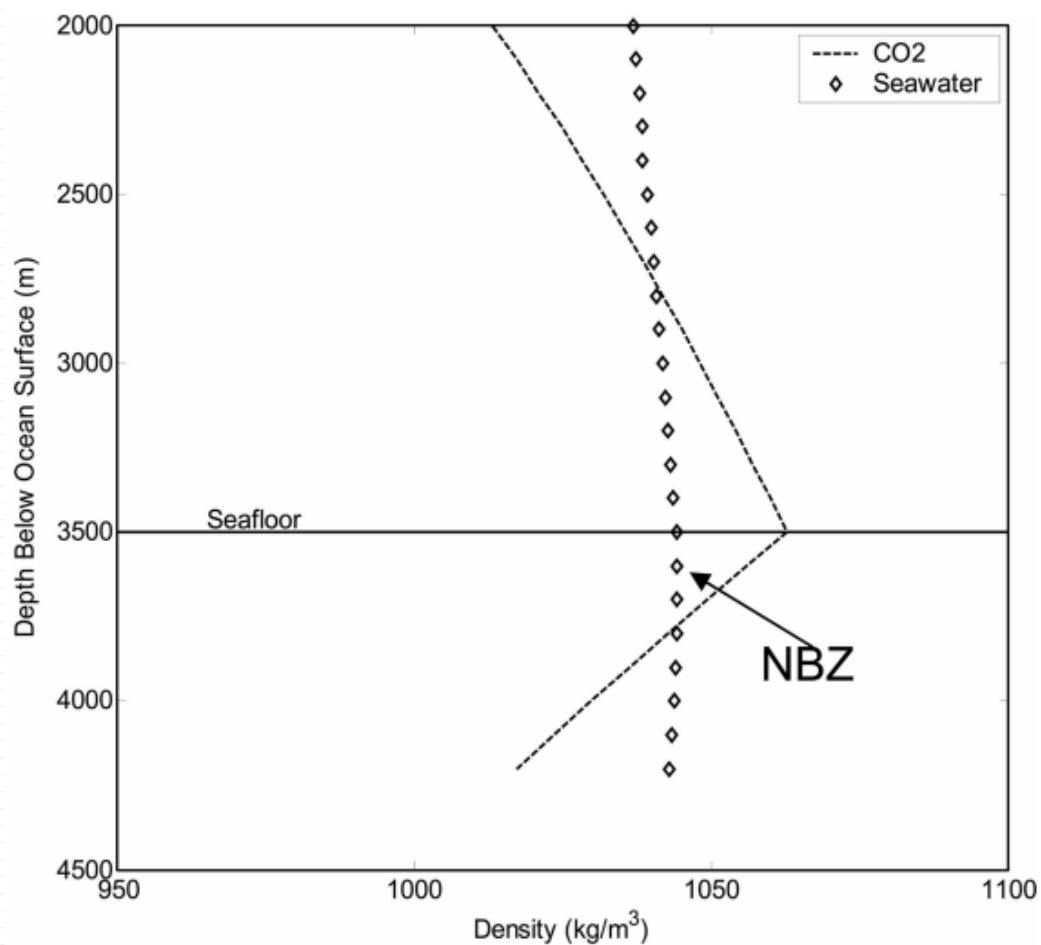


图4-2 CO₂(l)与海水的密度随深度变化图(House et al., 2006).

海底地温梯度的变化范围在0.02°C/m~0.04°C/m之间，通过改变注入深海沉积物中的CO₂(l)的密度使其与周围孔隙流体的密度一致。假定在3500m深的海底，地温梯度为0.03°C/m，注入的CO₂(l)在海底以下200m时，其密度与周围沉积物中的孔隙流体的密度达到一致，达到稳定浮力状态，海底至该稳定状态所在的深度之间称作**被动飘浮区(NBZ)**，如图4-2所示。

注： NBZ (Negative Buoyancy Zone)

4.2 注入后的化学变化

注入点附近海洋沉积物的成分决定了 CO_2 与岩石如何反应。钙质沉积物是良好的储存场所，因为其拥有高孔隙性，并且可以与碳酸反应。如果在高压状态下将 CO_2 注入到钙质沉积物中， CO_2 (aq)溶液相对低的PH值可以溶解碳酸盐矿物，降低孔隙流体中 CO_2 (aq)的浓度，使其不饱和，并生成更多的重碳酸根，重碳酸根是一种更稳定的存储状态。然而，溶解的碳酸盐矿物的总量是很小的，对于孔隙率为50%、体积为 1m^3 的石灰岩，若孔隙中充填有 CO_2 饱和的孔隙水，孔隙流体中 CO_2 饱和前只会消耗约0.5%的岩石。

值得注意的是，由于浮力的驱动作用， CO_2 (l)会发生对流，使得特定区域内的孔隙中变得 Ca^{2+} 不饱和，会增加钙质岩石的溶解。周围岩石的溶解过程会增加孔隙度，从而提高 CO_2 的存储量。

4.3 CO₂水合物的形成

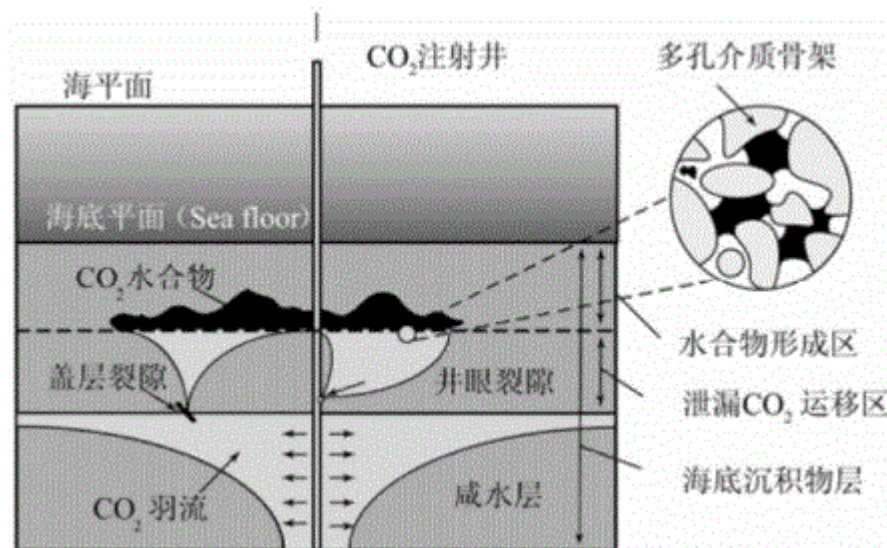


图4-3 海底沉积层二氧化碳封存物理模型(张军, 2016)

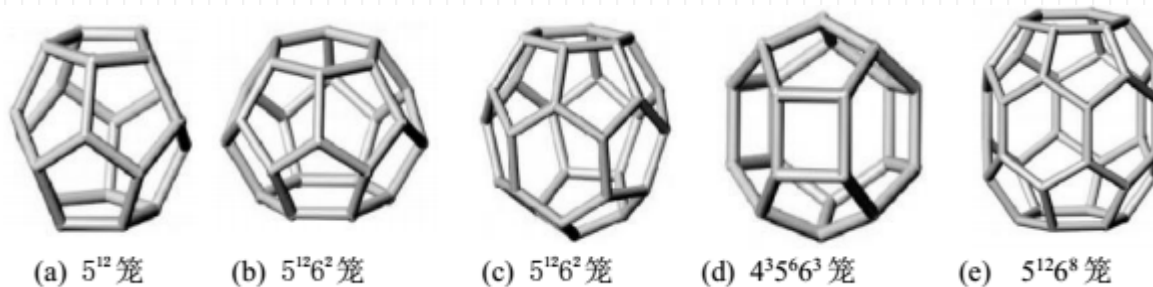


图4-4 二氧化碳水合物不同的笼型结构(张军, 2016)

CO₂水合物(5.75H₂O·CO₂)的形成需要高压、低温条件, CO₂水合物是非晶质体化合物, 在高压、低温条件下H₂O分子的氢键构成的笼状结构将CO₂捕获, 这种化合物产生于CO₂(l), CO₂(aq), 水合物三相平衡的亚稳态条件下。将海底以下温度足够低、压力足够大的水合物形成的地带称为**水合物形成区(HFZ)**。

注: HFZ(Hydrate formation zone)

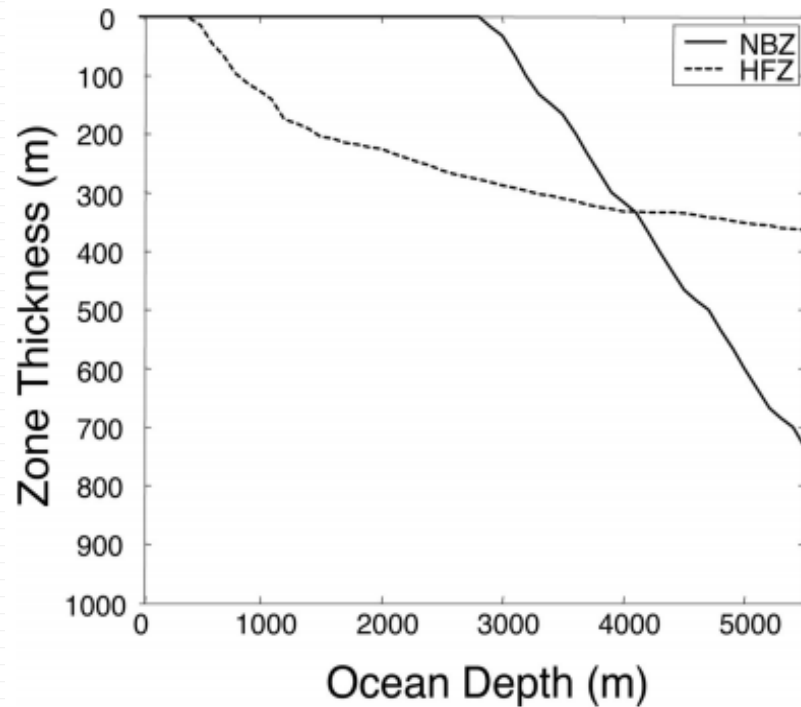


图4-5 HFZ和NBZ的厚度是所注入海底以下深度的函数(House et al., 2006)

HFZ和NBZ有很大程度的重叠，HFZ位于海底400m以下的沉积物中，此处 $\text{CO}_2(\text{l})$ 的密度比海水小，直到约海底2900m的深度， $\text{CO}_2(\text{l})$ 才会比海水更重。然而，在海底2900m以下，NBZ的厚度比HFZ增长地更快，到海底4000m以下，NBZ较HFZ更厚。

HFZ与NBZ两者的重合增加了存储的稳定性，同时也降低了沉积物的渗透率。

- 水合物是不能自由移动分子，它阻塞沉积物中的孔隙空间和流体地流动，导致CO₂水合物的逐渐积累，结果会形成了一个“盖子”，“盖子”的形成限制了CO₂(l)的逃逸，并且“盖子”会逐渐扩展，提升了存储能力。
- 另一方面，如果注入点位于HFZ，沉积物的渗透率的降低，使得CO₂(l)的进一步注入需要消耗更多的能量。
- 因此，注入时应选择合适的注入深度，合适的注入深度取决于多方面的因素，包括深度和渗透率的关系，CO₂水合物的形成对渗透率影响地程度等。

4.4 注入CO₂后的热演化

当CO₂从表层注入到海底以下后，热量将会从相对温暖的CO₂传递到较冷的海水中。管道中CO₂的温度是深度的函数，函数关系式如下：

$$T(z) = T_{\text{ocean}} + (T_1 - T_{\text{ocean}}) e^{-\frac{2K}{u_z \Delta r r_1 \rho C_p} z}, \quad (4-1)$$

K是管道的热传导系数， ρ 是流体的密度， r_1 是管道的内径， Δr 是管道的厚度， T 是管中CO₂的温度， μ_z 是垂向上的速度， T_{ocean} 是海洋的温度， z 是海面以下的水深。此处列出了关于上述参数大致的数值[K=50W/(m·K), $r_1=0.25\text{m}$, $\Delta r=0.1\text{m}$, $C_p=2000\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, $\rho=1000\text{kg}^3/\text{m}^3$, $\mu_z=3000\text{m}$]。

注入CO₂的温度造成的问题

- 在到达海底之前，注入管道中的CO₂会和海洋发生热传递，使管道中CO₂降温，除非输运管线是绝热的。
- 而在海底以下，沉积物的地温梯度约为0.02-0.04°C/m，沉积物随深度是逐渐增温的。但由于CO₂(l)从海底到注入点流动所花的时间较短，另外，在管道外围沉积物中还会形成热边界层，造成CO₂(l)进一步绝热。
- 因此，如果管道内CO₂的温度没有控制好，注入点处释放的CO₂(l)温度会比周围孔隙流体中低很多，可能将会在注入点附近形成CO₂水合物。
- 将CO₂(l)注入到HFZ以下的目的就是避免其在注入点附近形成CO₂水合物。因此，很有必要小心控制注入点附近释放的CO₂(l)温度，可以给管道中的CO₂(l)适当增温，也可以使管线与海洋绝缘。

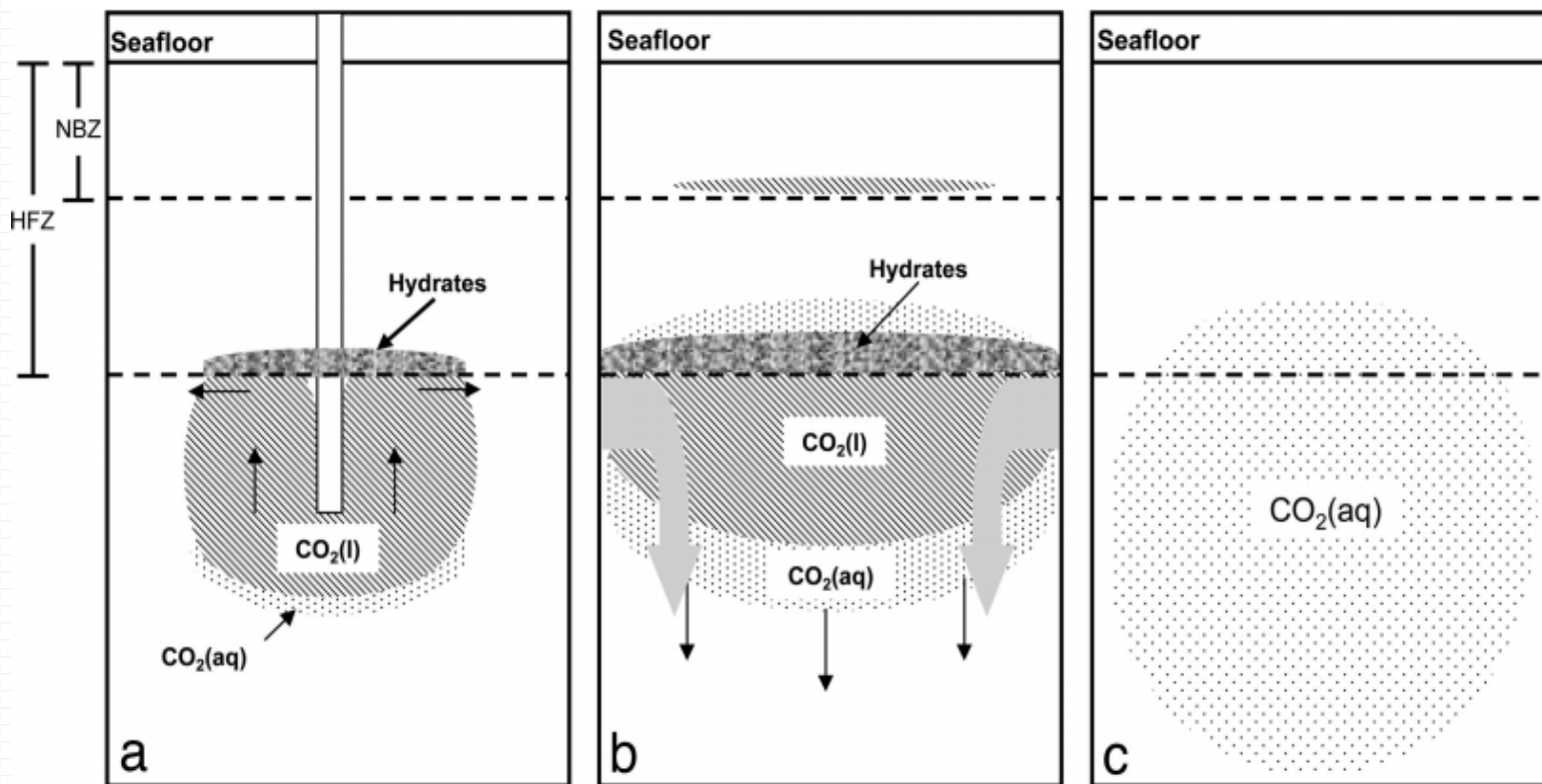


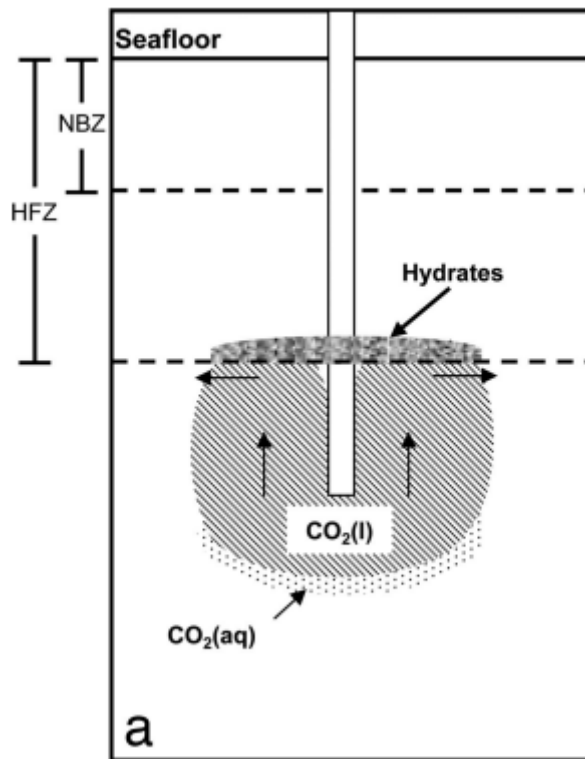
图4-6 注入CO₂的演化模式(House et al., 2006)

a. 注入后约1yr，少量CO₂(l)进入HFZ，形成水合物。水合物的形成阻挡了CO₂(l)向上运移，并迫使其侧向流动。

b. 经过约100年，大部分的CO₂(l)将会到达HFZ底部，形成的CO₂水合物“帽”不断扩大，并捕获大量的CO₂(l)。同时，饱和CO₂(aq)的孔隙流体在浮力驱动的对流的作用下下沉。

c. CO₂(l)与CO₂水合物最终溶解形成CO₂(aq)溶液，CO₂(aq)溶液通过孔隙介质渗透与更多的孔隙流体混合。

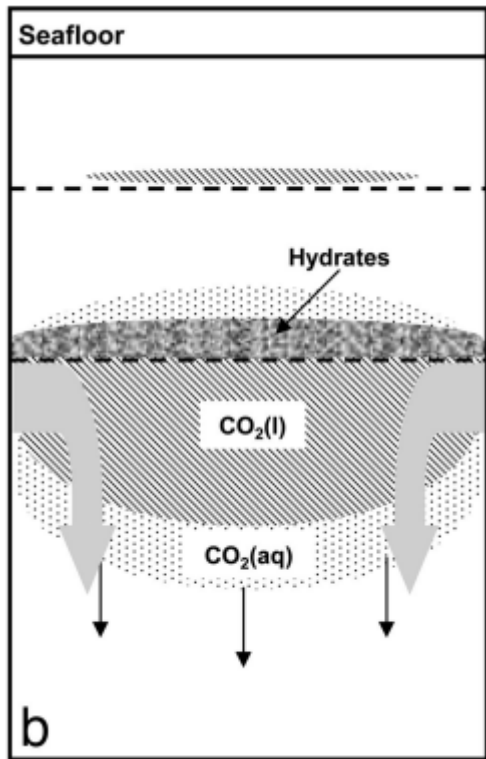
注入CO₂的演化模式



- 一旦CO₂(l)到达HFZ的底部，CO₂水合物便会形成，阻塞孔隙通道并生成限制渗透率的“盖子”。我们希望从注入点处流出的CO₂向上移动，被阻挡在水合物的“盖子”下面，迫使其侧向移动。随着CO₂(l)的侧向移动，CO₂水合物的“盖子”会继续扩大，使得存储区域也进一步扩大。

图 4-7 注入CO₂的演化模式(House et al., 2006)

注入CO₂的演化模式



- 只要CO₂水合物与饱和CO₂(aq)的孔隙流体接触，CO₂水合物形成的“盖子”就会稳定。假设CO₂(l)转变到CO₂(aq)的动力学过程很快，那么与CO₂(l)接触的孔隙流体便会处于CO₂(aq)饱和状态，直至所有的CO₂(l)溶解。因此，直到CO₂(l)全部溶解之后CO₂水合物“盖子”才会溶解。
- 饱和CO₂(aq)的孔隙流体会下沉，因为它比CO₂(l)以及CO₂(aq)未饱和的孔隙流体更重。下沉的饱和CO₂(aq)的孔隙流体能够从外部吸收新的孔隙流体并加速CO₂(l)以及CO₂水合物的溶解。

图 4-8 注入CO₂的演化模式(House et al., 2006)

注入CO₂的演化模式

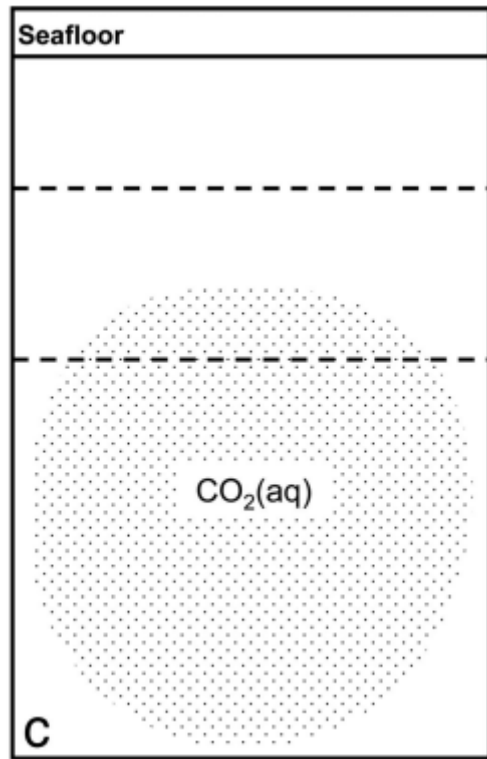


图 4-9 注入CO₂的演化模式(House et al., 2006)

- 假定扩散常数为 $10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$ ，曲折度为 10^{-1} ，若将扩散速率设为上限的话，CO₂水合物要完全溶解需要约 10^6 年。
- 然而，浮力驱动的CO₂(l)的平流和对流会加速CO₂水合物的溶解，并向深部转移CO₂。一旦CO₂水合物完全溶解，饱和CO₂(aq)的孔隙流体将经过沉积物继续向下渗透，CO₂(aq)的浓度随着混合越来越多新的孔隙流体将会下降。最终，由于CO₂(aq)溶液和孔隙水密度差异的消失，对流消失，CO₂的进一步转移则需要通过水的扩散完成。

CO₂在沉积物孔隙中的流速

- 沉积物的渗透率必须良好，这能使得大量注入的CO₂(l)以较高的速率流动，增加存储效率。

① Darcy's laws描述了多相流体在孔隙介质中的流动速率：

$$u_i = -\frac{\kappa K_i}{\mu_i} (\nabla P_i + \rho_i g) \quad (4-2)$$

κ 是孔隙介质的渗透率， K_i 是相态i的渗透率， P_i 是相态i的分压， ρ_i 是相态i的密度， μ_i 是流体i的粘度， g 是重力常数。

- 深海沉积物中，多相流体运动的驱动力是CO₂(l)与海水之间的密度差。

多相流体在孔隙介质中的流动方程

② $\text{CO}_2(\text{l})$ 相在时空内某一特定点处的瞬时速率(只计算到数量级范围):

$$u_{\text{CO}_2} \approx - \frac{\kappa K_{\text{CO}_2} g}{\mu_{\text{CO}_2}} (\rho_{\text{CO}_2} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (4-3)$$

通常情况下, $\kappa=10^{-13}\text{m}^2$, $K_{\text{CO}_2}=1$, $g=10\text{m/s}^2$, $\mu_{\text{CO}_2}=10^{-4}\text{kg/(ms)}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}-\rho_{\text{CO}_2}\approx 10^2\text{kg/(m}^3\text{)}$, μ_{CO_2} 的数量级为 10^{-6}m/s ($\approx 10\text{m/yr}$)。上述所有的参数都限定的很好, 只有 κ 值的变化范围较大, 在 $10^{-15}\text{m}^2\sim 10^{-12}\text{m}^2$ 之间, 这导致了 $\text{CO}_2(\text{l})$ 的流速变化范围在约 $10^{-1}\text{m/yr}\sim 10^2\text{m/yr}$ 之间。

4.4 海底CO₂的存储能力

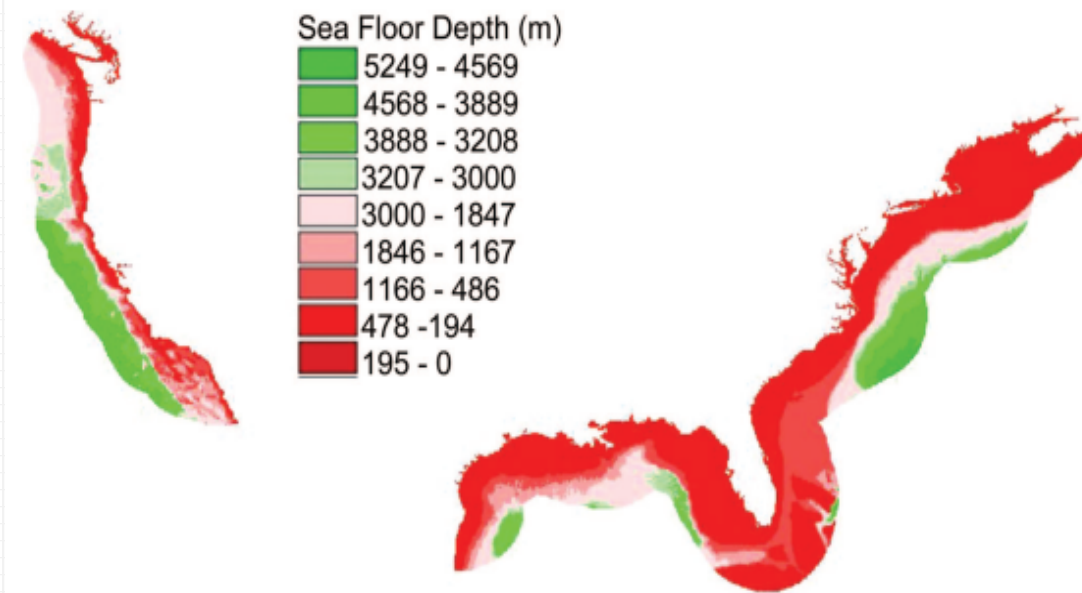


图4-10 美国沿岸200英里专属经济区内>22%的海底水深<3000m，代表了 $>1.3 \times 10^6 \text{ km}^2$ 的CO₂储存潜力(House et al., 2006)

拿美国举例，假定其大陆岸外海底CO₂的储存区域有300m厚，注入点附近围岩的孔隙度为50%，美国每年排放的CO₂约为6Gt CO₂(l)，这些CO₂(l)在约80km²的区域就可以装下。美国岸外专属经济区内 $\approx 22\%$ 的海底($1.2 \times 10^6 \text{ km}^2$)水深都大于3000m。这些区域可储存 $>10^4 \text{ Gt}$ 的CO₂(l)。位于专属经济区以外的深海海区，存储CO₂的能力则是无限的。

海底CO₂存储能力的限制因素

但并非所有水深>3000m的深海都适合CO₂的存储，
三个因素会限制CO₂的储存潜力：

第一，沉积物的厚度必须大于HFZ的厚度；

第二，沉积物必须渗透性良好，能使得大量注入的CO₂ (1)以较高的速率流动。

第三，不能将CO₂ (1)注入到很陡的斜坡下，如果发生滑坡将会造成CO₂ (1)的泄露。

挑战

“CO₂的捕获和存储”深海注入技术大规模地应用到实际中还有很多理论和技术上的障碍。比如，将一定体积的CO₂注入到海底沉积物中，将会迫使大致相当体积的孔隙流体排入海洋，其造成的影响还需要进一步的研究。另外，如果将大量的CO₂注入深海，则需要考虑关于海底钻探，运输管道，CO₂(l)的保温，花费成本等涉及技术，材料，资金等各方面的问題。但随着实验和研究的深入，技术的发展，相信上述问题可以得到解决。

参考文献

Blackford, J., Stahl, H., Bull, J.M., et al., 2014. Detection and impacts of leakage from sub-seafloor deep geological carbon dioxide storage[J]. Nature Climate Change, 4:1011-1016.

House, K. Z., Schrag, D.P., Harvey, C.F., 2006. Permanent carbon dioxide storage in deep-sea sediments[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 103(33):12291-12295.

Kennett, J. P., Cannariato, K. G., Hendy, I.L., et al., 2000. Carbon isotopic evidence from ethane hydrate instability during quaternary interstadials[J]. Science, 288:128-133.

Westbrook, G.K., Thatcher, K.E., Rohling, E.J., et al., 2009. Escape of methane gas from the seabed along the West Spitsbergen continental margin[J]. Geophysical Research Letters, 36, L15608, doi:10.1029/2009GL039191, 2009.

Widdicombe, S., Blackford, J. C., Spicer, J. I. 2013. Assessing the environmental consequences of CO₂ leakage from geological CCS: Generating evidence to support environmental risk assessment [J]. Marine Pollution Bulletin, 73(2):399-401.

THANKS!
