

地质封存 CO₂ 泄露对地表水中非金属类指标的影响

张丙华¹, 景炯炯², 耿春香², 张倩²

[1. 中国石油大学(华东)理学院, 山东 青岛 266580; 2. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580]

摘要: [目的] 探讨地质封存 CO₂ 泄露对地表水中非金属类物质指标的影响, 为相关研究提供理论依据。[方法] 通过控制二氧化碳泄露时间、泄露速率、泄漏时的温度等条件, 分析其对地表水中 pH 值、溶解氧 (DO)、HCO₃⁻ 和化学需氧量 (COD) 等指标的影响。[结果] 一定时间内, 二氧化碳泄露对 pH 值和 DO 的影响最大, 对 HCO₃⁻ 和 COD 的影响较小; 泄露速率的增大将提高 pH、DO、HCO₃⁻ 的反应速率, 即加快 pH 值和 DO 的下降, 加快了 HCO₃⁻ 的升高; 而温度的升高对 COD 的影响最大。[结论] 建议将地质封存 CO₂ 的监测指标选取为地表水中的 pH 值、DO 和 HCO₃⁻, 因为此三者的变化明显。

关键词: 环境; 碳捕捉与封存技术; 二氧化碳泄露; 地表水; 非金属类指标

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2016)02-0161-04

中图分类号: X522

文献参数: 张丙华, 景炯炯, 耿春香, 等. 地质封存 CO₂ 泄露对地表水中非金属类指标的影响[J]. 水土保持通报, 2016, 36(2): 161-164. DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2016.02.031

Influence on Non-metallic Parameters of Surface Water for Leakage of Carbon Dioxide During Geological Storage

ZHANG Binghua¹, JING Jiongiong², GENG Chunxiang², ZHANG Qian²

[1. School of Science, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China;

2. School of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China)]

Abstract: [Objective] Studying the effect of CO₂ leakage during geological storage on non-metallic surface water in order to provide a theoretical basis for the related research. [Methods] By changing the leakage time, leakage rate, and the temperature of carbon dioxide, we studied the impacts on pH value, DO, HCO₃⁻ and COD of surface water. [Results] The leakage of CO₂ affected pH and DO value greatly, whereas its effects on HCO₃⁻ and COD were relatively small. Increasing of leakage rate could accelerate the reaction rate of pH, DO and HCO₃⁻, thereby pH and DO declined faster, and HCO₃⁻ increased more quickly. However, temperature rising had the greatest impact on COD content. [Conclusion] It suggests that pH, DO and HCO₃⁻, as their sensitive reaction to CO₂, could be used as the surface water monitoring indicators for CO₂ geological storage.

Keywords: environment; carbon capture and storage; CO₂ leakage; surface water; non-metallic parameters

全球变暖和温室效应是 21 世纪人类共同面临的严重挑战和威胁^[1]。有研究^[2]表明, 温室气体尤其是 CO₂ 气体的排放是气候变化的主要影响因素之一, 因此 CO₂ 减排已迫在眉睫。近年来, 碳捕捉与封存技术被当作是解决这一问题的方法之一^[3-4]。二氧化碳捕获和封存的技术 (carbon capture and storage, CCS) 是指把二氧化碳从工业或相关能源的源头分离出来, 输送到一个封存地点, 并且长期与大气隔绝的一个过程^[5-7]。二氧化碳的封存技术包括海洋封存^[8]、矿石碳化^[9]、地质封存等。预计全世界油气层二氧化碳的储存能力有 1.2×10^{11} t, 煤层有 1.5×10^{11} t,

蓄水层有 5.0×10^{12} t 以上^[10]。然而, 地质封存存在一定的风险, 一旦封存的二氧化碳发生泄露, 会对土壤、水、大气环境等产生系列影响^[11]。因此, 监测地质封存的二氧化碳的变化有着重要意义。本研究主要探讨二氧化碳泄露对地表水中某些非金属类指标的影响。

1 试验材料和方法

1.1 试验仪器和试剂

试验装置主要包括试验主反应装置、供气系统、温度测量系统、压力控制系统、气体流量控制系统等。

试验时,将水样注入主反应装置,主要由气体流量系统来控制 CO_2 的泄漏速率。试验主反应装置的有效容积约为 25 L,试验过程的温度依季节而定,气体流量计的量程为 0~1.0 L/min。试验所用的二氧化碳的纯度为 99.9%,试验所用水样为某油田附近的地表水,该地表水水质指标(以春季为例)详见表 1。

表 1 地表水水质指标

项目	指标参数	项目	指标参数
pH 值	7.5	总硬度/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	3.1
DO/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	8.42	总矿化度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	826
HCO_3^- /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	128.9	Cl^- /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	271
COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	43.33	Ca^{2+} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	63.07
电导率/($\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$)	110.8	Mg^{2+} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	2.59

1.2 试验方法

试验主反应装置内需装入约 20 L 水样,通过改变二氧化碳的泄露速率、泄露时的温度和泄露时间,研究地质封存的二氧化碳泄露对地表水中非金属指标的影响,试验主要选取 pH 值,溶解氧(DO),碳酸根(CO_3^{2-})和重碳酸根(HCO_3^-),化学需氧量(COD)等指标。

2 结果及分析

2.1 CO_2 泄露时间对非金属类指标的影响

当 CO_2 泄露速率为 0.4 L/min,泄漏温度为 17 $^{\circ}\text{C}$,泄露时间为 0~48 h,监测该段时间内 pH 值,DO, HCO_3^- ,COD 的变化如图 1 所示。

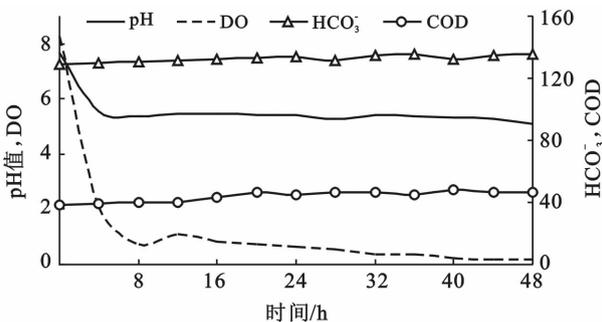
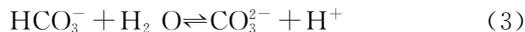


图 1 pH 值、DO、 HCO_3^- 、COD 随 CO_2 泄露时间的变化

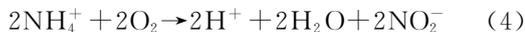
2.1.1 对 pH 值的影响 酸碱平衡过程是地表水研究的重要内容。pH 值的变化对矿物相态、体系平衡、离子交换等都有重要影响。由图 1 可知, CO_2 泄露 48 h 后水样 pH 值由 7.5 左右下降到 5.5 左右,其中前 4 h pH 值变化最大,呈线性下降;4 h 之后缓慢减小并趋于平缓。从质量守恒的角度分析,二氧化碳

气体通入水样中,一部分气体逸出,一部分气体参与了以下反应:



理论上, CO_2 溶于水的过程分为两部分:首先 CO_2 溶解于水,因此水中存在了 CO_2 分子;其次 CO_2 与水发生反应。在整个过程中存在 CO_2 分子, H^+ , CO_3^{2-} , H_2CO_3 分子。二氧化碳溶于水不是简单的化学吸收过程,在常温常压下,它是一个服从亨利定律的可逆物理吸收过程,它包括二氧化碳的溶解、碳酸的生成和电离等过程。整个反应过程中,产生的碳酸及氢离子使水质由中性变为酸性。

2.1.2 对 DO 的影响 水体溶解氧的多少是衡量水体水质的重要指标之一。溶解氧通常被记为 DO,指溶解于水体中的氧的含量,以水样中氧气的质量浓度(mg/L)表示。水体中溶解氧的含量受多种因素的影响,包括空气中氧的分压、大气压力、水温等。由图 1 可知,同一泄露速率下,水样的溶解氧从 8 mg/L 左右最终下降到 0.2 mg/L 左右,呈明显的下降趋势。而且前 4 h DO 下降速率最快,之后 DO 缓慢下降至 0.2 mg/L 左右,并在此范围波动。水体中溶解氧含量降低的重要原因有两点:第一,由于二氧化碳气体的持续通入, CO_2 分子一部分溶解于水中,将原存于水中的部分 O_2 “驱赶”出去,并最终与氧气形成一个相对平衡的体系,这时水中的溶解氧含量很少,在 0.2 mg/L 左右。第二,水样中存在大量的微生物,包括硝化细菌、光合细菌等,由于这些微小生物需要呼吸消耗水中的氧气,而且水体中氨氮在硝化细菌和亚硝化细菌的作用下进行硝化反应(4)~(5)也会减少 O_2 的含量,同时装置中没有可以产生氧气的藻类等绿色植物,持续地消耗氧气也是水样中 DO 含量减少的原因之一。



2.1.3 对重碳酸根的影响 碳酸根(CO_3^{2-})和重碳酸根离子(HCO_3^-)是水体中的主要阴离子成分,它们对水质的影响之一就是构成水体的碱度。由反应方程式(1)~(3)和质量守恒可知, CO_2 通入水体后,参与反应的部分可以生成 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- ,因此可以选取这两个指标来研究是可行的。由于试验水样中 pH 值小于 8,因此水样中不含有 CO_3^{2-} 。从图 1 可知,泄露速率、水温一定,水样中 HCO_3^- 的含量是缓

慢上升的,由 129 mg/L 经 48 h 上升至 135 mg/L。而且随着时间的进行,HCO₃⁻ 上升的速度很缓慢。经计算,48 h 后 HCO₃⁻ 只增长了 8%。分析原因主要是二氧化碳通入水样中,参与反应的 CO₂ 部分溶于水后生成碳酸,碳酸进一步发生电离生成 HCO₃⁻,随着时间的进行,CO₂ 通入量增加,HCO₃⁻ 的含量也随之增加,但是由于水样中 HCO₃⁻ 基数大,增加 HCO₃⁻ 含量不显著。同时,该反应是可逆,反应进行到一定的程度会达到平衡状态,这时水样中 HCO₃⁻ 含量将不会大幅度变化,最终维持恒定。

2.1.4 对 COD 的影响 COD 即化学需氧量,是衡量水体污染的主要因子。由图 1 可知,泄露速率一定,水温一定时,水样中 COD 呈缓慢的上升趋势。分析原因主要有:浮游生物的排泄物和它们不断老化死亡的尸体不断分解,产生有机物会使 COD 值增高;其次,底泥中的悬浮物中含有一些难降解的有机物,由于通入二氧化碳气体,气泡使得底泥中的有机物悬浮在水中,这也是 COD 值增高的原因之一。

2.2 CO₂ 泄露速率对地表水中非金属类指标的影响

2.2.1 对 pH 值的影响 泄露时温度为 17 ℃,泄露时间为 48 h,二氧化碳泄露速率分别为 0.04,0.06,0.2,0.4,0.6,0.8 L/min,pH 值的变化如图 2 所示。由图 2 可知,pH 值由 7.7 最终下降至 5.3。前 4 h 随着泄露速率越大,pH 值下降得越快;通常 8 h 之后,pH 值的变化程度减小,并逐渐稳定下来。从质量守恒的角度分析,同一时间内泄露速率加快,CO₂ 的通入量增大,加快了反应(1)的进行,使得生成的碳酸量增多,加速了水样 pH 值的降低。

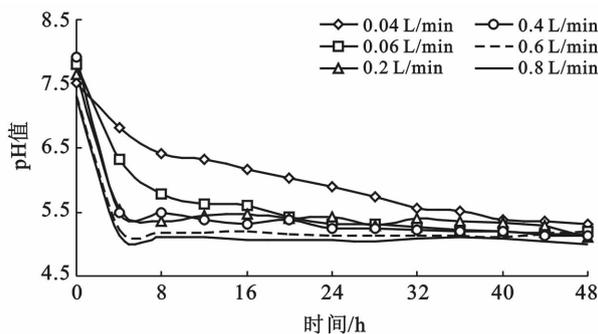


图 2 pH 值随 CO₂ 泄露速率的变化

2.2.2 对 DO 的影响 相同条件下水样中 DO 随泄露速率的变化如图 3 所示。由图 3 可知,泄露速率较小时,DO 的含量随着泄露速率增大而呈线性降低。泄露速率超过 0.2 L/min 后,前 4 h DO 含量急剧下降;12 h 后 DO 缓慢下降至 0.2 mg/L 左右,此时泄

露速率对水样中 DO 的影响不大。分析原因,前 4 h 泄露速率加快,同一时间内通入的 CO₂ 总量增大,加快了“驱赶”O₂ 的进程,也就是加快了氧气—二氧化碳平衡体系的形成,但是当泄露的速率大于 0.2 L/min 时,DO 下降速率加快程度将变得不明显。

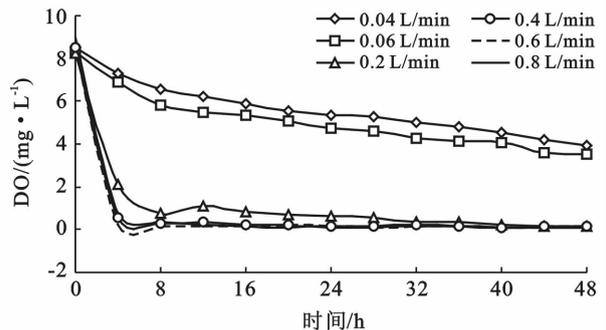


图 3 DO 随 CO₂ 泄露速率的变化

2.2.3 对重碳酸根的影响 相同条件下重碳酸根随泄露速率的变化如图 4 所示(由于分批次取样测定,水样中重碳酸根和 COD 的初始值存在一定差异,这里主要考虑泄露速率对其增量的影响,初始值的大小对结果影响不大)。从图 4 可知,泄露速率增大,水样中 HCO₃⁻ 的含量也缓慢上升。经计算,48 h 后与原始水样相比 HCO₃⁻ 量基本上升 10% 左右。同一时间段内泄露速率加快,水样内通入 CO₂ 的量增多,相比之下,加快了反应(2)向右进行,HCO₃⁻ 的变化量逐渐增大,但当它达到饱和后将不再变化,继续通入二氧化碳 HCO₃⁻ 将维持恒定。

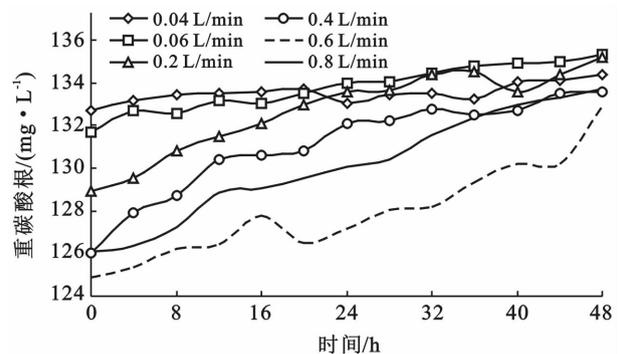


图 4 HCO₃⁻ 随 CO₂ 泄露速率的变化

2.2.4 对 COD 的影响 相同条件下 COD 随泄露速率的变化如图 5 所示。从图 5 可知,水温一定时,泄露速率增大,水样中 COD 都呈明显上升趋势,但其变化量却是相似的。这是由于同一季节浮游生物生长速率以及底泥的沉积等影响条件相同,即认为泄露速率的变化没有引起水样中 COD 数值的变化。

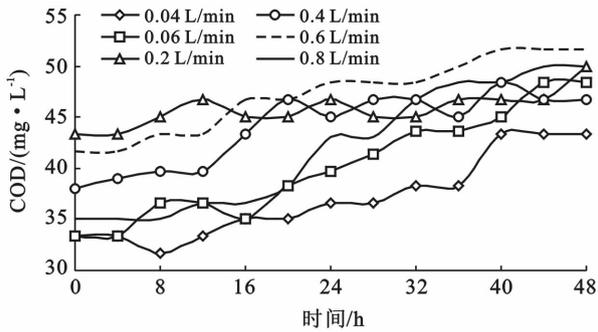


图 5 COD 随 CO₂ 泄露速率的变化

2.3 CO₂ 泄露温度对地表水中非金属类指标的影响

2.3.1 对 pH 值的影响 反应泄露速率 0.4 L/min 时,泄露时间为 48 h,考察在春季 17 °C、夏季 28 °C、秋季 14 °C、冬季 3 °C 的条件下二氧化碳泄露对 pH 值的影响,试验结果如图 6 所示。从图 6 可知,不同季节 pH 值的变化量相差不大,均由 8 左右下降至 5.5 左右。其中冬季 pH 略高于夏季。这是由于温度的变化会影响电位和水的离子积(K_w)的变化,同时温度也会影响到溶液的各成分分解能力、活度和各成分之间的平衡关系。这些因素导致 pH 值随着水样温度的升高而降低。从试验结果得出,虽然温度对 pH 值的变化有一定影响,但影响不大。

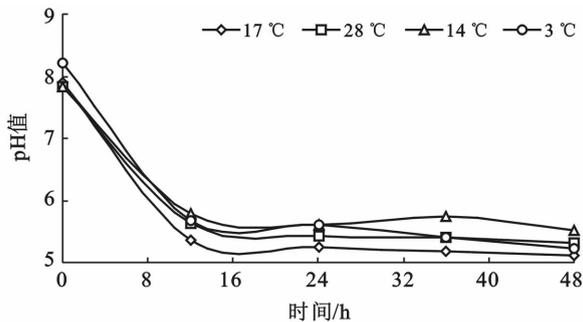


图 6 不同泄露温度的 pH 值变化

2.3.2 对 DO 的影响 相同条件下泄露时温度不同 DO 的变化如图 7 所示。从图 7 中可知,温度降低,水样中 DO 的含量下降的速率有所减慢。这是因为在夏季,由于浮游生物的活动,导致试验装置内的水样表层 DO 浓度较高;水质呈酸性后,适合该条件下生存微生物大量繁殖,又从而使得 DO 含量快速减少,且减少的幅度较其他季节更快。而在其他季节,温度增加会导致 DO 浓度以及其饱和度降低,且微生物等的活性减弱,因此,相对而言夏季 DO 的变化较大。

2.3.3 对重碳酸根的影响 相同条件下泄露时温度不同重碳酸根的变化如图 8 所示。从图 8 可知,温度

不同,重碳酸根的变化却是相似的, HCO_3^- 的增量随温度的升高有所增加。温度升高,加速反应的进行,相比之下,通入的 CO_2 量有所增加,促进反应(2)的进行,产生的 HCO_3^- 量也增加,使重碳酸根较早达到饱和状态,饱和之后,继续通入 CO_2 ,大部分 CO_2 将“逸出”不再参与反应, HCO_3^- 的含量将基本维持不变。

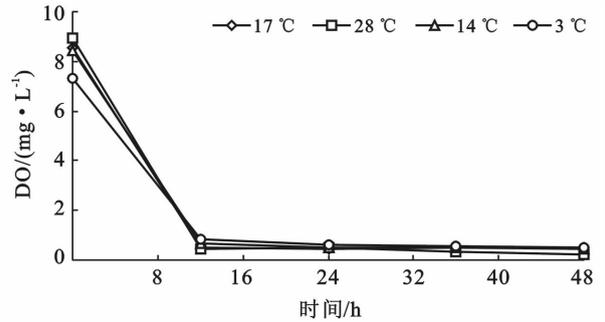


图 7 不同泄露温度的 DO 变化

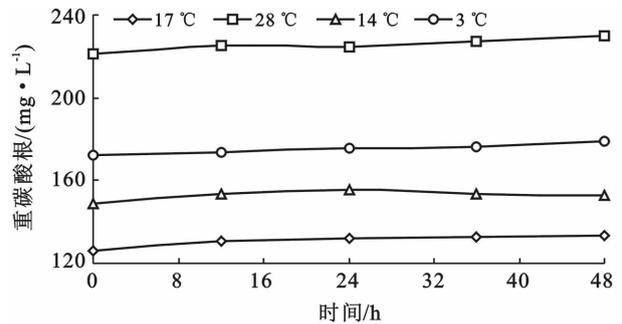


图 8 不同泄露温度的 HCO_3^- 变化

2.3.4 对 COD 的影响 相同条件下泄露时温度不同 COD 的变化如图 9 所示。由图 9 可知,夏季水样中 COD 的含量较高呈明显上升趋势;秋冬季 COD 的变化不明显。这是因为夏季浮游生物生长繁殖快,其产生的有机物等使得 COD 呈上升趋势增长,而秋冬季气温低,微生物生长处于非活跃期, COD 基本不变。

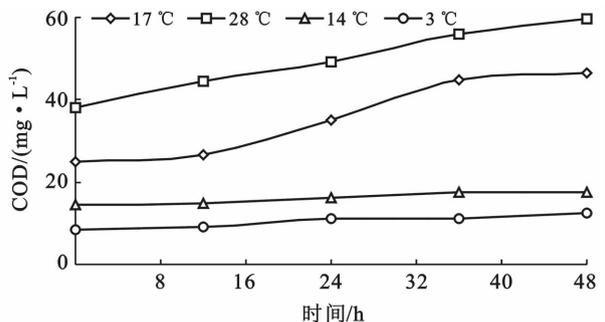


图 9 不同泄露温度的 COD 变化

(下转第 170 页)

[参 考 文 献]

- [1] Elbert W, Weber B, Büdel B, et al. Microbiotic crusts on soil, rock and plants: Neglected major players in the global cycles of carbon and nitrogen [J]. *Biogeosciences Discussions*, 2009, 6(4):6983-7015.
- [2] Eldridge D J, Greene R S B. Microbiotic soil crusts: A review of their roles in soil and ecological processes in the rangelands of Australia [J]. *Soil Research*, 1994, 32(3):389-415.
- [3] 杨晓晖, 张克斌, 赵云杰. 生物土壤结皮: 荒漠化地区研究的热点问题 [J]. *生态学报*, 2001, 21(3):474-480.
- [4] Duckett J G, J. Burch P W Fletcher, Matcham H W, et al. In vitro cultivation of bryophytes: A review of practicalities, problems, progress and promise [J]. *Journal of Bryology*, 2004, 26(1):3-20.
- [5] 张元明. 荒漠地表生物土壤结皮的微结构及其早期发育特征 [J]. *科学通报*, 2005, 50(1):42-47.
- [6] 王中生, 安树青, 方炎明. 苔藓植物生殖生态学研究 [J]. *生态学报*, 2003, 23(11):2444-2452.
- [7] 吴鹏程. 苔藓植物生物学 [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 133-137.
- [8] 乔富廉. 植物生理学试验分析测定技术 [M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2002: 61-68.
- [9] 刘俊华, 包维楷, 李芳兰. 青藏高原东部原始林下地表主要苔藓斑块特征及其影响因素 [J]. *生态环境*, 2005, 14(5):735-741.
- [10] 魏华, 李菁, 陈军, 等. 尖叶拟船叶藓原丝体发育特征研究 [J]. *武汉植物学研究*, 2007, 25(2):169-172.
- [11] 陈彦芹, 赵允格, 冉茂勇. 黄土丘陵区藓结皮人工培养方法试验研究 [J]. *西北植物学报*, 2009, 29(3):586-592.
- [12] 王罕博, 龚道枝, 梅旭荣, 等. 覆膜和露地旱作春玉米生长与蒸散动态比较 [J]. *农业工程学报*, 2012, 28(22):88-94.
- [13] 玄雪梅, 王艳, 曹同, 等. 上海地区藓类环境生理学特性的初步研究 [J]. *应用生态学报*, 2004, 15(11):2117-2121.
- [14] 许书军. 典型荒漠苔藓人工繁殖特征与抗御干热环境胁迫的生理生化机制研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
- [15] 刘世彪, 陈军, 李菁, 等. 光照和温度对尖叶拟船叶藓孢子萌发及原丝体发育的影响 [J]. *西北植物学报*, 2003, 23(1):101-106.
- [16] Vashistha B, Chopra R. In vitro studies on spore germination, protonemal differentiation and bud formation in three Himalayan mosses [J]. *Journal of the Hattori Botanical Laboratory*, 1987, 6(62):121-136.
- [17] Bowker M A. Biological soil crust rehabilitation in theory and practice: An underexploited opportunity [J]. *Restoration Ecology*, 2007, 15(1):13-23.
- [18] 聂华丽, 吴楠, 梁少民, 等. 不同沙埋深度对刺叶墙藓植株碎片生长的影响 [J]. *干旱区研究*, 2006, 23(1):66-70.
- [19] Belnap J. Recovery rates of cryptobiotic crusts; inoculant use and assessment methods [J]. *Western North American Naturalist*, 1993, 53(1):89-95.

(上接第 164 页)

3 结 论

(1) 封存的二氧化碳发生泄露对地表水中的 pH 值和 DO 的影响最大, pH 值最终达到 5.5 左右, DO 降低到 0.2 mg/L 左右, 变化显著, 这两个指标可以作为监测地质封存 CO₂ 泄露的主要参考指标。重碳酸根可以作为次要参考指标。

(2) 泄露速率将加快 pH 值、DO、重碳酸根的反应速率, 而对 COD 变化的影响不大。而泄露时的温度发生变化时, 对 COD 值的变化最大, 对其他三者的变化影响较小。

[参 考 文 献]

- [1] Katharine S. Impact of global warming on geological hazards "poorly understood", experts warn [J]. *Nature*, 2009. Doi:10.1038/News. 2009, 926.
- [2] 董思言, 高学杰. 长期气候变化: IPCC 第五次评估报告解读 [J]. *气候变化研究进展*, 2014, 10(1):56-59.
- [3] 于德龙, 吴明, 赵玲, 等. 碳捕捉与封存技术研究 [J]. *当代化工*, 2014, 43(4):543-547.
- [4] 孙枢. CO₂ 地下封存的地质学问题及其对减缓气候变化的意义 [J]. *中国基础科学*, 2006(3):17-22.
- [5] 段海燕, 王雷. 我国石油工业二氧化碳地质封存研究 [J]. *石油钻采工艺*, 2009, 31(1):121-124.
- [6] 许志刚, 陈代钊, 曾荣树. CO₂ 的地质埋存与资源化利用进展 [J]. *地球科学进展*, 2007, 22(7):698-707.
- [7] 左玉辉. 环境学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2010:464.
- [8] 李洛丹, 刘妮, 刘道平. 二氧化碳海洋封存的研究进展 [J]. *能源与环境*, 2008(6):11-12.
- [9] 刘红霞, 廖传华, 朱跃钊. 二氧化碳矿物封存的研究进展 [J]. *中国陶瓷*, 2010(7):9-14.
- [10] 张丽华, 潘保芝. 工业废气二氧化碳的地下储藏研究 [J]. *世界地质*, 2005, 24(1):72-76.
- [11] 吴江丽, 马俊杰. 浅议 CO₂ 地质封存的潜在风险 [J]. *环境科学导刊*, 2012, 31(6):89-94.