

述评与讨论

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2025. 12. 001

海洋碱化碳汇能力测算及其生态经济评价

郝晓地, 朱开宇, 于文波, 刘然彬

(北京建筑大学城市雨水系统与水环境教育部重点实验室 中-荷未来污水处理
技术研发中心, 北京 100044)

摘要: 自工业革命以来,化石燃料的使用导致二氧化碳(CO₂)等温室气体大量排放,进而引发严重的气候变化问题。海洋作为地球上最大的固碳/碳汇场所也因过量吸收CO₂而酸化,表层海水(≤100 m)pH从8.2降至8.1,海洋固碳能力大幅降低。为此,有研究者提出通过碱化作用来提高甚至恢复海洋pH的设想,以此来增加海洋的碳封存能力。针对这一设想,基于化学原理、过程碳排放、经济性、生态影响等方面,探讨投加碱性物质和采用电化学方法提高、恢复海洋pH的可行性。评估结果显示,投加碱性物质理论上固然可以助力海洋吸收CO₂,但其生产和运输过程中会产生额外的碳排放、成本不菲、环境影响较大;电化学方法在提高海洋pH、助力吸收CO₂方面效果更为有限,且伴随碳排放、经济成本和环境问题。可见,海洋碱化虽然在理论上具有一定潜力,但在实操层面面临诸多问题,工程实施难度很高。

关键词: 海洋碱化(OAE); 海洋固碳/碳汇; 碱性物质; 电化学; 经济成本; 环境影响

中图分类号: TU99 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2025)12-0001-06

Capacity and Ecological-economic Evaluations on Carbon Sink by Ocean Alkalinity Enhancement

HAO Xiao-di, ZHU Kai-yu, YU Wen-bo, LIU Ran-bin

(Sino-Dutch R&D Centre for Future Wastewater Treatment Technologies, Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment <Ministry of Education>, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: Since the Industrial Revolution, the extensive emissions of greenhouse gases, particularly carbon dioxide (CO₂) from fossil fuel use, have caused a significant problem in climate change. The ocean, as the largest carbon sink site on Earth, is now experiencing ocean acidification due to excessive CO₂ absorption. This has caused the pH of the surface ocean (≤100 m) to drop from 8.2 (the background level) to 8.1, and thus greatly reducing its carbon sequestration capacity. In response, some researchers have proposed ocean alkalinity enhancement to raise and potentially restore ocean pH, thus enhancing the ocean's carbon sequestration capacity. In light of this idea, the feasibility of adding alkaline substances and employing electrochemical methods for ocean pH enhancement is assessed on chemical principles, process carbon emissions, economics, and ecological impacts. The assessment

reveals that while adding alkaline substances can theoretically assist ocean CO_2 absorption, the production and transportation processes must lead to extra carbon emissions, high costs, and substantial environmental impacts. The electrochemical approach has a more limited success in increasing ocean pH and thus supporting CO_2 absorption, also associated with carbon emissions, economic cost, and environmental impacts. Therefore, while ocean alkalinity enhancement holds theoretical promise, it faces substantial practical challenges that hinder its implementation in reality.

Key words: ocean alkalinity enhancement (OAE); ocean carbon sequestration/sink; alkaline substances; electrochemistry; economics; environmental impacts

海洋是地球系统中最大的碳库,其碳汇容量是大气的50倍、陆地生态系统的20倍^[1]。然而,过多温室气体的排放显然已超出海洋的碳汇能力,全球表层海水(海面下100 m内)的 CO_2 平均浓度已升高50%,其pH已由正常背景值的8.2下降为目前的8.1^[2]。pH这一变化虽然看似微小,但对于依赖稳定pH繁衍生息的海洋生物(如珊瑚礁和许多贝类等)则可能是灾难性的影响。

通过去除或中和部分海洋中溶解性 CO_2 ,有助于修复海洋生态环境,同时亦可恢复一定的海洋碳汇能力,从而延缓全球变暖进程。在此方面,技术上可通过海洋铁质施肥、人工上升流等方式来增强海洋营养,促进浮游植物生长,从而修复沿海/海洋生态系统,增强 CO_2 固定与封存能力^[3]。近年来,也有部分学者提出,通过人工方式直接向海水中投加碱性物质来提高海洋(特别是表层海水)碱度,以改变碳酸平衡pH条件,从而从大气中吸收更多的 CO_2 ,达到封存固定 CO_2 的目的。

海洋碱化理论上非常简单,但实际可操作性需从碳汇能力、经济成本、生态影响等方面进行深入分析。

1 海洋碱化

当大气中的 CO_2 大量溶于海水并超过海洋固碳能力时,海洋中碳酸(H_2CO_3)会产生积累,导致pH降低。海水碱化概念就是向海水中投加碱性物质,通过中和过量的 H_2CO_3 来提升海洋pH,甚至恢复至未酸化前状态($\text{pH}=8.2$),从而缓解 H_2CO_3 积累对海洋生态的影响,并增强海洋碳汇能力。

海洋碱化与其总碱度(TA)有关,包括碳酸根(CO_3^{2-})、碳酸氢根(HCO_3^-)和氢氧根(OH^-),即, $\text{TA}=[\text{HCO}_3^-]+2[\text{CO}_3^{2-}]+[\text{OH}^-]$ ^[4]。水中溶解性 CO_2 随pH变化呈现不同形态^[5],具体如图1所示。

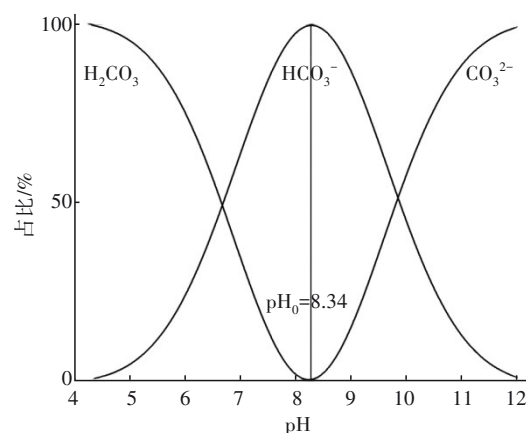
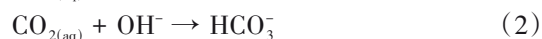
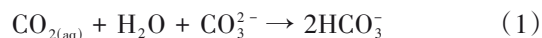


图1 25 °C下碳酸盐与pH的平衡关系

Fig.1 Balancing relationship of carbonate with pH in water at 25 °C

图1显示,降低水中 H_2CO_3 含量需要提高pH,使其转化为 HCO_3^- ,反应过程^[4]如下:



计算表明,若想实现表层海水 $\text{pH} \geq 8.0$,需要向海洋投加的总碱度高达 $2 \times 10^{14} \text{ mol/a}$;若要恢复到工业革命前的水平($\text{pH}=8.2$),海洋对碱度的需求则达到 $1 \times 10^{15} \text{ mol/a}$ ^[6]。进一步分析表明,水中最低 H_2CO_3 含量亦与温度有关,温度越低, H_2CO_3 含量变为0所对应的pH就越高(见图2)。这意味着秋、冬、春季海洋固碳能力较低,必须向海洋中投加更多的碱性物质。

提高海洋碱度的主要手段是投加碱性物质和电化学方法^[3]。投加碱性物质指将碱性物质(碳酸钙、生石灰或熟石灰等)加工、研磨并运输至目的地后直接或溶解后投入海洋^[7-9]。碳酸钙(CaCO_3)在大部分海水中都处于过饱和状态,只有在海洋 CO_2 分压足够高($>253.3125 \text{ Pa}$)时才能自发碳酸化形成 Ca^{2+} 和 HCO_3^- ^[10]。此外,添加 CO_3^{2-} 时,TA和溶解性

无机碳(DIC)以2:1比例增加[见式(1)]。当添加 OH^- 时,TA增加而DIC没有变化,从而促进海水强烈吸收大气 CO_2 [见式(2)]。因此,理论上添加 OH^- 是比添加并溶解 CaCO_3 更直接、有效的海洋固碳途径。电化学方法指利用电渗析或电解技术,在沿海或海上原位利用海水产生高碱度溶液(NaOH 溶液),并回投海水中。其产碱原理见图3。

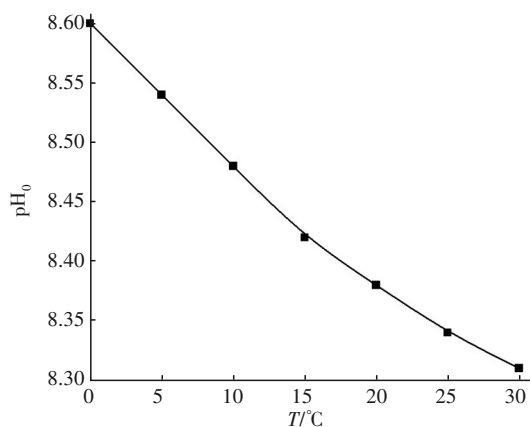


图2 不同温度条件下 H_2CO_3 含量为0时所对应的 pH_0

Fig.2 pH_0 corresponding to zero carbonate content at different temperatures

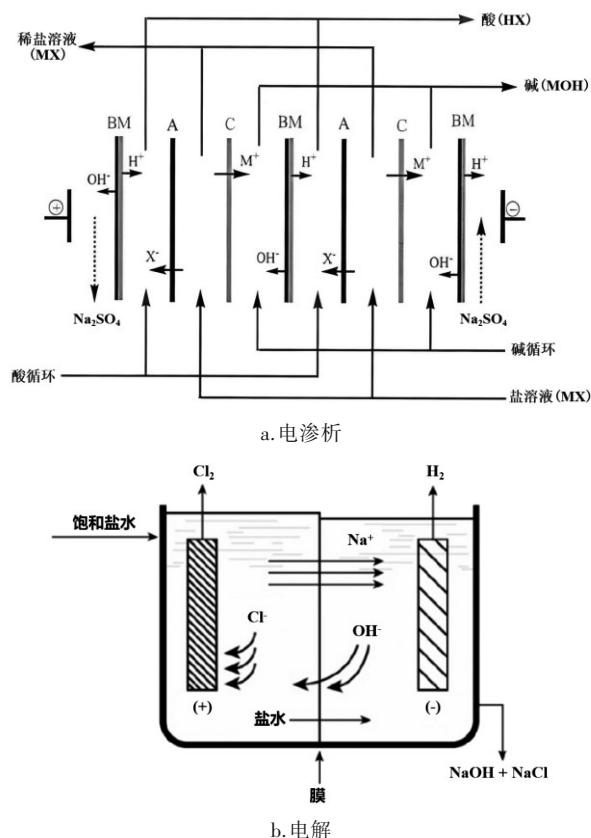


图3 电化学生产碱原理

Fig.3 Principles of electrochemical alkalinity production

电渗析技术利用阴极与阳极间的电位差,驱动海水中的离子穿过离子交换膜,从而产生碱性溶液^[11]。电渗析技术耗电量较低,但反应中会产生酸性废液,需要进行额外处置,且离子交换膜易堵塞需要定期维护与更换。电解技术利用直流电驱动氧化还原反应,电解海水可生成氢气、氯气与高碱度溶液。电解技术效率较高,可生成有价值的副产物,但其能耗较高^[3]。

近年来,也有学者提出一种理论方案,即通过垂直电泳技术来提高海洋碱度^[12]。该方法基于不同离子的电荷特性、颗粒尺寸、形状差异,及其在特定电场中移动方向和移动速度的不同,实现酸流和碱流分离。然而,这一方法目前仍停留在理论阶段,尚未有实际工程应用案例。此外,也有学者提出微生物碳泵(MCP)^[13]概念,即,利用海洋微生物作用将活性溶解性有机碳(DOC)转化为惰性溶解性有机碳(RDOC),以增加碳汇。为提升MCP固碳效率,其计划是通过减少陆地化肥使用量,降低河流营养盐排放,缓解近海富营养化对有机碳的呼吸消耗,最终提高RDOC的转化效率^[14]。

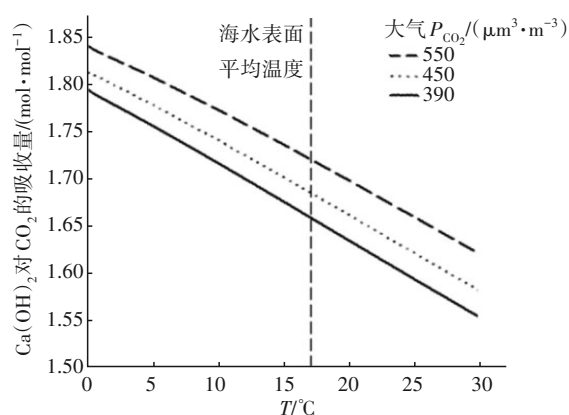
然而,在当前复杂的国际形势下,化肥是保障粮食安全生产不可或缺的基石,其需要量仍会持续增长。据国际肥料工业协会(IFA)预测,未来5年内,全球化肥供需仍将保持稳中有升的趋势^[15]。而农业化肥施用必然导致氮、磷大量滞留土壤,继而通过降雨径流对河流、湖泊形成营养物面源污染;进入河流的氮磷最终会流入海洋。农业面源污染是一个世界性问题,除非恢复至原生文明状态(无化肥施用),否则,陆地流入海洋的氮磷难以显著减少。

此外,通过海洋碱化提高表层海水pH的做法还需综合考虑碱性物质在海水中的均匀分布问题,这需要充分考虑海水的流动特性,必须与海洋洋流特征相结合。人工海水混合不具实操性,船只或固定平台混合效果有限。

2 碳汇能力

2.1 投加碱性物质

以投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为例,1 kg的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 理论上最高可以吸收1.19 kg的 CO_2 ;而在实际应用中,由于海面温度和 CO_2 分压等影响(见图4)^[10,16],实际吸收能力约为0.82 kg/kg^[9]。

图4 温度与海洋碱化所能吸收的大气中CO₂量Fig.4 Temperature and amount of uptaking atmospheric CO₂ with ocean alkalinity enhancement

需要注意的是, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在生产、运输以及作业过程中亦会产生相当的碳排放量。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生产过程中碳排放量约为 0.83 kg/kg (石灰石转换为生石灰产生的碳排放量约为 0.59 kg/kg, 煤炭燃烧产生的碳排放量为 0.24 kg/kg)^[7]; 以平均距离 100 km 计 (假设铁路货运 75 km, 重型货车运输 25 km), 则运输过程产生的碳排放量约 0.03 kg/kg^[17]。此外, 碱性物质的溶解对其颗粒粒径有着极为严格的要求。若要在海面以下 100 m 深度内完全溶解, 其颗粒粒径需达 50 μm 级, 同时将额外产生碳排放量 0.11 kg/kg^[9]。经综合计算, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在生产、运输以及作业过程中产生的碳排放量高达 0.97 kg/kg。

综上, 投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 至海洋的净碳汇量实际上为 -0.15 kg/kg, 即, 产生量大于吸收量, 其只会加剧温室效应继续恶化。以维持全球表层海水 pH≥8.0 为目标, 需向表层海水中投加熟石灰 70×10^8 t/a 左右, 由此产生的碳排放量为 10.5×10^8 t/a; 若将表层海水 pH 恢复至酸化前水平 (pH=8.2), 需投加熟石灰 350×10^8 t/a 左右, 将产生碳排放量 52.5×10^8 t/a, 约占全球年总碳排放量的 14.7%^[18]。可见, 以投加碱性物质来提高海洋碱度的策略并不能有效减缓全球气候变暖问题。

2.2 电化学

电化学方法可以在沿海地区或海面原位利用海水, 产生并回投碱性溶液。各类电化学方法能耗与碳排放情况如表 1 所示, 其中电渗析技术应用于海洋碱化的实际能耗超出理论预期^[3,12,19]。计算表明, 通过电化学途径来实现提升海洋碱度的效果并不理想, CO_2 吸收量甚至低于排放量。若完全使用

太阳能、风能等清洁能源, 则有可能达到 CO_2 净吸收目的。然而, 利用这些清洁能源提高海洋碱度目前可能性不大, 因为全社会清洁能源利用比例还普遍较低。

表1 不同电化学工艺能耗及其CO₂净排放量Tab.1 Energy consumption and net CO₂ emissions from different electrochemical processes

工艺	单位 NaOH 能耗/ (kW·h·kg ⁻¹)	单位 NaOH 碳排放量/ (kg·kg ⁻¹)	净碳排放量(排 放量-吸收量)/ (kg·kg ⁻¹)
电渗析	5.0	3.0	1.7
电解	2.8	1.7	0.5
垂直电泳	12.6	7.7	6.0

3 经济成本

3.1 投加碱性物质

投加碱性物质提升海洋碱度是一种能源密集型技术。若投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 来提升海洋碱度, 其大规模开采、运输和排放会产生高额的经济成本以及巨大的能源消耗, 预计单位总成本 (包括运输和海洋扩散) 为 730 元/t (单位 CO_2 吸收成本为 890 元/t)^[6]。若要实现维持海洋碱度 (pH=8.0)、恢复海洋碱度 (pH=8.2) 的目标, 预计将分别耗费 5 000 和 28 000 亿美元/a, 约占全世界总 GDP 的 0.5% 和 2.7%, 能源消耗占全球能源产量的 1% 和 5%^[17]。

3.2 电化学方法

利用电渗析法来提高海洋碱度, CO_2 吸收成本约为 2 600~16 500 元/t (不包括酸处理/中和、矿物提取、沉淀物资源化、海水监测或与工艺和能源供应等相关过程的成本)^[20]。而利用电解法吸收 CO_2 , 其电解过程中会产生 Cl_2 和 H_2 等可利用副产物; 通过 Cl_2 和 H_2 气体市场交易会额外收入 (以 Cl_2 、 H_2 的市场价格分别为 560、5 600 元/t 计算), 可补偿 10%~15% 的成本, 其 CO_2 吸收成本约 1 000 元/t^[3]。即便如此, 运行成本仍略高于投加碱性物质。

4 环境影响

海洋碱化表面上致力于维护海洋碱度, 有助于缓解大气 CO_2 固定对海洋生态环境产生的破坏, 在保护珊瑚礁、贝类等对酸碱度敏感的海洋生物方面会产生积极作用。然而, 开采、生产碱性化学品及投加高碱性溶液等亦会对生态环境产生不良影响, 甚至扰乱海洋酸碱平衡。

4.1 采矿对环境的影响

采矿活动对生态环境产生的负面影响涵盖多个方面,包括爆破引起的地表振动和噪声污染,以及粉尘对土壤和空气质量的影响等。此外,采矿还会导致地表水和地下水质量下降,大规模采矿活动还有可能引发地表沉积和侵蚀现象。这些影响不仅直接波及野生动物的生存环境、森林和休闲用地以及人类居住区,还会对粮食安全和文化美学资源产生负面影响。

4.2 投碱对海洋生物及人类健康的影响

投加碱性物质提升海洋水体碱度时可能存在未充分溶解的碱性物质颗粒,若被水中一些食草生物(如浮游生物、鱼苗、棘皮动物等)摄入并在其体内积累,将带来潜在的生态风险。此外,粒径 $<10\mu\text{m}$ 的微粒尘埃亦可进入人体呼吸系统。因此,若在河流或沿海陆地进行投加作业,矿物颗粒可能会影响周边居民的健康。

此外,投碱还可能对河流和沿海生态系统生物群落产生影响。在投放碱性物质时,对光环境的影响也是一个考量因素。它可能引发“白水”现象,导致海面附近能见度降低,影响藻类光合作用以及依赖视觉觅食的生物(如鸟和鱼类),从而破坏生态平衡。

4.3 电化学副产物环境影响

作为工艺成熟的电化学工艺,海水电解不可避免会产生大量的 Cl_2 和酸。如今全球 Cl_2 市场规模约为 $(6\sim7)\times 10^7\text{ t/a}^{[21]}$,而实现海水碱化目标 Cl_2 产量将高达 $80\times 10^8\text{ t/a}$ 。若要大规模部署电化学工艺设施,过量的副产物将难以安全处置。

5 结论

人类利用化石燃料引发的 CO_2 等温室气体排放量不断攀升。海洋作为最重要的固碳场所,其吸收 CO_2 能力已明显不足,难以有效应对大气中过量富集的 CO_2 ,即,海洋生态系统熵增不断,难以靠海洋生态再实现熵减过程。海洋酸化现象已说明一切,海水pH显著下降就是直接证据。

为此,通过海水碱化来中和海洋中过量 H_2CO_3 ,以达到恢复海洋pH的“大胆”设想应运而生。然而,这样的设想在理论上虽然成立,但在实施过程中则面临诸多挑战,主要表现在其综合固碳能力较低、经济成本高昂以及对海洋生态环境产生复杂的

影响上。如果不从源头限制化石燃料使用入手,末端被动治理成效甚微,甚至会带来更高的碳排放量。

具体而言,一方面,向海洋中投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等碱性物质过程中,不仅可能产生新的碳排放问题,而且技术要求严苛,成本效益相对较低。另一方面,电化学方法如电渗析和电解技术,虽具备在原位产生碱性溶液的能力,但同样存在能耗过高、对 CO_2 净吸收效果不理想等弊端。此外,海洋碱化还可能引发一系列严峻的生态环境问题,其实质还是“污染转嫁”,不仅需要消耗额外的物质和能量,还会进一步导致生态系统熵增。因此,海洋碱化在当前科技水平和经济条件下,可能并不是一个可以大规模实施的有效方案。

参考文献:

- [1] FRIEDLINGSTEIN P, O'SULLIVAN M, JONES M W, *et al.* Global carbon budget 2022 [J]. *Earth System Science Data*, 2022, 14(11): 4811–4900.
- [2] GATTUSO J P, MAGNAN A, BILLÉ R, *et al.* Contrasting futures for ocean and society from different anthropogenic CO_2 emissions scenarios [J]. *Science*, 2015, 349(6243): aac4722.
- [3] National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine, Division on Earth and Life Studies, Ocean Studies Board, *et al.* A Research Strategy for Ocean-based Carbon Dioxide Removal and Sequestration [M]. Washington, DC: National Academies Press (US), 2021.
- [4] CAI W J, JIAO N Z. Wastewater alkalinity addition as a novel approach for ocean negative carbon emissions [J]. *The Innovation*, 2022, 3(4): 100272.
- [5] 闫志为, 刘辉利, 陶宗涛. 温度对水中碳酸平衡的影响浅析 [J]. *中国岩溶*, 2011, 30(2): 128–131.
YAN Zhiwei, LIU Huili, TAO Zongtao. Temperature effect on carbonic acid balance in water [J]. *Carsologica Sinica*, 2011, 30(2): 128–131 (in Chinese).
- [6] PAQUAY F S, ZEEBE R E. Assessing possible consequences of ocean liming on ocean pH, atmospheric CO_2 concentration and associated costs [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 17: 183–188.
- [7] KHESHGI H S. Sequestering atmospheric carbon dioxide by increasing ocean alkalinity [J]. *Energy*, 1995, 20(9): 915–922.

- [8] RAU G H, CALDEIRA K. Enhanced carbonate dissolution: a means of sequestering waste CO₂ as ocean bicarbonate [J]. *Energy Conversion and Management*, 1999, 40(17): 1803–1813.
- [9] RENFORTH P, JENKINS B G, KRUGER T. Engineering challenges of ocean liming [J]. *Energy*, 2013, 60: 442–452.
- [10] LEWIS E, WALLACE D, ALLISON L J. Program Developed for CO₂ System Calculations [R]. USA: Carbon Dioxide Information Analysis Center, 1998.
- [11] 张伟. 电渗析与双极膜电渗析对浓海水综合利用的工艺研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2019.
- ZHANG Wei. Study of Valorization of Seawater Concentrate via Electrodialysis and Bipolar Membrane Electrodialysis [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019(in Chinese).
- [12] CHEN R B, TIAN T, JIN R F, *et al.* Treating reverse osmosis brine of petrochemical wastewater using preparative vertical-flow electrophoresis (PVFE) with multi-objective optimization by response surface method [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31: 31123–31124.
- [13] JIAO N Z, LUO T W, CHEN Q R, *et al.* The microbial carbon pump and climate change [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2024, 22(7): 408–419.
- [14] JIAO N Z, TANG K, CAI H Y, *et al.* Increasing the microbial carbon sink in the sea by reducing chemical fertilization on the land [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2011, 9(1): 75.
- [15] Chemical Weekly Group. Medium-term fertilizer outlook 2024–2028 [EB/OL]. [2024–10–13]. <https://www.fertilizer.org/resource/public-summary-medium-term-fertilizer-outlook-2024-2028/>.
- [16] DICKSON A G, MILLERO F J. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media [J]. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 1987, 34(10): 1733–1743.
- [17] RENFORTH P. The potential of enhanced weathering in the UK [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012, 10: 229–243.
- [18] LIU Z, DENG Z, DAVIS S J, *et al.* Global carbon emissions in 2023 [J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2024, 5(4): 253–254.
- [19] 刘洪涛, 袁俊生, 刘杰. 双极膜法软化海水制备酸碱的研究 [J]. *盐业与化工*, 2012, 41(6): 15–18.
- LIU Hongtao, YUAN Junsheng, LIU Jie. Study on preparation of acid and base by soften seawater with bipolar membrane electrodialysis [J]. *Journal of Salt and Chemical Industry*, 2012, 41(6): 15–18(in Chinese).
- [20] EISAMAN M D, GEILERT S, RENFORTH P, *et al.* Assessing the technical aspects of ocean-alkalinity-enhancement approaches [J]. *State of the Planet*, 2023, 3: 2–oae2023.
- [21] EGENHOFER C, SCHREFLER L, RIZOS V, *et al.* Composition and drivers of energy prices and costs in energy-intensive industries: the case of ceramics, glass and chemicals [EB/OL]. [2024–10–13]. <https://www.ec.europa.eu/newsroom/growth/items/454695/en>.

作者简介: 郝晓地 (1960–), 男, 山西柳林人, 博士, 教授, 从事市政与环境工程专业教学与科研工作, 主要研究方向为污水生物脱氮除磷技术、污水处理数学模拟技术、可持续环境生物技术。现为国际水协期刊 *Water Research* 区域主编(Editor)。

E-mail: haoxiaodi@bucea.edu.cn

收稿日期: 2024–10–22

修回日期: 2024–11–02

(编辑: 丁彩娟)