

DOI: 10.16285/j.rsm.2021.1403

MICP 技术联合多孔硅吸附材料对锌铅复合污染土固化/稳定化修复的试验研究

李 驰¹, 田 蕾¹, 董彩环¹, 张永锋², 王燕星^{1,3}

(1. 内蒙古工业大学 土木工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051; 2. 内蒙古工业大学 化工学院, 呼和浩特 010051;
3. 内蒙古工业大学 理学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘 要: 近年来, 工业和科技的快速发展使得重金属污染土固化/稳定化的修复研究成为热点。运用微生物诱导碳酸钙沉淀 (MICP) 技术联合吸附材料对锌铅复合重金属污染土进行固化/稳定化的修复, 通过无侧限抗压强度试验、毒性浸出试验, 评价处理前后污染土的固化效果与重金属的稳定化效果, 结合扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 等检测手段, 揭示 MICP 技术处理锌铅重金属污染土的修复机制。研究表明, 采用 MICP 技术对锌铅重金属污染土进行固化/稳定化之后, 可以有效降低污染土中有害重金属的浸出性。当矿化时间为 10 d 时, 试样无侧限抗压强度为 942.5 kPa; 铅的浸出浓度为 4.20 mg/L, 比未处理时降低了 44.81%; 锌的浸出浓度为 4.31 mg/L, 比未处理时降低了 46.19%, 效果显著。在此基础上, 添加 10% 的多孔硅吸附材料后, 试样无侧限抗压强度可达到 1 021 kPa, 强度提高了 8.3%; 铅的浸出浓度为 2.45 mg/L, 与未经处理时相比, 降幅达到了 67.81%, 与单纯 MICP 方法处理时相比, 铅浸出浓度被二次降低了 41.67%; 锌的浸出浓度仅为 2.93 mg/L, 与未经处理时相比, 降幅达到了 63.4%, 与单纯 MICP 方法处理时相比, 浸出浓度被二次降低了 31.9%。多孔硅吸附材料的添加明显提升了 MICP 技术对锌铅复合重金属污染土的修复效果, 由于多孔硅吸附材料对重金属离子的固定与吸附, 污染土中重金属的浸出浓度减小, 同时, 吸附材料还可以作为碳酸钙晶体沉积的核位点, 加速矿化反应。该研究提出了处理重金属污染土的新技术并揭示了其修复机制, 为 MICP 技术联合多孔硅吸附材料对现场锌铅复合重金属污染土的修复与应用提供了理论与试验依据。

关 键 词: 微生物诱导碳酸钙沉淀 (MICP); 锌铅复合污染土; 多孔硅吸附材料; 固化/稳定化; 修复机制

中图分类号: X 53

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598 (2022) 02-0307-10

Experimental study on zinc-lead composite contaminated soil solidified/stabilized by MICP technology combined with porous silicon adsorption materials

LI Chi¹, TIAN Lei¹, DONG Cai-huan¹, ZHANG Yong-feng², WANG Yan-xing^{1,3}

(1. College of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, Inner Mongolia 010051, China;

2. College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, Inner Mongolia 010051, China;

3. College of Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, Inner Mongolia 010051, China)

Abstract: In recent years, the remediation of heavy metal contaminated soil has become a hot topic, due to the rapid development of industry and technology. In this study, MICP technology combined with adsorption materials was used to repair the zinc-lead composite heavy metal contaminated soil. Through unconfined compressive strength test and toxicity leaching test, the solidification effect of contaminated soil and the stabilization effect of heavy metals before and after treatment were evaluated. Combined with scanning electron microscope (SEM) and X ray diffraction (XRD) detection methods, the repairing mechanism of zinc-lead heavy metal contaminated soil treated by MICP technology was revealed. The results showed that the solidification/stabilization of Zn-Pb heavy metal contaminated soil by MICP technology effectively reduced the leaching of harmful heavy metals from contaminated soil. When the mineralization time was 10 d, the unconfined compressive strength of the sample was 942.5 kPa. The leaching concentration of lead was 4.20 mg/L, which was 44.81% lower than that of the untreated sample. The leaching concentration of zinc was 4.31 mg/L, which was 46.19% lower than that without treatment. On this basis, by adding 10% porous silicon adsorption

收稿日期: 2021-08-21

修回日期: 2021-12-02

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 51968057); 内蒙古自治区科技计划关键技术攻关项目 (No. 2021GG0344); 内蒙古自治区科技重大专项 (No. 2020ZD0021)。This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (51968057), the Key Technology Projects of Science and Technology Plan in Inner Mongolia Autonomous Region (2021GG0344) and the Major Science and Technology Projects of Inner Mongolia Autonomous Region (2020ZD0021).
第一作者简介: 李驰, 女, 1973 年生, 博士, 教授, 主要从事污染场地防控与修复新技术方面的教学与研究工作。E-mail: nmglichi@gmail.com

material, the unconfined compressive strength of the sample could reach 1 021 kPa, and the strength was increased by 8.3%. The leaching concentration of lead was 2.45 mg/L, which was 67.81% lower than that without treatment. Compared with the MICP method alone, the leaching concentration of lead was reduced by 41.67%. The leaching concentration of zinc was only 2.93 mg/L, which decreased by 63.4% compared with that without treatment. Compared with the MICP method alone, the leaching concentration of zinc was reduced by 31.9%. The addition of porous silicon adsorption material significantly improved the remediation effect of MICP technology on zinc-lead composite heavy metal contaminated soil. Due to the immobilization and adsorption of heavy metal ions by porous silicon adsorption material, the leaching concentration of heavy metals in contaminated soil decreased. At the same time, the adsorption material can also be used as the host site for calcium carbonate crystal deposition to accelerate the mineralization reaction. This study provides a new technology for the treatment of heavy metal contaminated soil and reveals its remediation mechanism, which provides a theoretical and experimental basis for the application of MICP technology combined with porous silicon adsorption materials to remediate Zn-Pb composite heavy metal contaminated soil.

Keywords: microbially induced calcite precipitation (MICP); zinc-lead composite contaminated soil; porous silicon adsorption materials; solidification/stabilization; remediation mechanisms

1 引言

近年来工业和科技的快速发展导致土壤被大量重金属和类金属污染。重金属是持久性的有毒污染物,对植物、动物甚至人类都会造成严重伤害。因此,土壤中重金属污染已成为全球最严重的环境问题之一,其修复迫在眉睫。而重金属污染土又因其在土壤中存在形态多变、在生物环境中富集、毒性的隐蔽性强和从环境中去除难等问题一直困扰着对全球重金属污染场地进行修复的研究人员。目前,国内外用来降解或消除土壤重金属污染的方法基本上可分为物理修复法、化学修复法和生物修复法 3 大类。但由于这些方法都有一定的局限性,并且取得的效果不佳,所以都没有成为理想的修复措施^[1-2]。虽然,对于各类复合污染土修复治理方面的研究较多^[3],但针对现场矿区锌、铅复合污染土的研究较少。

运用 MICP (microbially induced calcite precipitation, 微生物诱导碳酸钙沉淀) 技术对污染土中的重金属进行固定与去除,是一种将化学固定与微生物原位修复结合的土壤修复新技术。大量研究成果证实, MICP 技术可以应用于多孔介质材料的堵漏^[4-5],以及石质材料 and 水泥基材料的加固及表面裂缝缺陷的修复中^[6-10]。对于 MICP 技术固化/稳定化重金属污染土的研究,已有研究以 MICP 技术固定重金属离子,矿化固结可交换态重金属离子,并以碳酸盐结合态的形式对其封存^[11-15]。众多学者^[16-21]从不同的尾矿中筛选出本土菌种并用于修复 Pb 污染土,使得形成稳定态的 PbCO_3 以及含 Pb 的 CaCO_3 以去除土壤中的重金属。王瑞兴^[1]、王明明^[22]等选取固定菌种对 Zn 污染土进行重金属离子的矿化,并研究了不同污染条件下微生物矿化固结 Zn^{2+} 的作用及机制^[23]。单一使用各种吸附材料或生物法修复重金属污染土的研究已有较多成果^[21-29],但是将 MICP

技术与吸附材料联合使用来修复污染土,从而实现减小重金属的浸出浓度和提高固化材料的力学特性却鲜有研究。

本文提出 MICP 技术联合吸附材料对锌铅复合重金属污染土的固化/稳定化修复方法。通过无侧限抗压强度测试和毒性浸出试验评价处理前后污染土样的固化效果与重金属的稳定化效果,结合扫描电镜 (SEM) 及 X 射线衍射 (XRD) 测试,揭示基于 MICP 技术锌铅复合重金属污染土的修复机制。运用 MICP 技术对土体的固化作用与多孔硅等吸附材料的吸附性能相结合的污染土处理方法,能够有效提高 MICP 技术修复污染土的固化/稳定化效果,减低污染土中重金属的浸出浓度,在满足环境安全要求的前提下,实现对污染土的固化/稳定化,有利于污染场地的二次开发利用。

2 试验材料及方法

2.1 试验材料

2.1.1 污染土

试验所用污染土土样取自内蒙古自治区赤峰市克什克腾旗境内的银都矿区附近。内蒙古银都矿位于北距西乌旗政府所在地巴彥乌拉镇 55 km,南距林西县城 90 km,东距 S204 省道 20 km。矿床属于中低温热液矿体,矿体呈脉状,走向近东西,倾向北,矿区及北部地形平坦开阔,为低山丘陵区^[30]。由现场取回的土样为扰动土样,对试样进行物理特性及重金属含量指标测试,测试结果见表 1。

对污染土进行颗粒分析试验,级配曲线如图 1 所示。根据《土工试验方法标准》(GB/T 50123—2019)^[31]中土的分类标准,经判别确定试验所用污染土为低液限粉质黏土。通过火焰原子吸收分光光度计方法,对土壤中重金属种类及含量进行测定,采用内梅罗 (N.L.Memerow) 污染指数方法划定该土壤的污染

等级，并以土壤重金属元素背景值为评价标准^[32]对土壤污染等级的进行评价，结果见表 2。

表 1 污染土的基本物理特性

Table 1 Basic physical properties of the contaminated soil							
土样类别	外观颜色	天然含水率 / %	液限 / %	塑限 / %	塑性指数	干密度 / (g · cm ⁻³)	渗透系数 / (cm · s ⁻¹)
粉质黏土	黄色	35	37	22	15	2.71	0.2×10 ⁻⁶

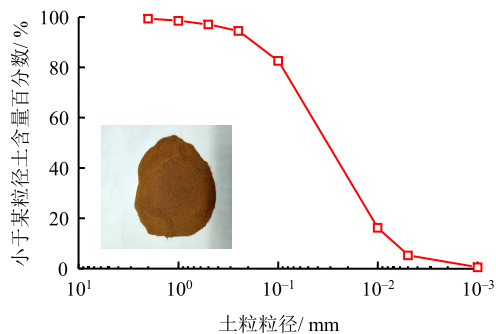


图 1 污染土的颗粒级配曲线
Fig.1 Particle grading curve of the contaminated soil

由表 2 可知，土样为锌、铅复合污染土，其中铅的平均含量为 120.5 mg/kg，是土壤背景值的 2.4 倍，根据土壤内梅罗污染指数评价标准判定土样已属中度污染。土样中锌的平均含量为 88.45 mg/kg，是土壤背景值的 1.8 倍，属轻度污染，其他几种重金属 Cr、Ni、Cu、Cd、As、Hg 元素的污染指数 P_N 介于 0~1 之间，尚未引起污染。

表 2 土壤重金属含量检测结果及污染等级的评价
Table 2 Test results of heavy metal contents in soil

种类	重金属含量/(mg · kg ⁻¹)			背景值 (mg · kg ⁻¹)	污染 指数 P_N	污染等级
	最大值	最小值	平均值			
Zn	89.00	87.90	88.45	49.25	1.80	轻度污染
Pb	122.00	119.00	120.50	49.52	2.50	中度污染
Cr	28.40	26.80	27.60	44.05	0.70	尚清洁（警戒限）
Ni	18.60	18.20	18.40	21.30	0.96	尚清洁（警戒限）
Cu	17.30	17.00	17.15	23.53	0.73	尚清洁（警戒限）
Cd	1.21	1.19	1.20	21.30	0.08	清洁（安全）
As	8.17	8.15	8.16	0.52	0.12	清洁（安全）
Hg	7.49	7.06	7.27	17.40	0.21	清洁（安全）

重金属元素具有可变价态，重金属元素的价态不同，其活性和毒性也不同。按照文献^[30]的方法测定土样中已经造成污染并且含量较高的铅、锌的重金属存在价态，结果见表 3。根据测定数据可以看出，相对于不可交换态，土样中重金属铅、锌的可交换态的百分比较高，其中铅的可交换态百分比为 63.3%，锌的可交换态百分比为 72.3%。因此，本研究土样中的重金属铅和锌，不光含量超标，而

且易于析出造成污染，具有较大的危害性。

表 3 铅、锌的不同存在形态的测定结果

Table 3 Chemical morphology analysis of lead and zinc

化学形态	各形态占比 / %	
	Pb	Zn
可交换态	63.3	72.3
可还原态	7.1	9.2
可氧化态	5.2	6.3
残渣态	24.3	12.1
总计	100.0	100.0

2.1.2 矿化细菌

本研究使用巴氏芽孢杆菌（*sporosarcina pasteurii*）作为矿化菌种，菌种编号为 ATCC 11859，是一种可以将尿素水解的细菌。细菌的培养基由酵母提取粉 20 g/L、硫酸铵 10 g/L、三羟基甲基氨基甲苯（Tris）15.748 g/L 的配方配制而成。完全溶解后，培养基要在 121 ℃ 的高温灭菌锅内灭菌 20 min。在培养基中接种 2% 的菌液，然后在 30 ℃，200 r/min 的恒温培养箱中震荡培养 48 h；再将培养好的菌液按照 5% 的接种比例接种至优化培养基中，扩大培养时选择恒温培养 12 h，以保持最佳的光学密度。菌液的光学密度由分光光度计（紫外(UV)-1700 紫外可见分光光度计）测量得到，为波长为 600 nm 的吸光值，以 OD₆₀₀ 表示。

2.1.3 胶结营养液

胶结营养液提供诱导矿化过程中所需的尿素、钙离子以及营养物质。试验中反复进行微生物诱导矿化试验^[30]，确定最佳矿化效果时的胶结液中各物质浓度为 NH₄Cl 10 g/L、营养肉汤 3.0 g/L、NaHCO₃ 2.12 g/L、尿素 42.0 g/L、CaCl₂ · 2H₂O 88.42 g/L。

2.1.4 吸附材料

为了提升 MICP 技术对污染土修复的效果，在进行 MICP 技术矿化的过程中，选用多孔硅、水稻秸秆生物炭和玉米秸秆生物炭 3 种吸附材料作为添加物（如图 2 所示），参与到污染土修复过程中。上述 3 种吸附材料与诱导矿化生成的碳酸钙结晶联

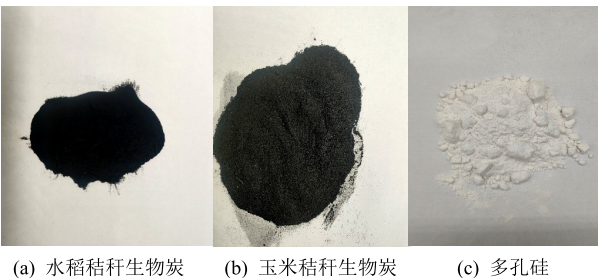


图 2 吸附材料
Fig.2 Adsorption materials

合发挥效果,提高了对污染土重金属的固定与去除效果,同时增强了土壤的固化强度。其中,多孔硅材料主要由 C、Ca、O、Si、Mg 和 Al 六种元素组成,含有微量的氧化铝和氧化镁。该材料以非晶态的混合物形式存在,表面含丰富的介孔,具有大比表面积和孔体积^[33]。

2.2 试验方法与测试方法

2.2.1 试样制备方法

基于 MICP 技术修复重金属污染土的固化/稳定化方法制作单个试样时,按照预定的百分比含量称量吸附材料添加物,称量 150 g 的干燥土样与 OD₆₀₀=1.2、体积为 40 mL 的菌液混合,菌、土搅拌均匀后装入直径为 40 mm、高为 80 mm 的圆柱体柔性模具中^[34]。采用自由渗透浸泡法^[35-37],将带有模具的圆柱形试样充分浸泡于 1 L 的胶结营养液中,插入打氧泵,充分发生矿化反应,到达预期设定的矿化时间后取出试件,拆掉柔性模具,自然风干。在基于 MICP 技术修复重金属污染土的固化/稳定化方法的基础上,通过添加吸附材料实现技术的改进。多孔硅、水稻秸秆生物炭和玉米秸秆生物炭 3 种吸附材料在菌、土拌和时添加,拌和之后装入柔性模具中。吸附材料的掺量设置为试验变量,按照 1%、3%、5%、7%、10%、15%、20% 的掺入比例,将吸附材料外掺到岩土基质中。

2.2.2 毒性浸出试验

采用美国环境保护局(EPA)规定的 1311-毒性特征浸出法(TCLP, toxicity characteristic leaching procedure)^[38]测定渗滤液中的浸出金属浓度。TCLP 主要用于确定废料的浸出物的毒性是否有害,同时也被用于检验改善危险废物的有效性^[39]。通过在 1 L 去离子水中加入 5.7 mL 冰醋酸和 64.3 mL 氢氧化钠溶液来制备 TCLP 提取液, pH 值调整至 4.93±0.05。将 50 g 被测试样磨碎并过 2 mm 筛后浸泡在 500 mL 的 TCLP 萃取液中并倒入提取瓶内,盖紧瓶盖将提取瓶固定在振荡器上振荡 18 h,静置后取上清液过 0.45 μm 的滤膜,并用原子吸收分光光度计对重金属的浸出浓度进行测试。

2.2.3 SEM 及 XRD 测试

通过扫描电镜(日立 SN8220)测试 MICP 处理的土壤的微观形态,测试试样应在烘箱内以 40 °C 烘干 12 h。为了确定土壤颗粒内部经 MICP 技术处理后引起的化学成分变化,使用 D-MAX 2500 型 X 射线衍射仪(日本理学株式会社)^[40]对矿化前后的沉淀物成分进行测定。所测样品要经充分干燥后研磨至 48 μm (300 目),即可上机测定,衍射仪

的额定功率为 18 kW,扫描角度 2θ 从 0.7° 至 138°,误差小于 0.02°。所得结果用 MDI Jade 6.5 和 Origin 8.0 分析软件进行编辑处理。

2.2.4 无侧限抗压强度

MICP 试样经过自然风干至完全干燥后进行无侧限抗压强度试验。试验采用山东路达试验仪器有限公司生产的全自动试验机。同类型试件设 3 个平行试样,采用 0.5 kN/s 加载速率进行加载。

3 试验结果与分析

3.1 基于 MICP 技术对锌铅复合污染土的固化/稳定化修复

3.1.1 污染土固化试样的无侧限抗压强度

试样无侧限抗压强度随矿化时间的发展曲线如图 3 所示。通过图中矿化试样的图像可以看出,原本松散的污染土经过矿化可以稳定成型,随着矿化时间的增加,矿化反应不断进行,基于 MICP 技术矿化试样的无侧限抗压强度不断增强。1~7 d 时无侧限抗压强度陡增,7~10 d 时无侧限抗压强度增加缓慢,10~15 d 时无侧限抗压强度增加趋于平稳。根据美国环保署规定,垃圾填埋场固化/稳定化修复后固体废弃物的强度不低于 0.35 MPa。故仅 1~3 d 矿化试件的无侧限抗压强度不满足标准,固化 5 d 及以后的试件无侧限抗压强度均大于 0.35 MPa 的标准取值,10 d 矿化效果较好,为 942.5 kPa。因此,后续固化试验的浸泡矿化时间都为 10 d。

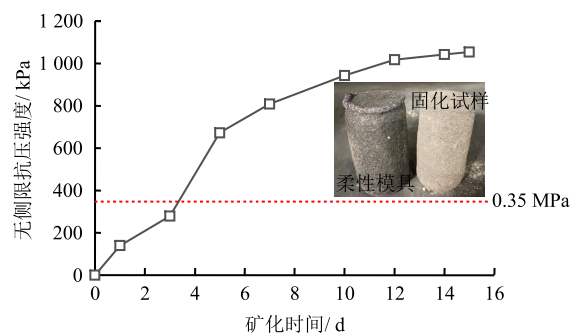


图3 试件无侧限抗压强度与矿化时间的关系
Fig.3 Relationship between unconfined compressive strength and mineralization time of specimens

3.1.2 污染土固化试样中重金属铅的浸出浓度

污染土固化试样中重金属铅的浸出浓度随矿化时间的变化见表 4,变化曲线如图 4 所示。铅的浸出浓度随着矿化时间的增加而逐渐降低,降低量增多。矿化时间为 1~7 d 时,铅的浸出浓度降低缓慢,但是 7 d 以后,铅的浸出浓度降低幅度增大。当矿化时间为 10 d 时,铅的浸出浓度为 4.20 mg/L,与

未处理时(铅的浸出浓度为 7.61 mg/L)相比, 铅的浸出浓度降低了 44.81%。

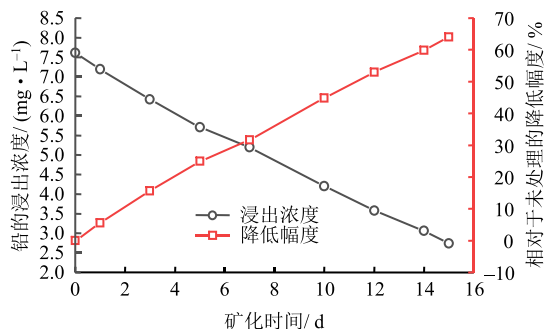


图4 铅的浸出浓度与矿化时间的关系

Fig.4 Relationship between leaching concentration of Pb and mineralization time of specimens

3.1.3 污染土固化试样中重金属锌的浸出浓度

污染土固化试样中重金属锌的浸出浓度随矿化时间的变化见表 4, 变化曲线如图 5 所示。铅的浸出浓度随着矿化时间的增加而逐渐降低。随矿化时间增加, 锌的浸出浓度一直在降低, 矿化时间为 1~5 d 时, 锌的浸出浓度降低非常快; 5~7 d 时, 锌的浸出浓度陡降; 7~10 d 时, 锌的浸出浓度降低幅度变得缓慢; 14 d 以后锌的浸出浓度降低并趋于稳定。

表 4 铅、锌的浸出浓度随矿化时间的变化

Table 4 Variation of leaching concentration of lead and zinc with mineralization time of specimens

矿化时间 / d	浸出浓度/(mg·L ⁻¹)		降低幅度/%	
	Pb	Zn	Pb	Zn
0	7.61	8.01	0.00	0.00
1	7.19	7.51	5.52	6.24
3	6.42	7.19	15.63	10.24
5	5.71	6.67	24.97	16.73
7	5.20	5.64	31.67	29.59
10	4.20	4.31	44.81	46.19
12	3.58	3.33	52.96	58.43
14	3.06	2.97	59.79	62.92
15	2.74	2.74	63.99	65.79

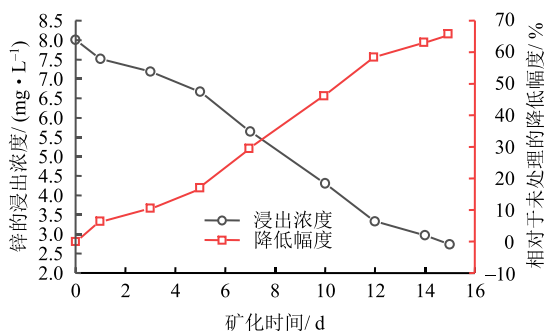


图5 锌的浸出浓度与矿化时间的关系

Fig.5 Relationship between leaching concentration of Zn and mineralization time of specimens

在矿化时间为 10 d 时, 锌的浸出浓度降低缓慢, 与未处理的污染土相比, 浸出浓度降低了 46.19%。

3.2 MICP 技术联合吸附材料对锌铅重金属污染土的固化/稳定化修复

3.2.1 固化强度与不同吸附材料掺入量的关系

吸附材料联合修复后试样的强度测试结果见表 5。图 6 为无侧限抗压强度与不同吸附材料掺入量的关系曲线。总体上看, 添加吸附材料联合修复的固定/稳定化方法得到的试样强度比单纯 MICP 技术的高。试样的无侧限抗压强度随吸附材料掺入量的增加先提高后降低。在相同掺入量时, 添加多孔硅的试样无侧限抗压强度总体上最高。当水稻秸秆生物炭的掺入量为 5% 时, 其无侧限抗压强度达到最高为 980 kPa。当玉米秸秆生物炭的掺入量为 7% 时, 其无侧限抗压强度达到最高为 967 kPa。当多孔硅的掺入量为 10% 时, 3 种附加材料中, 其无侧限抗压强度最高, 可以达到 1 021 kPa, 比不掺入多孔硅处理后的试样强度提高了 8.3%。当多孔硅的掺入量增加到 15%、20% 时, 试样的无侧限抗压强度较多孔硅掺入比为 10% 时低, 但依然比相同掺入量的水稻秸秆生物炭和玉米秸秆生物炭后试样的无侧限抗压强度都高, 所以多孔硅为吸附材料的优选方案。

表 5 吸附材料联合修复后试样的测试结果

Table 5 Test results of samples after joint repairing of adsorption materials

吸附材料	掺入量 /%	无侧限 抗压强度 / kPa	锌的 浸出浓度 / (mg·L ⁻¹)	铅的 浸出浓度 / (mg·L ⁻¹)
水稻秸秆 生物炭	0	942.5	4.31	4.20
	1	945.0	4.03	4.15
	3	956.0	3.55	3.43
	5	980.0	3.24	3.15
	7	945.0	3.06	2.85
	10	901.0	2.81	3.12
	15	840.0	2.77	3.27
多孔硅	20	750.0	2.74	3.48
	0	942.5	4.31	4.20
	1	932.0	4.15	4.24
	3	949.0	3.73	3.53
	5	975.0	3.34	3.15
	7	989.0	3.13	2.93
	10	1 021.0	2.93	2.45
玉米秸秆 生物炭	15	965.0	2.91	2.43
	20	900.0	2.88	2.40
	0	942.5	4.31	4.20
	1	916.0	4.04	4.24
	3	951.0	3.62	3.61
	5	956.0	3.43	3.35
	7	967.0	3.28	3.24
	10	918.0	3.13	3.24
	15	878.0	3.06	3.12
	20	796.0	3.00	3.04

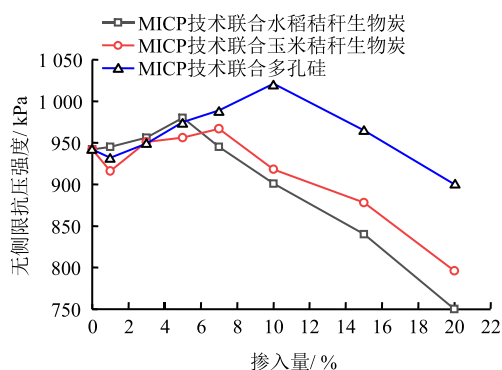


图6 无侧限抗压强度与不同吸附材料掺入量的关系
Fig.6 Relationship between unconfined compressive strength and content of different repairing materials

3.2.2 铅的浸出浓度与不同吸附材料掺入量的关系

将测完无侧限抗压强度的试样全部收集装入自封口袋贴上标签,进行重金属铅、锌含量的检测。图7为铅的浸出浓度与不同吸附材料掺入量的关系曲线。

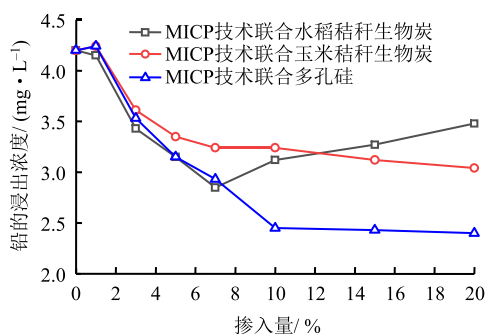


图7 铅的浸出浓度与不同吸附材料掺入量的关系
Fig.7 Relationship between leaching concentration of lead and content of different repairing materials

由图7可知,3种吸附材料的掺入量比例从1%提升到5%时,试样中铅的浸出浓度逐渐降低。当玉米秸秆生物炭的掺入量超过5%后,试件中铅的浸出浓度趋于稳定。随着水稻秸秆生物炭掺入量从1%增加到7%,无侧限抗压强度在5%达到峰值后开始降低,铅的浸出浓度一直在降低,当掺入量为7%时,铅的浸出浓度达到最低值为2.85 mg/L,比未处理时(7.61 mg/L)降低了62.55%,该降低幅度相比于单纯MICP技术的矿化法得到的最大降低幅度44.8%,重金属固定效果提高了将近18%。但随着水稻秸秆生物炭掺入量从7%增加到10%、15%、20%时,铅的浸出浓度又增加了,失去了固定重金属的意义。与之不同的是,掺入玉米秸秆生物炭和多孔硅的情况,吸附材料掺量越多,铅的浸出浓度越低。当多孔硅的掺入量从1%提升到10%时,铅

的浸出浓度陡降,而掺入量从10%增加到20%时,铅的浸出浓度降低已经不明显。与掺加多孔硅的变化规律相似,掺入玉米秸秆生物炭的试样中铅的浸出浓度从7%时降低不再明显。从掺入量为7%开始,掺入多孔硅的试样中铅的浸出浓度明显低于其他吸附材料的情况。当多孔硅掺量为10%时,试样的铅的浸出浓度达到2.45 mg/L,与未经修复处理的情况(7.61 mg/L)相比,降幅达到了67.81%,与未掺吸附材料的矿化试样(4.20 mg/L)相比,铅浸出浓度被二次降低了41.67%。因此,对于固定铅的最佳方案为10%的多孔硅,该掺量下的试件强度最高,且降低铅的浸出浓度效果也十分显著。

3.2.3 锌的浸出浓度与不同吸附材料掺入量的关系

图8为锌的浸出浓度与不同吸附材料掺入量的关系曲线。由图可知,重金属锌的浸出浓度与不同的吸附材料掺入量关系,不同吸附材料锌的浸出浓度趋势相同,先降低后趋于平稳。

其中,以掺入量10%为界限,超过10%之后,锌的浸出浓度降低幅度缓慢。总体上,在不同吸附材料相同掺入量的情况下,锌的浸出浓度从小到大依次为掺入水稻秸秆生物炭、多孔硅和玉米秸秆生物炭。添加多孔硅处理后试样中锌的浸出浓度仅为2.93 mg/L,与未经处理时(8.01 mg/L)相比,降幅达到了63.4%,与单纯MICP方法处理时(4.30 mg/L)相比,浸出浓度被二次降低了31.9%。多孔硅吸附材料的添加明显提升了基于MICP技术的锌铅复合重金属污染土的修复效果。

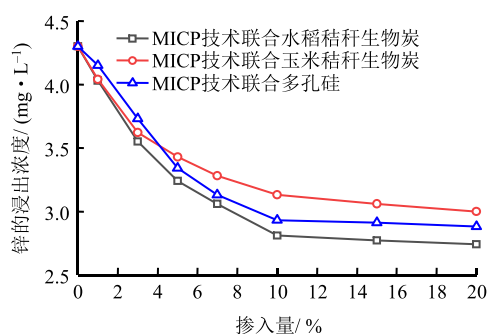


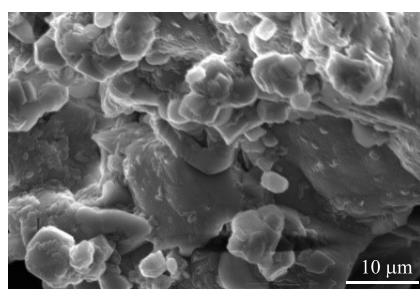
图8 锌的浸出浓度与不同吸附材料掺入量的关系
Fig.8 Relationship between leaching concentration of zinc and content of different repairing materials

3.3 MICP技术与吸附材料联合修复重金属污染土的固化/稳定化机制分析

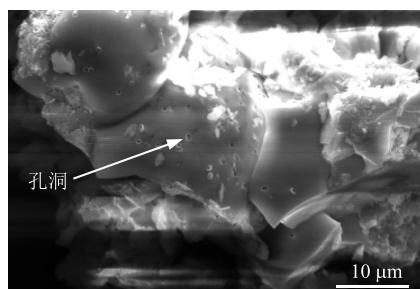
图9为矿化产物的SEM图像。不掺加吸附材料矿化后得到的晶体表面光滑,如图9(a)所示,虽然伴有细小凸起,但极少存在孔洞。掺入多孔硅时生成的矿化产物SEM图像如图9(b)所示,添加吸附

材料以后得到的矿化产物颗粒粒径微小, 晶体表面分布着细小孔洞。

分析形成孔洞的原因: ①微生物菌体的占位残留, 矿化产物晶体围绕菌体周围包裹生长, 微生物菌体充当了矿物沉积的成核点; ②吸附材料与矿化产物形成共同体, 在做 SEM 检测处理矿化产物时, 表面的吸附材料被清洗后, 原本吸附材料的占位腾空。



(a) 不掺入吸附材料得到的矿化产物形貌图



(b) 掺入多孔硅得到的矿化产物形貌图

图9 矿化产物的 SEM 图像

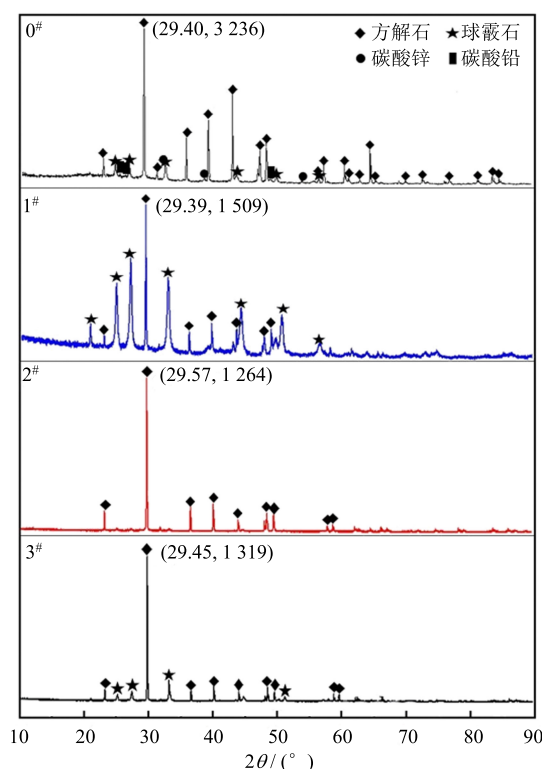
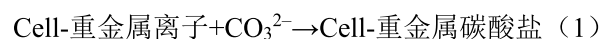
Fig.9 SEM images of mineralized products

清洗后矿化产物的 XRD 测试结果如图 10 所示。对 XRD 谱进行物相检索, 分析后可知添加吸附材料后的矿化产物主要为方解石和球霏石, 未添加吸附材料时, 重金属碳酸盐的 XRD 峰值很明显, 而添加吸附材料后重金属碳酸盐对应的峰值明显减少。当清洗后, 被固定的重金属以及吸附材料都被洗除, 几乎全部为碳酸钙晶体。

3.3.1 MICP 与重金属离子的相互影响和作用机制

矿化反应后, 重金属会以碳酸盐沉淀的形式沉积。MICP 过程依靠巴氏芽孢杆菌在新陈代谢过程中产生的脲酶将尿素分解形成的 CO_3^{2-} 与环境中的 Ca^{2+} 形成沉淀而实现。整个过程中, 由于该细菌细胞壁的特殊结构, 细菌表面带负电荷, 污染土中带正电荷的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 会浸出到钙源胶结液中并被细菌吸附, 与环境中的 CO_3^{2-} 结合, 在细菌周围形成以细菌为成核点且具有胶凝作用的重金属碳酸盐结晶。不过, 与钙离子相比, Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的含量少, 因此, 矿化产物以方解石和球霏石为主, 含有微量碳酸锌和碳酸铅。可以用以下反应式来表达重金属

离子被固定发生的反应过程:



注: 0#—不掺入吸附材料, 1#—水稻秸秆生物炭, 2#—玉米秸秆生物炭, 3#—多孔硅。

图10 掺入不同吸附材料矿化产物的 XRD

Fig.10 XRD patterns of mineralized products added with different adsorption materials

3.3.2 MICP与多孔硅吸附材料的相互影响和作用机制

如图 11 所示, 多孔硅表面具有大量蜂窝状的介孔结构, 介孔中分布着硅氧键和羟基, 因此, 多孔硅表现出良好的吸附性能, 为重金属离子提供吸附位点, 在重金属离子形成碳酸盐沉淀之前, 会先被多孔硅吸附。同时, 由于介孔上的羟基会与重金属离子发生螯合反应生成沉淀, 因此, 多孔硅本身可以化学固定一部分重金属离子, 但是效果是微弱的。此外, 这些介孔还为重金属离子的矿物沉淀提供了空间位置, 使得大多数的重金属碳酸盐沉淀分布在多孔硅的介孔结构中, 这对于稳定与去除重金属离子有重要意义。矿化反应结束后, 重金属离子一部分形成碳酸盐, 分布在多孔硅内外, 一部分被吸附在多孔硅中, 以多种形式有效实现了固定/稳定化。

3.3.3 吸附材料对试件强度提升和重金属离子固定能力的机制分析

添加吸附材料使得无侧限抗压强度增加的原因如下^[41]: ①生物炭或多孔硅本身的多孔隙结构使其具有保水性, 可以吸收大量水分使固化试样中的水

分变为结合水状态,降低了试样中的自由水含量及其蒸发量,提高了固化体的致密度;②结合水在试样内部各物质进行水化反应时缓慢释放,提升了试样内部各物质的水化程度,并且吸附材料的加入为水化产物的生长提供了表面区域,矿化产物有了附着地方,因此,添加吸附材料后的无侧限抗压强度显著增高。

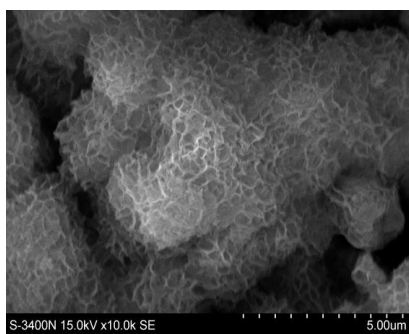


图 11 多孔硅微观结构 SEM 图像

Fig.11 SEM images of porous silicon microstructure

吸附材料的添加能够降低土壤中铅、锌的浸出浓度,原因如下^[41]:①吸附材料本身具有较高的 pH 值,能够提高土壤的 pH 值,使重金属离子转变为不溶的氢氧化物;②由于吸附材料具有较大的比表面积,表面具有丰富的微孔,所以对重金属离子有较强的吸附能力,重金属离子有的吸附在其表面,有的通过扩散进入其孔隙内;③吸附材料表面的官能团(羟基、羧基等)与重金属以特定的金属-配体相互作用而形成金属络合物;④吸附材料表面的电解质阴阳离子、碱土金属可以与土壤中游离的重金属发生离子交换,从而吸附重金属;⑤吸附材料可以促进水化反应的进行,产生更多的水化硅酸钙,其表面吸附能力较高,可以将金属离子吸附在其表面并包裹起来。因此,添入吸附材料后的重金属离子浓度下降效果显著。

4 结 论

(1) 基于 MICP 技术对锌铅重金属污染土进行固化/稳定化的效果显著,可以有效降低污染土中有害重金属的浸出性。当矿化时间为 10 d 时,试样无侧限抗压强度为 942.5 kPa,铅的浸出浓度为 4.20 mg/L,比未处理时降低了 44.81%;锌的浸出浓度为 4.31 mg/L,比未处理时降低了 46.19%,效果显著。

(2) 添加吸附材料后,基于 MICP 技术对锌铅重金属污染土进行固化/稳定化的效果得到二次提高,其中添加 10%多孔硅的情况提升效果最好。添加多

孔硅后试样的无侧限抗压强度可以达到 1 021 kPa,强度提高了 8.3%,铅的浸出浓度为 2.45mg/L,与未经处理时相比,降幅达到了 67.81%,与单纯 MICP 方法处理时相比,铅浸出浓度被二次降低了 41.67%。锌的浸出浓度仅为 2.93 mg/L,与未经处理时相比降低了 63.4%,与单纯 MICP 方法处理时相比,浸出浓度被二次降低了 31.9%。多孔硅吸附材料的添加明显提升了基于 MICP 技术的锌铅复合重金属污染土的修复效果。

(3) 添加多孔硅吸附材料后,重金属离子被吸附到多孔硅中,经矿化作用后被固定在多孔硅中,得益于吸附材料对重金属的物理吸附与矿化作用对重金属的化学固定联合发挥功能,与单纯 MICP 技术相比,联合多孔硅吸附材料后对重金属的固化/稳定化效果更好。吸附材料可以作为晶体形成的核位点,并且提高了环境中物质的水化程度,促进了矿化反应,提高了矿化效果,联合多孔硅吸附材料后污染土固化试样的强度也有一定程度的提高。

参 考 文 献

- [1] 王瑞兴, 钱春香, 吴淼, 等. 微生物矿化固结土壤中重金属研究[J]. 功能材料, 2007, 38(9): 1523-1526, 1530.
WANG Rui-xing, QIAN Chun-xiang, WU Miao, et al. Study on heavy metals in soil mineralized by bacteria[J]. *Journal of Functional Materials*, 2007, 38(9): 1523-1526, 1530.
- [2] 罗玉虎. 重金属污染土壤修复研究进展[J]. 南方农业, 2019, 13(22): 73-76, 86.
LUO Yu-hu. Research progress on remediation of heavy metal contaminated soil[J]. *South China Agriculture*, 2019, 13(22): 73-76, 86.
- [3] 夏威夷, 丁亮, 王栋, 等. 重金属有机物复合污染土壤固化稳定化技术研究进展[J]. 绿色科技, 2021, 23(6): 16-19, 22.
XIA Wei-yi, DING Liang, WANG Dong, et al. Research advances on solidification and stabilization technology of heavy metal and organic co-contaminated soil[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2021, 23(6): 16-19, 22.
- [4] KANTZAS A, STEHMEIER L, MARENTETTE D F, et al. A novel method of sand consolidation through bacteriogenic mineral plugging[C]//Annual Technical Meeting. [S. l.]: [s. n.], 1992.
- [5] FERRIS F G, STEHMEIER L G, KANTZAS A, et al. Bacteriogenic mineral plugging[J]. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 1996, 35(8): 56-61.
- [6] 董博文, 刘士雨, 俞缙, 等. 基于微生物诱导碳酸钙沉

- 淀的天然海水加固钙质砂效果评价[J]. 岩土力学, 2021, 42(4): 1104-1114.
- DONG Bo-wen, LIU Shi-yu, YU Jin, et al. Evaluation of the effect of natural seawater strengthening calcareous sand based on MICP[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2021, 42(4): 1104-1114.
- [7] YANG Z, CHENG X, LI M. Engineering properties of MICP-bonded sandstones used for historical masonry building restoration[C]//Geo-Frontiers Congress. [S. l.]: [s. n.], 2011: 4031-4040.
- [8] QIAN C X, WANG R X, CHENG L, et al. Theory of microbial carbonate precipitation and its application in restoration of cement-based materials defects[J]. **Chinese Journal of Chemistry**, 2010, 28(5): 847-857.
- [9] 李驰, 王硕, 王燕星, 等. 沙漠微生物矿化覆膜及其稳定性的现场试验研究[J]. 岩土力学, 2019, 40(4): 1291-1298.
- LI Chi, WANG Shuo, WANG Yan-xing, et al. Field experimental study on stability of bio-mineralization crust in the desert[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2019, 40(4): 1291-1298.
- [10] 陈润发, 缪林昌, 孙满昊, 等. 添加氧化铝对微生物修复裂缝影响的分析[J]. 岩土力学, 2020, 41(3): 933-938, 951.
- CHEN Run-fa, MIAO Lin-chang, SUN Xiao-hao, et al. Quantitative analysis of alumina addition on microbial remediation of concrete cracks[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2020, 41(3): 933-938, 951.
- [11] KUMARI D, PAN X L, LEE D J, et al. Immobilization of cadmium in soil by microbially induced carbonate precipitation with *Exiguobacterium undae* at low temperature[J]. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 2014, 94: 98-102.
- [12] CHEN X Y, ACHAL V. Biostimulation of carbonate precipitation process in soil for copper immobilization[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2019, 368: 705-713.
- [13] 徐文杰, 张振中, 赵泉林, 等. 物化法修复火炸药污染土壤研究进展[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(增刊 1): 294-298.
- XU Wen-jie, ZHANG Zhen-zhong, ZHAO Quan-lin, et al. Progress on physical and chemical remediation of explosives-contaminated soil[J]. **Environmental Science & Technology**, 2015, 38(Suppl.1): 294-298.
- [14] NAPOLI M, CECCHI S, GRASSI C, et al. Phytoextraction of copper from a contaminated soil using arable and vegetable crops[J]. **Chemosphere**, 2019, 219: 122-129.
- [15] LIU L W, LI W, SONG W P, et al. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: principles and applicability[J]. **Science of the Total Environment**, 2018, 633: 206-219.
- [16] CHENG Y, ZHAO X Q. Study on the consolidation and mineralization of Pb^{2+} by carbonate-mineralization bacteria[J]. **Research of Environmental Sciences**, 2016, 29(10): 1513-1520.
- [17] 王新花, 赵晨曦, 潘响亮. 基于微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)的铅污染生物修复[J]. 地球与环境, 2015, 43(1): 80-85.
- WANG Xin-hua, ZHAO Chen-xi, PAN Xiang-liang. Bioremediation of Pb-pollution based on microbially induced calcite precipitation[J]. **Earth and Environment**, 2015, 43(1): 80-85.
- [18] ACHAL V, PAN X L, ZHANG D Y, et al. Bioremediation of Pb-contaminated soil based on microbially induced calcite precipitation[J]. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, 2012, 22(2): 244-247.
- [19] GOVARTHANAN M, LEE K J, CHO M, et al. Significance of autochthonous *Bacillus* sp. KK1 on biomineralization of lead in mine tailings[J]. **Chemosphere**, 2013, 90(8): 2267-2272.
- [20] NAIK M M, DUBEY S K. Lead resistant bacteria: lead resistance mechanisms, their applications in lead bioremediation and biomonitoring[J]. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2013, 98: 1-7.
- [21] LI M, CHENG X H, GUO H X. Heavy metal removal by biomineralization of urease producing bacteria isolated from soil[J]. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 2013, 76: 81-85.
- [22] 王明明, 钱春香. 磷酸盐矿化菌矿化重金属离子 Zn^{2+} 的研究[J]. 功能材料, 2013, 44(3): 393-395.
- WANG Ming-ming, QIAN Chun-xiang. Study on heavy metal ion Zn^{2+} mineralized by phosphate ore implication of bacteria[J]. **Journal of Functional Materials**, 2013, 44(3): 393-395.
- [23] 陆兆文, 钱春香, 许燕波, 等. 不同污染条件下微生物矿化固结 Zn^{2+} 的作用及机制[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2013, 43(2): 365-370.
- LU Zhao-wen, QIAN Chun-xiang, XU Yan-bo, et al. Function and mechanism of microbial mineralization consolidation of Zn^{2+} under different pollution conditions[J]. **Journal of Southeast University (Natural Science Edition)**, 2013, 43(2): 365-370.
- [24] 王宏胜, 唐朝生, 巩学鹏, 等. 生物炭修复重金属污染土研究进展[J]. 工程地质学报, 2018, 26(4): 1064-1077.
- WANG Hong-sheng, TANG Chao-sheng, GONG Xue-

- peng, et al. Research progresses in remediation of heavy metal contaminated soils with biochar[J]. **Journal of Engineering Geology**, 2018, 26(4): 1064-1077.
- [25] 鲁秀国, 武今巾, 过依婷. 生物炭修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(5): 1172-1177.
- LU Xiu-guo, WU Jin-jin, GUO Yi-ting. Advances in remediation of heavy metal contaminated soil by biochar[J]. **Applied Chemical Industry**, 2019, 48(5): 1172-1177.
- [26] 杨子恒, 陈秀华. 多孔硅基有机杂化材料的制备及其对 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附研究[D]. 昆明: 云南大学, 2019.
- YANG Zi-heng, CHEN Xiu-hua. Preparation of porous silicon-based organic hybrid materials and removal of Cr^{6+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} [D]. Kunming: Yunnan University, 2019.
- [27] 臧俊超. 污染地基土电渗加固和电动修复理论与试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- ZANG Jun-chao. Theoretical and experimental study on electro-osmotic reinforcement and electrical remediation of contaminated foundation soil[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [28] 王向阳. 基于碱渣的重金属污染土固化修复技术与机制研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
- WANG Xiang-yang. Study on the stabilization technology and mechanism of the heavy metal contaminated soils treated with soda residue[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017.
- [29] 杨贺. 微生物诱导碳酸盐沉积修复锰、铬污染土的稳定性及环境效应研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2019.
- YANG He. Study on stability and environmental effects of microbial induced carbonate deposition for remediation of manganese and chromium contaminated soil[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2019.
- [30] 董彩环. 基于 MICP 技术典型矿区重金属污染土固化/稳定化的试验研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2020.
- DONG Cai-huan. Experimental study on solidification/stabilization of heavy metal contaminated soils in typical mining areas based on MICP technology[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2020.
- [31] 中华人民共和国水利部. GB/T50123—2019 土工试验方法标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 2019.
- Ministry of Water Resources of People's Republic of China. GB/T50123—2019 Standard for geotechnical testing method[S]. Beijing: China Planning Press, 2019.
- [32] 李丽. 基于 GIS 的银都矿区土壤重金属空间分布与污染评价[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
- LI Li. Research on spatial distribution and pollution evaluation of heavy metal in soil of Yindu mining area based on GIS[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2018.
- [33] 袁国钧. 活性硅材料对 VOCs 气体的吸附研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2012.
- YUAN Guo-jun. Studies on adsorption of VOCs in active silicate materials[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2012.
- [34] ZHAO Qian, LI Lin, LI Chi, et al. Factors affecting improvement of engineering properties of MICP-treated soil catalyzed by bacteria and urease[J]. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 2014, 26(12): 04014094.
- [35] 李弘妍. 基于 MICP-B 技术固化砂性土的试验研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2017.
- LI Hong-yan. Experimental study on solidification of sandy soil based on MICP-B technology[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2017.
- [36] LI Chi, LI Hong-yan, LI Lin, et al. An improved rotating soak method for MICP-treated fine sand in specimen preparation[J]. **Geotechnical Testing Journal**, 2018, 41(4): 20170109.
- [37] WANG Yan-xing, LI Chi, WANG Cui-yan, et al. Improving the erosion resistance performance of pisha sandstone weathered soil using MICP technology[J]. **Crystals**, 2021, 11(9): 1112.
- [38] USEPA. Method 1311 Toxicity characteristic leaching procedure[S]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency, 1992.
- [39] LI Y D, RICHARDSON J B, NIU X J, et al. Dynamic leaching test of personal computer components[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2009, 171(1): 1058-1065.
- [40] 周胜波, 李庚飞, 侯新凯. 矿渣水泥浆体中结晶矿物的 XRD 分析[J]. 中国矿业, 2008, 17(12): 88-93.
- ZHOU Sheng-bo, LI Geng-fei, HOU Xin-kai. Analysis on crystal minerals of the slag cement paste by XRD[J]. **China Mining Magazine**, 2008, 17(12): 88-93.
- [41] 魏延超. 土壤重金属镍锡铅复合污染修复剂的研制[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2020.
- WEI Yan-chao. Development of remediating agents for heavy metal of nickel tin and lead in soil[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2020.