

DOI: 10.16285/j.rsm.2020.0424

浓缩海水作为钙源在微生物诱导碳酸钙加固砂土中的应用

杨司盟^{1,2}, 彭 劼^{1,3}, 温智力^{1,3}, 刘志明^{1,3}, 冷 勳^{1,3}, 许鹏旭^{1,3}

(1. 河海大学 岩土力学与堤坝工程教育部重点实验室, 江苏 南京 210098; 2. 中交公路规划设计院有限公司 上海分公司, 上海 200082;
3. 河海大学 岩土工程科学研究所, 江苏 南京 210098)

摘 要: 为了将海水作为原料利用于微生物诱导碳酸钙 (MICP) 加固岛礁地基, 进行了海水浓缩试验以及将浓缩海水作为钙源溶液的 MICP 砂土加固试验, 研究细菌固定方式、细菌注入批次、胶结液中尿素浓度以及胶结液注入流速对加固效果的影响。研究表明, 在不析出钙离子的条件下, 将海水进行浓缩的最高倍数为 3 倍, 此时钙离子含量约为 0.033 mol/L; 尿素添加量宜为浓缩海水中钙离子含量的 3 倍, 可有效利用胶结液中钙离子产生沉淀; 使用 2 mL/min 的胶结液注入流速对 5 cm 砂柱进行加固可以得到最佳加固效果; 加固后砂柱无侧限抗压强度达 653 kPa, 耗时 4.5 d; 增加细菌注入批次无法对砂柱加固效果进行有效改善。

关 键 词: 微生物诱导碳酸钙沉淀; 加固砂柱; 海水

中图分类号: TU441

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598 (2021) 03-0746-09

Application of concentrated seawater as calcium source solution in sand reinforcement using MICP

YANG Si-meng^{1,2}, PENG Jie^{1,3}, WEN Zhi-li^{1,3}, LIU Zhi-ming^{1,3}, LENG Meng^{1,3}, XU Peng-xu^{1,3}

(1. Key Laboratory of Ministry of Education for Geomechanics and Embankment Engineering, Hohai University, Nanjing, Jiangsu 210098, China;
2. Shanghai Branch, CCCC Highway Consultants Co., Ltd., Shanghai 200082, China; 3. Geotechnical Research Institute, Hohai University, Nanjing, Jiangsu 210098, China)

Abstract: To use seawater as the raw material in the reef foundation reinforcement based on microbial induced calcite precipitation (MICP), seawater concentration test and MICP sand reinforcement test with concentrated seawater as calcium source solution were carried out. In this work, the influence of bacterial fixation mode, bacterial injection batch, the urea concentration in cement solution and the injection velocity of cement solution on the reinforcement effect were studied. The research results showed that the maximum concentration of seawater is three times the original concentration under the condition of no precipitation of calcium ion, and the content of calcium ion is about 0.033 mol/L. The amount of urea added should be 3 times that of the content of calcium ion in concentrated seawater, so that the calcium ion in cementation liquid can be effectively used to produce precipitation. The best reinforcement effect can be obtained by using the cement injection velocity of 2 mL/min to reinforce 5 cm sand column samples. After reinforcement, the unconfined compressive strength of the sand column sample can reach 653 kPa, which takes 4.5 days. Increasing the batch of bacterial injection cannot effectively improve the reinforcement effect of the sand column.

Keywords: microbial induced calcium precipitation; sand column reinforcement; seawater

1 引 言

岛礁建设是建设海洋强国的重要部分。在岛礁

建设中, 一般使用吹填法进行填海造陆, 吹填后的地基强度有时仍要进一步处理以满足工程需求。岛礁地基加固的原材料供给是一大难点, 岛礁地区远

收稿日期: 2020-04-13

修回日期: 2020-12-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.51578214)。

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (51578214).

第一作者简介: 杨司盟, 男, 1995 年生, 硕士研究生, 主要从事微生物岩土方面的研究。E-mail: hhuyangismeng@163.com

通讯作者: 彭劼, 男, 1971 年生, 博士, 教授, 主要从事岩土工程方面的教学和研究工作。E-mail: peng-jie@hhu.edu.cn

离大陆，材料运输耗费巨大。若能通过就地取材，解决岛礁地基加固问题，则对岛礁建设和海洋权益的守护具有非常重要的意义。

近年来，MICP 在岩土工程中的应用得到越来越多的关注^[1-6]，多数研究是在淡水环境下进行的^[7-13]。对在海水环境下进行的 MICP 加固土体的研究以及在近海条件下资源替代的研究较少。海水成分较为复杂，细菌在其中的生存及代谢能力可能会受到影响。与此同时，海水中含有一定量的钙离子，若能结合 MICP 技术将海水作为钙源，岛礁地区加固所需的材料问题可以得到显著改善。

欧益希等^[14]研究了不同盐度的溶液环境下微生物加固珊瑚砂的试验效果，结果表明海水环境会对 MICP 加固效果进行一定程度的减弱，且盐度越高，减弱幅度越大，但总体上依然能够对砂柱进行有效的加固。彭劼等^[15]研究后也得出了相似的结论。

除了海水环境中各种离子会对 MICP 效果产生影响外^[16-21]，如果要利用海水作为胶结原料，还要考虑到其中可用离子含量的问题。与通常 MICP 加固试验中所用到的胶结液不同，海水中所含有的钙离子约为 0.01 mol/L，这会影响到离子结合与晶体析出的速率和效率。Cheng 等^[22]对此进行了相关研究。其选择了纯硅砂作为研究对象，在经过 200 次注浆之后，砂样的抗压强度可以达到 300 kPa。可以看出，通过该方法使用海水作为胶结原料具有一定的可行性，但是其加固强度较低，而且整体耗时较长。而造成这一结果的主要原因便是海水中钙离子浓度过低，使得 MICP 速率低下，若能解决这一问题，可以提高将海水作为原料用于 MICP 加固岛礁的可行性。

本文通过将海水进行一定倍数的浓缩作为钙源溶液应用于 MICP，研究其在岛礁加固中应用的可行性。而海水淡化之后的废水也是这类高盐海水，因此材料充足且能够实现资源的再利用，具有实际的工程和环保意义。

2 试验材料

2.1 砂样制备

本文采用中国 ISO 标准砂进行砂柱加固试验，标准砂主要成分为石英，颗粒级配如图 1 所示。土粒相对密度 G_s 为 2.7。使用落雨法将砂样根据试验条件分别在模型槽中制成高度为 5 cm 以及 10 cm 的砂柱，砂柱重量分别约为 160 g 以及 320 g，干密度约为 1.63 g/cm³。

2.2 海水浓缩液制备

为研究使用海水进行 MICP 加固砂柱的可行性与效果，本文使用海水及其浓缩液制备胶结液，海水中各类物质含量见表 1，海水及浓缩海水方法为将各成分根据浓缩倍数加入水中，充分搅拌溶解后制成。

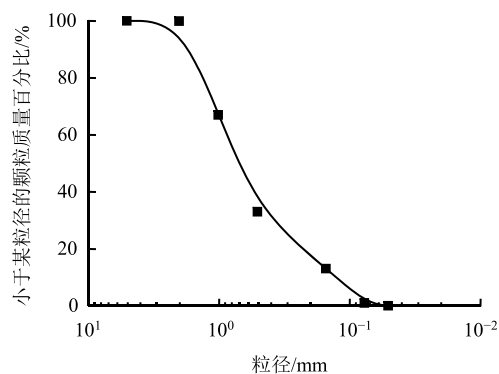


图 1 标准砂级配曲线

Fig.1 Gradation curve of standard sand

表 1 海水成分表^[22]

Table 1 Seawater composition table^[22]

成分	含量/%	成分	含量/%
NaCl	23.90	NaHCO ₃	0.20
MgCl ₂ ·6H ₂ O	10.80	KCl	0.70
NaSO ₄	4.00	KBr	0.10
CaCl ₂	1.25	H ₃ BO ₃	0.03

注：表中数据均指在 1 000 mL 去离子水中投入的物质质量。

2.3 细菌的培育生长

本文所用细菌为巴氏芽孢杆菌（USA 菌种库 ATCC-11859），接种后经过 35 ℃，121 r/min 的恒温培养箱震荡 12 h 后，将菌液取出测得其稀释一倍后的 OD600 值（即 600 nm 波长处吸光值，反映菌液浓度）为 0.759；将细菌与 1.1 mol/L 尿素溶液进行 1:9 混合后，测得其 5 min 电导率变化为 0.39 ms/cm，即 8.58 mmol/L urea hydrolysed·min⁻¹（每分钟尿素水解的浓度）。

2.4 胶结液的配置

常规 MICP 加固砂柱试验中的胶结液是尿素与钙源的混合溶液。其中尿素为细菌提供氮源，为钙源提供 CO₃²⁻。由于海水及其浓缩液中钙离子浓度较低，使用等浓度的尿素会使反应速率缓慢，在细菌的生命周期内不能生成足够的碳酸盐沉淀，可能会造成加固效果差的情况。因此配置了不同尿素：钙离子浓度比的胶结液，用于砂柱加固试验，详见表 2。

表 2 连续注浆试验灌注条件表

Table 2 Perfusion conditions of continuous grouting test

试验分组	菌液批次	胶结液流速/(mL · min ⁻¹)	钙离子浓度:尿素浓度	试样高度/cm	细菌固定方式
A1~A5	1	2	1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5	10	细菌混合固定液
B1~B4	1	1, 2, 3, 4	1:3	10	先注固定液再灌注菌液
C1~C4	1	1, 2, 3, 4	1:3	5	细菌混合固定液
D1~D4	2	1, 2, 3, 4	1:3	5	第 1 批次混合固定, 第 2 批次分步固定

3 试验步骤

3.1 海水浓缩试验

根据浓缩倍数将各类物质与水加入烧杯后, 搅拌使其充分溶解, 然后静置 12 h, 取各组试样上清液进行钙离子浓度测量。试验装置如图 2 所示。

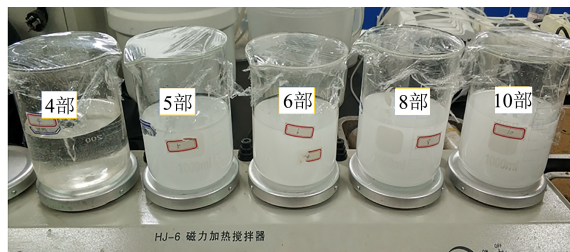


图 2 海水浓缩试验装置图

Fig.2 Device for seawater concentration test

试验发现, 当浓缩倍数为 1~3 倍时, 盐类能够完全溶解, 4~10 倍浓度的浓缩液中明显有不溶物质, 经过静置后, 可分为下层沉淀与上层清液。

静置后对各试验组上清液进行钙离子含量滴定, 结果见图 3。可见, 钙离子浓度并未随浓缩倍数提高而相应提高。在 4 倍浓缩情况下, 钙离子能达到的浓度最高, 为 0.038 mol/L, 但其钙离子已有部分析出; 当浓缩倍数较高时, 钙离子浓度反而降低。这是由于浓缩到一定程度后, 硫酸钙和氯化钠先后析出, 钙离子浓度无法进一步提高。因此没有

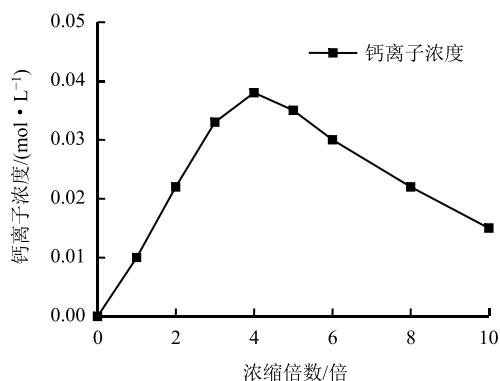


图 3 钙离子浓度变化图

Fig.3 Changes of calcium concentration

其他措施, 仅仅通过浓缩海水能够获得的最大钙离子浓度约 0.038 mol/L。综合海水浓缩试验, 确定了采用 3 倍浓缩海水作为 MICP 注浆试验中所使用的胶结溶液。

3.2 砂柱加固试验

本次试验采用连续注浆的方式对砂柱进行加固, 注入的胶结液中的钙源即为 3 倍浓缩海水, 尿素添加量如表 2 所示, 钙离子与尿素的摩尔浓度比分别为 1:1~1:5。

细菌固定方式分为两种, 如表 2 所示, 一种为细菌混合固定液 (0.15 mol/L 的氯化钙溶液) 注入砂柱, 另一种为先注入固定液再灌注菌液。注入菌液后再连续注入胶结液。试验装置见图 4。当流出液中钙离子浓度与胶结液相等时, 可认为反应结束。反应结束后向砂柱中注入清水清洗砂柱 1 h, 以去除其中的可溶盐。

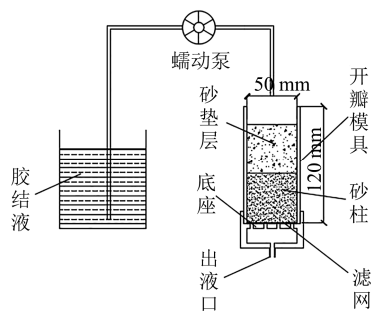


图 4 注浆试验装置图

Fig.4 Equipment for grouting test

各试验组的注浆条件见表 2, 变量包括注入流速、细菌注入批次、尿素用量等等。

3.3 钙离子浓度测定

根据 ISO6058—1984《水质钙含量的测定 EDTA 滴定法》(GB 7476—87) [23], 将待测溶液稀释至量程范围内后, 测定胶结液及流出液中钙离子浓度。

3.4 无侧限抗压强度试验

为了检测试样加固的效果, 对加固后成型的试样在烘干后进行无侧限抗压强度试验 (单轴压缩强度试验)。试验采用应变控制式, 应变速率控制为

1 mm/min, 试样尺寸为: 直径 $D = 5.0$ cm, 高度 $H = 5.0$ cm (误差 ± 2 mm)。

3.5 碳酸盐含量测定

砂样中碳酸盐的含量测定使用酸洗称重法进行测量。

4 试验结果分析

4.1 钙离子浓度变化

通过观察连续注浆试验中流出液的钙离子浓度, 可以判断试验的反应情况。本次试验中所使用的胶结液为 3 倍浓缩海水加尿素混合而成, 因此其钙离子浓度为 0.033 mol/L。

4.1.1 尿素添加量的影响

A 组试验中胶结液钙源与尿素浓度比分别为 1:1、1:2、1:3、1:4 与 1:5 (分别对应编号 A1~A5)。从图 5 可以看出, 流出液中的钙离子浓度均随着时间的增长而出现上升趋势, 即意味着钙离子在后期的消耗越来越少。尿素浓度越低, 钙离子消耗量越少。如 A1 流出液钙离子浓度初始值为 0.031 mol/L, A2 为 0.027 mol/L, 这说明 A1 中 MICP 反应较为缓慢, 而 A2 随着尿素浓度的上升, 反应速度提升, 钙离子消耗增加。A3、A4 和 A5 流出液初始钙离子浓度则较为接近, 分别为 0.020、0.019、0.018 mol/L, 表明在本试验条件下, 尿素浓度的上升对反应速率有一定的提升, 但并未随尿素浓度增加而线性增加。

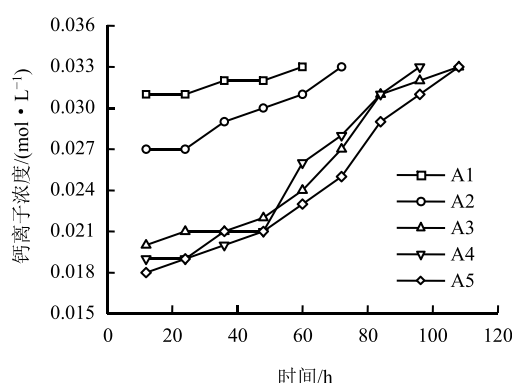


图 5 A 组钙离子浓度变化图

Fig.5 Changes of calcium concentration in Group A

各组试样反应维持的时间也有所区别, A1 反应维持时间最短, 约为 60 h, 这说明在较短的时间内, A1 试样中的细菌便停止了对尿素的水解, 原因是胶结液中尿素浓度过低, 营养物质的缺乏导致了细菌活性下降; A2 由于尿素浓度提高, 反应维持了 72 h, 钙离子消耗量也显著提升; A3 组的反应维持时间为 108 h; A4、A5 反应维持时间与 A3 十分相近, 分

别为 96 h 和 108 h, 且流出液中的钙离子浓度变化趋势也较为一致。

通过流出液中钙离子浓度的变化, 可知尿素浓度对 MICP 连续注浆试验有着较大的影响, 提高尿素浓度可增加反应速率以及反应维持时间。但当尿素浓度达到约 0.099 mol/L 后, 继续提高浓度并不会让 MICP 反应效果有显著改善, 这是因为 MICP 速率受到了碳酸钙结晶速率的限制。在本试验中, 尿素水解是一个持续缓慢的过程, 因此碳酸钙是在低过饱和度条件下进行结晶, 而此条件下结晶速率较为缓慢。在低浓度尿素条件下, 尿素水解速率小于碳酸钙结晶速率, 因而 MICP 速率随尿素浓度上升而上升; 当尿素浓度不断上升, 尿素水解速率开始超过碳酸钙的结晶速率, 此时继续升高尿素浓度对 MICP 速率的提升贡献较小^[24]。

4.1.2 胶结液流速影响

根据 A 组的试验结果, B 组注浆试验中所采用的胶结液钙离子与尿素浓度比为 1:3, 即尿素浓度为 0.099 mol/L, 对高度为 10 cm 的砂柱进行加固。B 组试验中细菌固定方式为先向试验砂柱注入固定液 (浓度为 0.05 mol/L 的氯化钙溶液), 再向砂柱中注入细菌液。本组试验采用 4 种不同的胶结液注入流速对砂柱进行注浆加固, 从 B1 至 B4 分别为 1、2、3、4 mL/min。

从图 6 中可以看出, 根据所采用的注浆流速的不同, 注浆流出液中的钙离子浓度初始值液随之发生变化。B3 与 B4 流出液钙离子浓度初始值最高, 为 0.030 mol/L, 随着注浆流速的降低, 钙离子浓度初始值也随之降低, B2 浓度为 0.029 mol/L, B1 浓度为 0.028 mol/L。这说明较缓慢的注浆可以提高胶结溶液中钙离子的利用率与 B3 和 B4 相比, B2 中的初始钙离子消耗量提升了约 33%, 而 B1 组提升了约 67%。

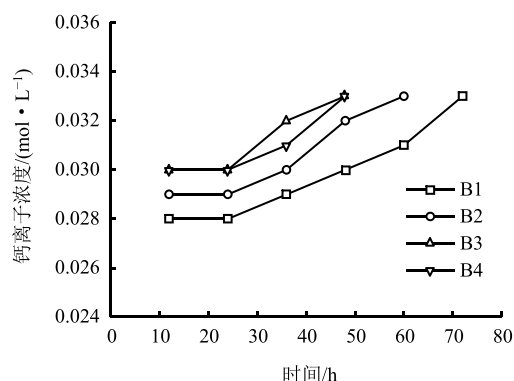


图 6 B 组钙离子浓度变化图

Fig.6 Changes of calcium concentration in Group B

C 组持续灌注 108 h, 流出液初始钙离子浓度变化规律与 B 组类似, 均为随着胶结液流速的上升, 初始钙离子浓度逐渐升高, C1 与 C2 最低, 为 0.021 mol/L, C4 最高, 为 0.028 mol/L。D 组钙离子浓度变化规律基本与 C 组相同。

4.1.3 菌液固定方式的影响

如表 2 所示, A 组和 C 组使用的细菌固定方式为细菌混合固定液, B 组使用先注入固定液再注入菌液的固定方式(分步固定), D 组第 1 批次细菌使用混合固定, 第 2 批次使用分步固定。

随着试验反应时间的增长, 各组试样流出液钙离子浓度也随之升高。对比不同时间点的各组钙离子浓度, 发现 B1 至 B4 中钙离子浓度上升速率都比较接近, 因而当钙离子浓度初始值较高时, 其反应维持时间就较短。

B 组试验中, B3、B4 反应维持时间最短, 为 48 h; B1、B2 组反应维持时间较长, 分别为 72 h 以及 60 h, 相对于 B3 与 B4 分别上升了 50% 以及 25%。可见, 注浆流速对其反应持续时间有较大的影响, 原因是所采用的注菌方式对细菌的固定效果较差, 随着胶结液注入的速度上升, 对砂颗粒的冲刷作用逐渐增强, 导致更多的细菌被冲出。

A3 与 B2 相比试验条件基本相同, 唯一区别是 A3 使用细菌混合固定液进行菌液灌注, 而 B2 采用先注入固定液在灌注菌液的方式进行菌液固定, 这两者之间的流出液钙离子浓度变化曲线对比如图 7 所示。由图可知, 这两者在流出液初始钙离子浓度, 浓度变化速率以及反应维持时间方面都有较大的差异, A3 明显钙离子利用率更高, 反应维持时间也更长。同样, 由图 8 可知, C 组各试样随着注浆流速的上升, 其反应维持的时间并没有发生明显的变化, 都为 108 h, 这说明各试样中细菌的存活时间较为一致, 细菌固定效果较好。

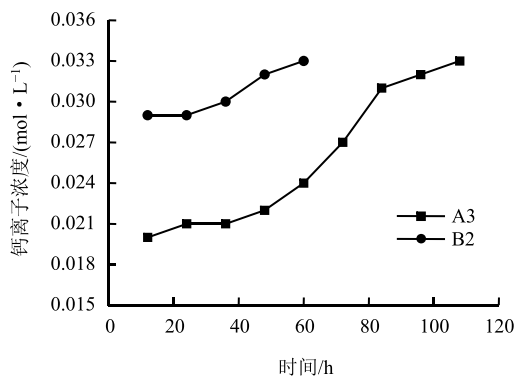


图 7 A3 与 B2 钙离子浓度对比
Fig.7 Comparison of calcium concentration between A3 and B2

以上结果说明本文中分步固定菌液的效果不佳, 会使砂柱中的细菌在注浆过程中流失; 随着胶结液流速的上升, 反应过程中胶结溶液中的钙离子利用率逐渐下降。应使用混合固定的方式进行细菌固定。

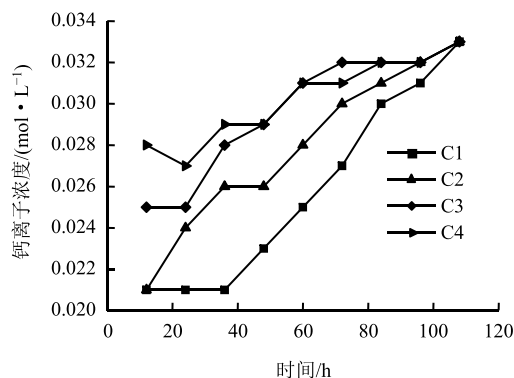


图 8 C 组钙离子浓度变化图
Fig.8 Changes of calcium concentration in Group C

4.1.4 菌液注入批次的影响

为了使所加固试样更易于成型, 以探究其强度改善效果, C 组及 D 组试验对高度为 5 cm 的砂柱进行加固。D 组使用 C 组方案进行注浆结束后, 继续向砂柱中注入一次细菌, 并继续向其中注入胶结液, 依此来提高砂柱之中碳酸钙生成量, 提高砂柱的强度。其流出液中钙离子浓度变化如图 9 所示。可见, 在第 1 批次注菌后, 钙离子浓度变化规律, 包括初始钙离子浓度, 浓度变化速率以及反应维持时间, 基本与 C 组相同。

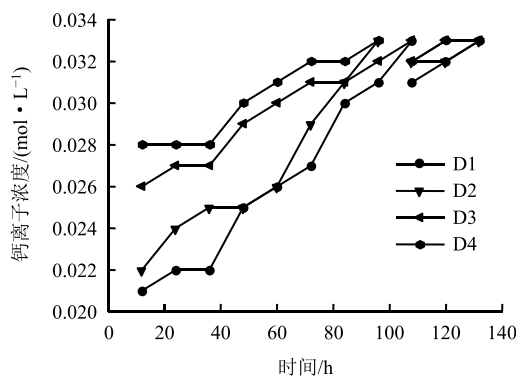


图 9 D 组钙离子浓度变化图
Fig.9 Changes of calcium concentration in Group D

第 2 批次菌液尝试使用细菌混合固定液的方式进行灌注, 但是细菌注入时发生堵塞, 细菌堆积于砂柱上部颗粒表面, 如图 10 所示。这是因为细菌混合固定液之后, 由于固定液中钙离子的絮凝作用,

细菌凝聚形成体积较大的絮状物。在加固之前, 这些絮状物可以较为轻松地渗入并且停留在砂柱内部, 而在经过一轮 MICP 加固之后, 砂柱内部的孔隙得到填充, 渗透系数降低, 导致絮凝后的细菌无法进入砂柱。因此, 采用与 B 组相同的注菌方式对 D 组试样进行第 2 批次细菌灌注。



图 10 细菌堵塞
Fig.10 Bacterial blockage

尽管细菌完成了灌注, 而且并未发生堵塞, 但是由流出液钙离子浓度变化值可知, 在第 2 批次注菌后, 钙离子基本没有发生消耗。结合 B 组结果进行分析, 这也是因为连续注浆所造成的冲刷引起的砂柱中细菌流失。又由于本次试验所加固的砂柱高度为 5 cm, 为 B 组中砂柱高度的一半, 所以冲刷作用更为显著, 导致砂柱中基本不发生 MICP 反应。

4.2 碳酸钙生成量比较

衡量 MICP 加固效果的一项重要指标是砂柱中的碳酸钙生成量, 碳酸钙生成量与砂柱最终的强度成正相关。本章试验采用酸洗称重法对加固完成后的砂柱进行碳酸钙生成量测定, 各试验组碳酸钙生成量结果与分析见下文。

4.2.1 A 组碳酸钙生成量比较

从图 11 中可以看出, 胶结溶液中尿素的添加量对最终碳酸钙生成量具有较大影响, 尿素添加量越高, 反应生成的碳酸钙就越多; 但是, 碳酸钙生成量变化和流出液钙离子浓度变化一样, 尿素浓度提升对其的影响存在一个阈值, 当尿素浓度达到 0.099 mol/L 时, 继续向胶结溶液中添加尿素并不能明显提升最终的碳酸钙生成量。

4.2.2 B 组碳酸钙生成量比较

B 组 4 个试样的最终碳酸钙生成量如图 12 所示。随着胶结液灌注流速的上升, 最终碳酸钙总产量总体也呈现下降的趋势。结合对 B 组流出液钙离

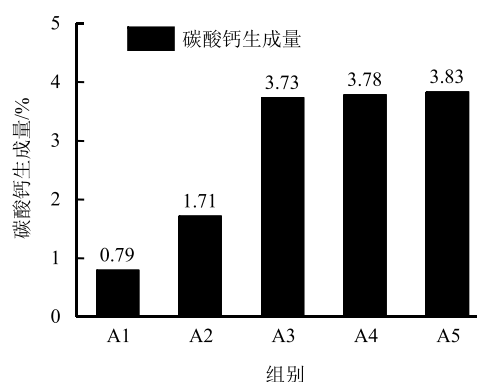


图 11 A 组碳酸钙生成量
Fig.11 Calcium carbonate production in Group A

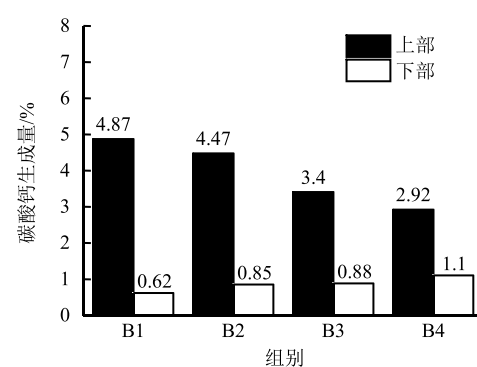


图 12 B 组碳酸钙生成量
Fig.12 Calcium carbonate production in Group B

子含量的分析, 得出其原因是当注入胶结溶液的流速过高时, 砂柱中的部分细菌被冲出, 导致碳酸钙最终产量下降。将其与 A 组碳酸钙生成量结果进行对比, 发现此种注菌方式得到的碳酸钙生成量明显低于将细菌与固定液进行混合, 这也与流出液钙离子含量分析时得到的结论相一致。流速的升高会对碳酸钙分布的均匀性进行一定的改善: B1 上部含量占 88.7%, 下部占 11.3%; B2 上部占 84%, 下部占 16%; B3 上部占 79.4%, 下部占 20.6%; B4 上部占 72.6%, 下部占 27.4%。这是因为在低流速时, 砂柱上部率先进行 MICP 中的结合沉淀反应, 导致新流入的胶结液中钙离子浓度降低, 当流至砂柱下部时, 沉淀速率降低, 因而最终碳酸钙生成量较低; 反之, 当流速升高时, 钙离子补给速度加快, 不均匀的现象便得以改善。

4.2.3 C、D 组碳酸钙生成量比较

C、D 组试样碳酸钙生成量以及其变化规律都十分相似, 如图 13 所示。随着胶结液注入流速的升高, 碳酸钙生成量呈现先升高再降低的趋势, 在流速为 2 mL/min 时达到最大值, 分别为 6.15% 和 6.47%。C、D 组试验中, 细菌固定效果理想, 各流

速下的反应维持时间都较为接近。因此,在 1 mL/min 的流速条件下,在反应时间内所流经的胶结溶液就要远小于其他流速条件下的试样,导致最终碳酸钙生成量比 2 mL/min 条件下更低;而结合 C、D 组中流出液钙离子浓度变化结果,在流速高于 2 mL/min 后,胶结液中的钙离子利用效率急剧下降,因此虽然 C3、D3、C4 与 D4 所消耗的胶结液更多,但是其碳酸钙生成总量依然低于 C2 与 D2。

C 组与 D 组碳酸钙生成量相近,这说明了二次添加细菌在连续注浆试验中效果甚微。除了细菌容易流失之外,在这两组试样加固时间末期,砂柱中已经出现了胶结液堵塞,渗透速率降低,而使用海水进行加固需要大量的胶结溶液进行灌注,渗透速率降低会极大地影响碳酸钙生成速率,营养物质补充缓慢也会加速细菌的凋亡。

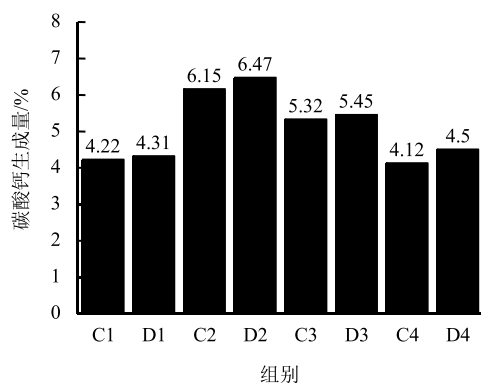


图 13 C 组与 D 组碳酸钙生成量
Fig.13 Calcium carbonate production in Group C and Group D

4.3 无侧限抗压强度比较

经过 MICP 加固之后,所有试样中仅 C2、C3、C4、D2、D3 与 D4 成型: A 组中, A1、A2 碳酸钙生成量过低, A3 至 A5 则是由于碳酸分布不均匀;同样, B 组各试样也未能成型。C1 与 D1 试样拆模后如图 14 所示,其加固不均匀的情况也比较严重,原因也为流速过低。



图 14 C1 与 D1 拆模后
Fig.14 C1 and D1 samples after mold removal

C、D 组其他试样拆模后如图 15 所示,可见试样均基本成型,这说明连续注浆方式可以对标准砂砂柱进行一定程度上的加固,各试样的无侧限抗压强度如图 16 所示。由图可知,随着流速的增加,砂柱的无侧限抗压强度总体上出现下降的趋势,这也与碳酸钙生成量测定结果相一致:随着流速的上升而下降,在 2 mL/min 流速的条件下,试样强度最高,可达 653 kPa;在 4 mL/min 时,强度最低,仅有 113 kPa。可见,本组试验中,试样的无侧限抗压强度基本与碳酸钙生成量成正相关,而碳酸钙分布的均匀性也会对试样的成型及强度产生影响。



图 15 成型试样拆模后
Fig.15 Molded samples after mold removal

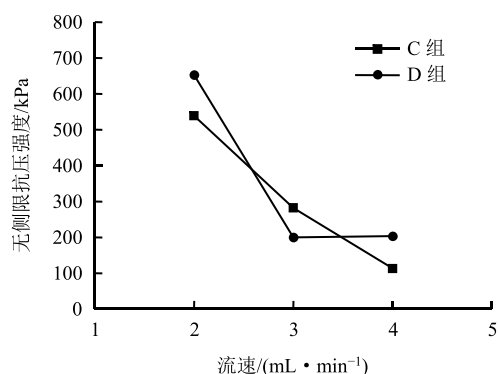


图 16 无侧限抗压强度变化图
Fig.16 Variation of unconfined compressive strength

5 讨论

海水中最主要的盐类为氯化钠,在经过浓缩处理后,氯化钠含量会进一步提高,其对 MICP 的影响不可忽视。在氯化钠对巴氏芽孢杆菌的影响方面,孙潇昊等^[25]发现高盐环境对细菌本身活性的影响较小,这也保证了细菌能够在浓缩海水的条件下有效完成 MICP 作用的第 1 部分:尿素分解。而海水环境下进行 MICP 还要考虑沉淀生成阶段的影响。

与使用常规胶结液进行的 MICP 试验相比,使用浓缩海水的沉淀效率要更低,原因便在于碳酸钙晶体形成的速率不同。晶体的生长是一个逐渐发生

的过程, 经历了从过饱和到成核再到结晶生长等阶段。细菌细胞或者其所分泌的有机物质作为成核的基础点^[26], 而形成一个新的晶核必须克服成核活化能^[27]。成核活化能的大小受到局部过饱和度、温度以及所需要的表面能的影响, 其中当局部过饱和度越小时, 成核所需要克服的成核活化能便越大。而在浓缩海水条件下, 盐效应使碳酸盐的溶解度上升, 更不容易饱和, 因此局部过饱和度 S 便下降, 导致碳酸盐结晶速率缓慢, 从而影响了整体 MICP 加固的效率。

6 结 论

(1) 利用海水作为钙源对砂柱进行 MICP 加固具有可行性: 利用 3 倍浓缩海水中的钙离子可以对砂柱进行有效的加固, 加固完成后试样强度可达 635 kPa, 加固耗时 4.5 d;

(2) 利用浓缩海水进行 MICP 加固时, 胶结液注入流速控制为 2 mL/min 可以得到最佳的加固效果; 由于加固过程中渗透性的降低, 增加细菌的注入批次无法有效改善加固效果。

(3) 海水的高盐环境除了影响着细菌的生长发育外, 还对难溶盐类的溶解和沉淀有较大影响, 其原因是盐效应以及同离子效应, 这使得海水在浓缩 3 倍后钙离子浓度基本达到上限, 还提升了用来加固砂柱的碳酸盐结晶所需要克服的活化能, 使得 MICP 效率降低。

参 考 文 献

- [1] 韩智光, 程晓辉. 营养盐对微生物加固可液化砂土效果的探讨[J]. 工业建筑, 2015, 45(7): 19-22, 35.
HAN Zhi-guang, CHENG Xiao-hui. Nutritive salt's impact on microorganism strengthening liquefiable sandy soil[J]. **Industrial Construction**, 2015, 45(7): 19-22, 35.
- [2] 谈叶飞, 郭张军, 陈鸿杰, 等. 微生物追踪固结技术在堤防防渗中的应用[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2018, 46(6): 521-526.
TAN Ye-fei, GUO Zhang-jun, CHEN Hong-jie, et al. Study on application of microbial tracing consolidation technology in the seepage prevention of earth bank[J]. **Journal of Hohai University (Natural Sciences)**, 2018, 46(6): 521-526.
- [3] 刘鹏, 邵光辉, 黄容聘. 微生物沉积碳酸钙胶结砂土力学特性及本构模型[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2019, 49(4): 720-726.
LIU Peng, SHAO Guang-hui, HUANG Rong-pin. Mechanical properties and constitutive model of MICP-cemented sand[J]. **Journal of Southeast University (Natural Science Edition)**, 2019, 49(4): 720-726.
- [4] 郑俊杰, 吴超传, 宋杨, 等. MICP 胶结钙质砂的强度试验及强度离散性研究[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2020, 41(2): 250-256.
ZHENG Jun-jie, WU Chao-chuan, SONG Yang, et al. Study of the strength test and strength dispersion of MICP-treated calcareous sand[J]. **Journal of Harbin Engineering University**, 2020, 41(2): 250-256.
- [5] 尹黎阳, 唐朝生, 谢约翰, 等. 微生物矿化作用改善岩土材料性能的影响因素[J]. 岩土力学, 2019, 40(7): 2525-2546.
YIN Li-yang, TANG Chao-sheng, XIE Yue-han, et al. Factors affecting improvement in engineering properties of geomaterials by microbial-induced calcite precipitation[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2019, 40(7): 2525-2546.
- [6] 李贤, 汪时机, 何丙辉, 等. 土体适用 MICP 技术的渗透特性条件研究[J]. 岩土力学, 2019, 40(8): 2956-2964, 2974.
LI Xian, WANG Shi-ji, HE Bing-hui, et al. Permeability condition of soil suitable for MICP method[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2019, 40(8): 2956-2964, 2974.
- [7] WHIFFIN V S. Microbial CaCO₃ precipitation for the production of Biocement[D]. Perth, Australia: Murdoch University, 2004.
- [8] AL QABANY A, SOGA K, SANTAMARINA C. Factors affecting efficiency of microbially induced calcite precipitation[J]. **Journal of Geotechnical Geoenvironment**, 2012, 138(8): 992-1001.
- [9] 钱春香, 王安辉, 王欣. 微生物灌浆加固土体研究进展[J]. 岩土力学, 2015, 36(6): 1537-1548.
QIAN Chun-xiang, WANG An-hui, WANG Xin. Advances of soil improvement with bio-grouting[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2015, 36(6): 1537-1548.
- [10] VAN PAASSEN L E A. Quantifying biomediated ground improvement by ureolysis: large-scale biogROUT experiment[J]. **Journal of Geotechnical Geoenvironment**, 2010, 136(12): 1721-1728.
- [11] 崔明娟, 郑俊杰, 章荣军, 等. 化学处理方式对微生物固化砂土强度影响研究[J]. 岩土力学, 2015, 36(增刊 1): 392-396.

- CUI Ming-juan, ZHENG Jun-jie, ZHANG Rong-jun, et al. Study of effect of chemical treatment on strength of bio-cemented sand[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2015, 36(Suppl.1): 392-396.
- [12] DE MUYNCK W, VERBEKEN K, DE BELIE N, et al. Influence of urea and calcium dosage on the effectiveness of bacterially induced carbonate precipitation on limestone[J]. **Ecological Engineering**, 2010, 36(2): 99-111.
- [13] 赵茜. 微生物诱导碳酸钙沉淀 (MICP) 固化土壤实验研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
- ZHAO Qian. Experimental Study on Soil Improvement using Microbial Induced Calcite Precipitation(MICP)[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2014.
- [14] 欧益希, 方祥位, 张楠, 等. 溶液盐度对微生物固化珊瑚砂的影响[J]. 后勤工程学院学报, 32(1): 78-82.
- OU Yi-xi, FANG Xiang-wei, ZHANG Nan, et al. Influence of solution salinity on microbial biocementation of coral sand[J]. **Journal of Logistical Engineering University**, 32(1): 78-82.
- [15] 彭劼, 田艳梅, 杨建贵. 海水环境下 MICP 加固珊瑚砂试验[J]. 水利水电科技进展, 2019, 39(1): 58-62.
- PENG Jie, TIAN Yan-mei, YANG Jian-gui. Experiments of coral sand reinforcement using MICP in seawater environment[J]. **Advances in Science and Technology of Water Resources**, 2019, 39(1): 58-62.
- [16] DAVIS J K. The role of Mg^{2+} as an impurity in calcite growth[J]. **Science**, 290(5494): 1134-1137.
- [17] FALINI G, GAZZANO M, RIPAMONTI A. Crystallization of calcium carbonate in presence of magnesium and polyelectrolytes[J]. **Journal of Crystal Growth**, 137(3-4): 577-584.
- [18] 刘振法, 闫美芳, 张利辉, 等. 镁离子对碳酸钙晶型影响研究[J]. 水处理技术, 2011, 37(10): 66-68.
- LIU Zhen-fa, YAN Mei-fang, ZHANG Li-hui, et al. Study on the effect of magnesium ion on the crystal form of calcium carbonate[J]. **Technology of Water Treatment**, 2011, 37(10): 66-68.
- [19] 谢益东. 无定形碳酸钙的相转化[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- XIE Yi-dong. Phase transformation of amorphous calcium carbonate[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.
- [20] CHEN S F, YU S H, JIANG J, et al. Polymorph discrimination of $CaCO_3$ mineral in an ethanol/water solution: formation of complex vaterite superstructures and aragonite rods[J]. **ChemInform**, 2006, 18(1): 115-122.
- [21] 姜鲁华, 杜芳林, 张志焜. 纳米碳酸钙制备过程中添加剂作用机理探讨[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(5): 31-33.
- JIANG Lu-hua, DU Fang-lin, ZHANG Zhi-kun. Study on mechanism during synthesis of nanometer calcium carbonate[J]. **China Powder Science and Technology**, 2002, 8(5): 31-33.
- [22] CHENG L, SHAHIN M A, CORD-RUWISCH R. Biocementation of sandy soil using microbially induced carbonate precipitation for marine environments[J]. **Geotechnique**, 2014, 64(12): 1010-1013.
- [23] 国家环境保护局. GB/T 7476—1987 水质 钙含量的测定 EDTA 滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.
- National Environmental Protection Agency. GB/T 7476—1987 Water quality; determination of calcium content; EDTA titrimetric method[S]. Beijing: China Standard Press, 1987.
- [24] 姜欣欣. 碳酸钙结晶动力学研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2015, 30(6): 89-92.
- JIANG Xin-xin. Study on crystallization kinetics of calcium carbonate[J]. **Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition)**, 2015, 30(6): 89-92.
- [25] 孙潇昊, 缪林昌, 童天志, 等. 微生物诱导碳酸镁沉淀试验研究[J]. 岩土工程学报, 2018, 40(7): 1309-1315.
- SUN Xiao-hao, MIAO Lin-chang, TONG Tian-zhi, et al. Comparison between microbiologically-induced calcium carbonate precipitation and magnesium carbonate precipitation[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2018, 40(7): 1309-1315.
- [26] 崔福斋. 生物矿化[M]. 北京: 清华大学出版社, 2007.
- CUI Fu-zhai. Biomineralization[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2007.
- [27] MARTINEZ-RUBIO M I, IRELAND T G, FERN G R, et al. A new application for microgels: novel method for the synthesis of spherical particles of the Y_2O_3 : Eu phosphor using a copolymer microgel of NIPAM and acrylic acid[J]. **Langmuir**, 2001, 17(22): 7145-7149.