

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2022.138



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



铝离子絮凝剂对微生物加固砂土效果的影响 试验研究

卫仁杰, 彭劼, 许鹏旭, 李亮亮

(河海大学岩土力学与堤坝工程教育部重点实验室, 南京 210098)

摘要: 灌注次数过多制约了微生物诱导碳酸钙沉积(MICP)在实际工程中的应用。为了减少灌注次数、提高胶结效率,提出一种 MICP 加固强化方法,即在胶结液中添加铝离子絮凝剂,以提高 MICP 加固速率和增强加固效果。开展 MICP 砂柱试验,在胶结液中加入不同浓度 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 进行灌注试验,然后测试加固砂柱碳酸钙含量及无侧限抗压强度(UCS)。在水溶液试验中,观察不同溶液条件下沉积物生成情况及溶液的 pH 值变化,并通过 XRD、SEM 试验研究铝离子絮凝剂对沉积碳酸钙的成分及形态的影响。结果表明:与常规方法的对照组比较,胶结液中加入适量铝离子絮凝剂,灌注 3 次后砂柱即可形成有强度的固结体,灌注 5 次后砂柱无侧限抗压强度可达到 1.7 MPa,而常规对照组达到相同的强度需要灌注 9 次。铝离子絮凝剂的掺入有效减少了 MICP 灌注处理次数,对实际应用有重要意义。

关键词: 微生物诱导碳酸钙沉淀;铝离子絮凝剂;无侧限抗压强度;砂土加固

中图分类号: TU441; TU472.5 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(2025)01-0071-09

Influence of aluminum ion flocculants on the effect of MICP reinforcement of sand

WEI Renjie, PENG Jie, XU Pengxu, LI Liangliang

(Key Laboratory of Ministry of Education for Geomechanics and Embankment Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, P. R. China)

Abstract: The excessive number of cementing solution injections required for MICP limits its practical engineering application. In order to reduce the number of injections and improve the efficiency of the cementing process, an enhancement method was investigated in this study in which aluminum ion flocculant was added to the cementing solution to enhance the curing rate and effectiveness of MICP. Experiments were carried out on MICP-reinforced sand columns, and the influence of different concentrations of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the cementing solution was studied. Then the influence of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on production of calcium carbonate and unconfined compressive strength (UCS) was studied. In the aqueous solution test, the changes of precipitation and solution pH under different solution conditions were observed, and the effects of the aluminum ion flocculant on the composition and morphology of the deposited calcium carbonate were investigated using XRD and SEM tests.

收稿日期: 2022-08-15

基金项目: 国家自然科学基金(51578214); 江苏省交通运输厅科技成果转化项目(2021QD07)

作者简介: 卫仁杰(1996-), 男, 博士生, 主要从事软土地基处理研究, E-mail: wrjhhu@qq.com.

Received: 2022-08-15

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 51578214); Transformation Program of Scientific and Technological Achievements of Jiangsu Province (No.2021QD07)

Author brief: WEI Renjie (1996-), PhD candidate, main research interest: soft soil foundation treatment, E-mail: wrjhhu@qq.com.

The results show that, compared with the control group, after adding an appropriate amount of aluminum ion flocculant to the cementing solution, the proposed method resulted in the experimental sand column being reinforced after 3 treatments of the cementing solution. The UCS reaches 1.7 MPa after 5 treatments of the cementing solution, compared to 9 treatments using the conventional method. The addition of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to the cementing solution significantly reduced the number of MICP injections required compared to the control group. This study provides an important reference for applying MICP-reinforced sand in practical engineering.

Keywords: microbially induced calcium carbonate precipitation (MICP); aluminum ion flocculant; unconfined compressive strength; sand reinforcement

近年来,随着各国对生态文明建设和环境可持续发展友好发展要求的提高,在进行地基土体加固时需要更多地考虑加固方法对环境的影响和能源的消耗。传统的土体加固方法,如预压固结、化学灌注等普遍具有工期长、能耗大、费用高等不足,并且化学灌浆法中的大多数浆液对环境有一定的危害^[1]。在此背景下,微生物诱导碳酸钙沉积(MICP)具有能耗低、污染小的优点,成为土体加固、污染物处理等方面的研究热点^[2-7]。

MICP通过生物作用,生成的碳酸钙产物能有效包裹、黏结砂土颗粒,进而使土体固化成一个整体,砂土强度得到显著提高。为使土体形成强度,需要对目标加固土体进行多次处理,这样会导致加固周期长,原料消耗大,限制了MICP技术的实际应用。Cunningham等^[8]进行了现场试验,得出在4d内总共需要24次钙注射和6次微生物注射才能有效地对土体进行填充,在此情况下原料消耗量极大。李红昌等^[9]研究了注浆次数对MICP固化尾矿砂效果的影响,在注浆7次的情况下,试样强度为350 kPa。为了使土体达到预计加固效果,一些学者提出了强化MICP加固效果的方法。Cheng等^[10]提出了在低pH值下将菌液和胶结液混合后同时注入土体的办法,注入6次后加固体无侧限抗压强度可达2.5 MPa,极大地提升了加固效果,但是微生物使用量较大。Cui等^[11]在Cheng的试验基础上提出了一种改进的低pH值灌注法,在第一次处理中,低pH值细菌或脲酶仅与胶结液一起使用,在后续处理中仅使用胶结液,为维持较好的钙离子转化率,最多可以处理5次,砂柱无侧限抗压强度在1.2 MPa左右。杨恒等^[12]利用活性炭固定微生物,使MICP固化贵阳红黏土的力学特性得到增强。也有学者提出纤维加筋与MICP技术相结合的方法^[7,13-15],能够显著提高砂土的无侧限抗压强度和残余强度。

为提高MICP加固效果,众多学者提出了改进方法,或者引入纤维、活性炭、木质素等物质,但仍需进行多次胶结液的灌注,处理周期长,原料消耗大。针对该问题,笔者研究添加外加剂对MICP加

固效果的影响,发现铝离子絮凝剂的掺入能显著减少胶结液灌注次数,提升加固效果。通过在胶结液中加入适量铝离子絮凝剂,与常规方法对比,开展了MICP砂柱试验及水溶液试验,测定其对MICP碳酸钙生成量、无侧限抗压强度(UCS)的影响,并通过XRD、SEM试验,研究铝离子絮凝剂对沉积碳酸钙的成分及形态的影响。

1 试验材料

1.1 细菌

试验用菌为巴氏生孢八叠球菌(*Sporosarcina pasteurii*, DSM 33)(又称巴氏芽孢杆菌),是一种兼性厌氧菌,其自身的新陈代谢作用能产生大量的高活性脲酶^[16-18]。巴氏生孢八叠球菌的推荐液体培养基为:20 g/L酵母浸粉、10 g/L NH_4Cl ,并调节pH值到8.5左右。培养条件为:按1%(体积分数)比例接种,置于震荡速度为121 r/min、温度为30℃的恒温振荡培养箱中培养。培养20 h左右收集微生物置于冰箱内(4℃)冷藏至使用。

使用的是可见分光光度计,用在波长等于600 nm时测得的吸光度(OD_{600})来测量计算细菌细胞的数量^[19]。细菌活性对尿素的分解速率有着重要的影响,采用电导率法测定细菌活性以此代表脲酶活性^[20]。

试验用微生物处理后的平均脲酶活性为 (7.8 ± 0.5) (mmol/L urea hydrolysed)/min, $\text{OD}_{600} = 1.2 \pm 0.2$ 。

1.2 试验用砂

试验用砂为福建标准砂,将其过筛,得到其颗粒分布曲线如图1所示。最大孔隙率为0.45,最小孔隙率为0.5,相对密实度为0.8,不均匀系数为2.34,曲率系数为0.88, $D_{50} = 0.65$,标准砂土粒比重为 $G_s = 2.70$,为级配不良砂。

1.3 胶结液

使用的胶结液由尿素和 CaCl_2 组成,所用试剂均为化学纯。尿素和 CaCl_2 浓度皆为1 mol/L。

1.4 外加剂

铝离子絮凝剂为 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液。 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是

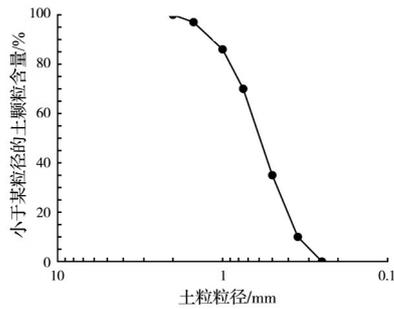


图1 试验中标准砂颗粒分布曲线图

Fig. 1 Distribution curve of standard sand in the experiment

一种用途广泛的无机化合物,可用于污水处理^[21-22],是生产聚合氯化铝的中间产品或原料^[23],同时可广泛应用于化工行业作催化剂^[24]、硬化剂、固化剂^[25]等。在胶结液中配置不同浓度 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,与胶结液浓度相比, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量微小。

2 试验方法

2.1 砂柱试验

将试验所用标准砂用去离子水浸泡 12 h 后,洗去表面杂质,放入烘箱中烘干。将标准砂在圆筒模型槽中制成底部直径为 5 cm,高度为 10 cm 的砂柱,试验装置如图 2 所示,孔隙体积约为 80 mL。

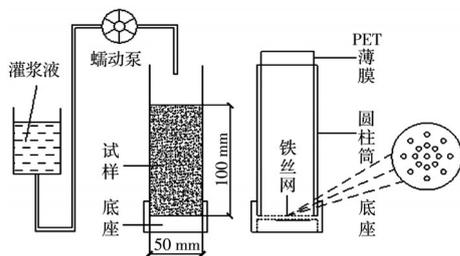


图2 MICP砂柱试验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of MICP sand column test device

先注入一倍孔隙体积固定液(80 mL 0.05 mol/L 的氯化钙溶液),此过程可增加砂样中的电解质,增加离子强度,提高细菌吸附量^[26]。接着注入 80 mL 菌液,静置 5~6 h 后灌入 80 mL 胶结液。灌入胶结液后静置 8~12 h 进行下一次胶结液灌注。为避免注浆速度过快,导致胶结液与菌液接触时间过短,加固效果不理想,试验中灌注速度均控制为 6 mL/min^[27]。温度维持在室温(25±2)°C。

砂柱试验方案见表 1。设置 S1 组,胶结液中不含 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为对照组,设置 R1~R5 组,胶结液中加入不同浓度 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,设置 W1 组,胶结液中不加入 CaCl_2 ,砂柱中无法生成碳酸钙沉淀,探究 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应后的生成物对砂柱加固的影响。共设置 7 个试验组,每组设置 3 个平行样,取平均值作为试验取值。

表1 砂柱试验参数

Table 1 Scheme of sand column treatment test

试验组	胶结液成分及浓度/(mol/L)		
	CaCl_2	尿素	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
S1	1	1	0
R1	1	1	0.002
R2	1	1	0.004
R3	1	1	0.006
R4	1	1	0.008
R5	1	1	0.01
W1	0	1	0.01

固定液和菌液均只灌注 1 次,各组胶结液灌注 3 次,研究碳酸钙含量、无侧限抗压强度、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度三者之间的关系。再取 S1 组与 R3 组(为 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的较优浓度组),分别灌注 3、5、7、9 次胶结液,研究其碳酸钙含量与无侧限抗压强度增长规律。灌注结束后将加固好的砂柱取出,放置于去离子水中浸泡 24 h 以去除砂柱含有的可溶物质,在 60~70 °C 温度下烘 48 h 后用于后续的检测。

2.2 水溶液试验

为了探究碳酸钙生成情况,进行了水溶液试验,设置 A-S1(常规对照组)、A-R1、A-R2、A-R3、A-R4、A-R5 组,胶结液中加入不同浓度 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。设置 A-W1 组,加入 0.01 mol/L $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,不加入氯化钙,探究体系反应情况。试验分组如表 2 所示。

表2 水溶液试验分组表

Table 2 Details of solution test

试验组	胶结液成分及浓度/(mol/L)		
	CaCl_2	尿素	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
A-S1	1	1	0
A-R1	1	1	0.002
A-R2	1	1	0.004
A-R3	1	1	0.006
A-R4	1	1	0.008
A-R5	1	1	0.01
A-W1	0	1	0.01

在各试验组中,先配制 50 mL 菌液,再配制 50 mL 胶结液,各组胶结液成分如表 1 所示,将胶结液倒入菌液中,利用磁力搅拌器对混合液进行搅拌。每组均取 3 个平行组进行试验,取平均值作为试验取值。反应 12 h 后,用抽滤装置获得生成物并烘干测定质量。

2.3 相关检测试验

试验结果通过以下方法分析或检测:

1) 无侧限抗压强度试验。无侧限抗压强度仪为泰克奥无侧限抗压仪,荷载精度为 ±0.5%,加载

板的速度为 1.0 mm/min^[28]。

2) 碳酸钙生成质量测量。采用称重法进行测定,使用去离子水多次冲洗砂样,将其中残余的溶质冲净后烘干,称其质量为 m_1 ,试验前的砂样质量为 m_2 。碳酸钙生成量为 m_1 与 m_2 的差值。

3) XRD 及 SEM 试验。XRD 试验采用布鲁克 D8 advance 型号仪器,扫描角度为 $5^\circ \sim 90^\circ$ 、速率为 $8^\circ/\text{min}$,采用衍射方式。SEM 试验采用场发射扫描电子显微镜,试验前进行抽真空预处理,喷金 20 s, 然后进行扫描。

3 试验结果分析与讨论

3.1 砂柱试验无侧限抗压强度

灌注 3 次胶结液后, S1 试验组砂柱只能局部加固成小块体,无法形成整体的固结体。胶结液中加入 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的试验组 R1~R5 均形成了完整的胶结砂柱体。W1 组中不加入氯化钙,无法生成碳酸钙,所以无法使砂柱加固。砂柱试验加固情况如图 3 所示。

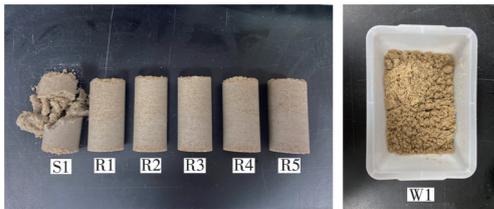


图 3 砂柱试验加固情况

Fig. 3 Reinforcement of sand column test

灌注 3 次胶结液可以使砂柱形成有强度的加固体,无侧限抗压强度可达 323.3 kPa。测得的各组反应物生成量及无侧限抗压强度,结果如图 4 所示。

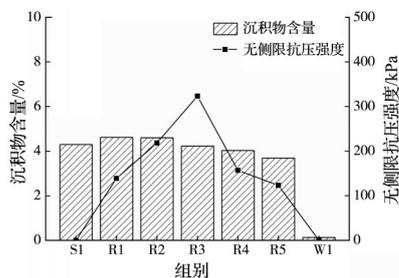


图 4 砂柱试验中反应生成物质量及无侧限抗压强度

Fig. 4 Quality of reaction products and unconfined compressive strength in sand column test

S1、R1~R5 各组的碳酸钙生成量有一定的差异,总的来说,随着 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度增加,碳酸钙生成量逐渐降低,R1、R2 组的反应物生成量比 S1 组高,因为体系中生成物除了碳酸钙,还有氢氧化铝沉淀。W1 组添加了 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 但未添加氯化钙,生成物主要为 $\text{Al}(\text{OH})_3$,反应后质量为 0.3 g,砂柱

无法被加固。

添加了外加剂 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的试验组砂柱均胶结成型,各组强度如图 4 所示。随着 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度的增长,无侧限抗压强度显著增加,但 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度达到 0.008 mol/L 时,强度出现明显下降,这表明在试验条件下, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 取 0.006 mol/L 是较优的浓度。S1 组与 R3 组 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的较优浓度组) 胶结液灌注次数、无侧限抗压强度、碳酸钙含量之间的关系数据如表 3 所示。

表 3 S1 组和 R3 组灌注次数、碳酸钙含量与无侧限抗压强度

Table 3 Grouting times, calcium carbonate content and unconfined compressive strength in S1 and R3 groups

胶结液灌注次数	S1 组		R3 组	
	碳酸钙含量/%	UCS/kPa	碳酸钙含量/%	UCS/kPa
3	3.8	0	3.3	323.3
5	7.2	175.5	6.7	1 697.2
7	9.1	1 237.3	8.7	3 187.1
9	10.5	1 755.0	10.3	6 452.5

注:碳酸钙含量和无侧限抗压强度均取 3 个平行样的平均值,S1 组灌注 3 轮只能局部加固砂柱,故取值为 0。

以碳酸钙含量为横坐标,无侧限抗压强度为纵坐标,各个试样碳酸钙含量与无侧限抗压强度之间的关系如图 5 所示。

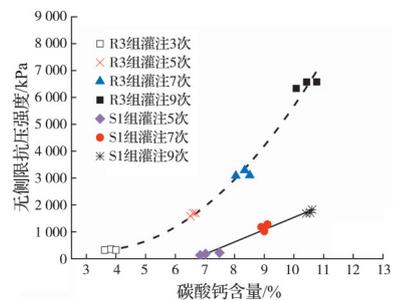


图 5 碳酸钙生成量及无侧限抗压强度关系图

Fig. 5 Relationship between calcium carbonate production and unconfined compressive strength

R3 组和 S1 组中无侧限抗压强度随着碳酸钙含量的增加而增长,但是胶结液中加入 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 R3 组无侧限抗压强度明显高于常规试验的 S1 组,且灌注 3 次胶结液后砂柱即可形成有强度的加固体,而本试验中 S1 组直到第 5 轮才形成有强度的胶结体。R3 组在处理 9 次后强度最高达到 6.5 MPa,而 S1 组在相同处理次数下最高强度仅为 1.8 MPa。相同碳酸钙含量下,R3 组的无侧限抗压强度是 S1 组的 3.2~12.7 倍。且胶结液中加入 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后,无侧限抗压强度随碳酸钙含量增加的变化规律也发生了变化,R3 组中无侧限抗压强度增长更快, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的掺入有效地提升了加固效果。

胶结液中加入 0.006 mol/L $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后,仅

需灌注 5 次,总计灌入 400 mL 胶结液即可达到 1.7 MPa,而常规试验中需灌注 9 次,总计灌注 720 mL 胶结液才能达到相应强度。且根据图 5 强度增长趋势可知,目标强度越高,常规处理方法需要灌注的次数比胶结液中加入 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的方法的灌注次数更多。

综上所述,添加适量的外加剂 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,不仅可快速加固形成胶结体,且在相同的碳酸钙含量情况下,可达到更高的无侧限抗压强度,对减少 MICP 灌注次数、缩短灌注周期、节省原料有显著作用及重要意义。

3.2 水溶液试验

A-S1、A-R1、A-R2、A-R3、A-R4、A-R5 组将胶结液倒入菌液中后,很快产生碳酸钙沉淀。而 A-W1 组中未加钙离子,无法生成碳酸钙,因为 Al^{3+} 存在,生成了大量白色絮凝物质。选取不加任何物质的菌液, A-S1 组、A-R3 组、A-W1 组,其反应情况如图 6 所示。

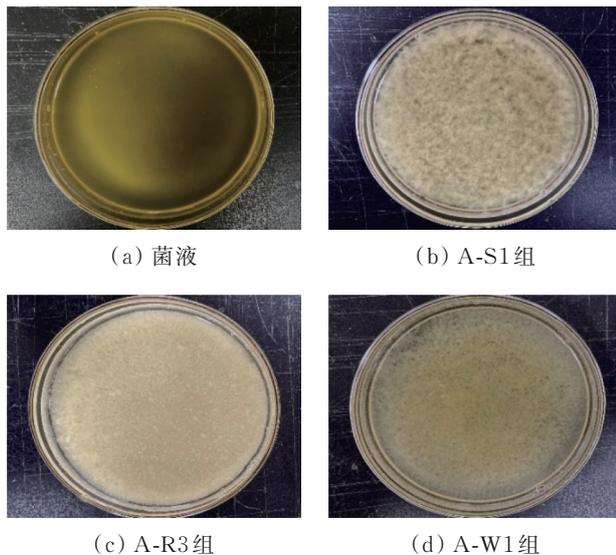


图 6 水溶液反应情况

Fig. 6 Reaction of aqueous solution

由于铝离子的高电荷和小离子半径,铝盐溶于水后极易水解生成多种单核配合物。细菌分解尿素后,会使反应体系 pH 值升高,当水溶液的 pH 值增大到一定程度后,即生成了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀^[29],即图 6(d)中生成的絮凝物。

3.2.1 pH 值

环境 pH 值对巴氏芽孢杆菌的生长繁殖有一定影响,但 pH 值为 6~9 时,pH 值对细菌的影响很小,而对脲酶活性的影响大于细菌^[30]。

测定水溶液试验中各组随时间变化的 pH 值,初始菌液的 pH 值均在 7.8 ± 0.2 范围内,将胶结液灌入菌液中后,pH 值有一个骤降,随后在短时间内

迅速上升,从胶结液全部灌入后的时刻开始计时,每隔 1 min 记录一次 pH 值。结果如图 7 所示。

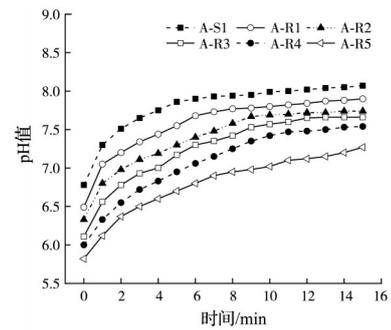


图 7 水溶液中 pH 值变化图

Fig. 7 pH change diagram in aqueous solution

铝离子在溶液体系中发生电离,导致 pH 值下降,随着 MICP 反应快速发生,体系中 pH 值迅速上升。溶液中 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 含量越高,pH 值越低,反应进行后,pH 值的上升速度也越慢。最后每组体系中 pH 值趋于一个稳定值附近,而随着 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的含量增加,最后的稳定值也越低。

在矿物沉积学方面,pH 值的变化会改变孔隙溶液中 NH_3 、 NH_4^+ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 的浓度,从而改变碳酸钙的生成速率和产量^[31-32]。砂柱试验中提到,当 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度过高时,不利于砂柱整体强度的提高,因为胶结液中加入 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 会不断降低砂柱内部 pH 值,多次灌注胶结液后,砂柱内部 pH 值整体呈下降趋势,所以当 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度过高时,砂柱加固效果反而会下降。

3.2.2 XRD 分析

图 8 为水溶液试验生成物烘干后 XRD 测试结果。

根据 XRD 图可知,胶结液为氯化钙和尿素的混合液时,水溶液试验中生成物碳酸钙为球霏石^[33]。当胶结液中存在 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时,体系中生成了方解石形态的碳酸钙,溶液体系中 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 促进了碳酸钙由球霏石向方解石转变。除了碳酸钙沉淀,R3 组中也检测出 Al_2O_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$,与 W1 组生成矿物一致。W1 组体系中未加入氯化钙,无法生成碳酸钙沉淀,烘干其絮凝物,在 XRD 中,其峰值部分与 Al_2O_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 峰值重合,由式(1)可知,是体系中生成物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 受热分解后部分生成了 Al_2O_3 。



3.3 微观分析

分别对水溶液试验中的生成物和砂柱试验成块颗粒进行 SEM 试验,结果如图 9、图 10 所示。

在水溶液 SEM 试验中, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的加入可以使得生成物碳酸钙颗粒更大,根据黄文艺^[34]的研究,氯化铝的添加对碳酸钙结晶形貌有影响,当氯化铝添加量较少时,晶核会长大碰撞凝并成较大的微

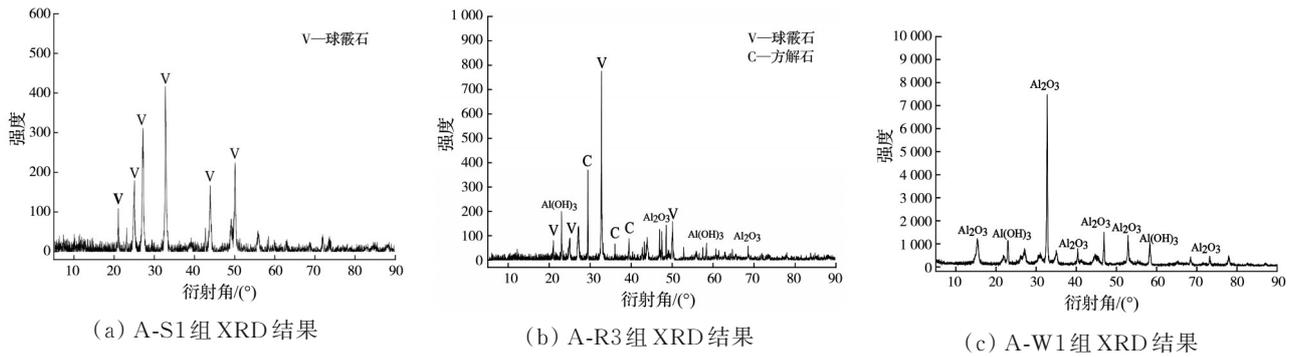


图 8 水溶液生成物 XRD 图

Fig. 8 XRD diagram of aqueous solution products

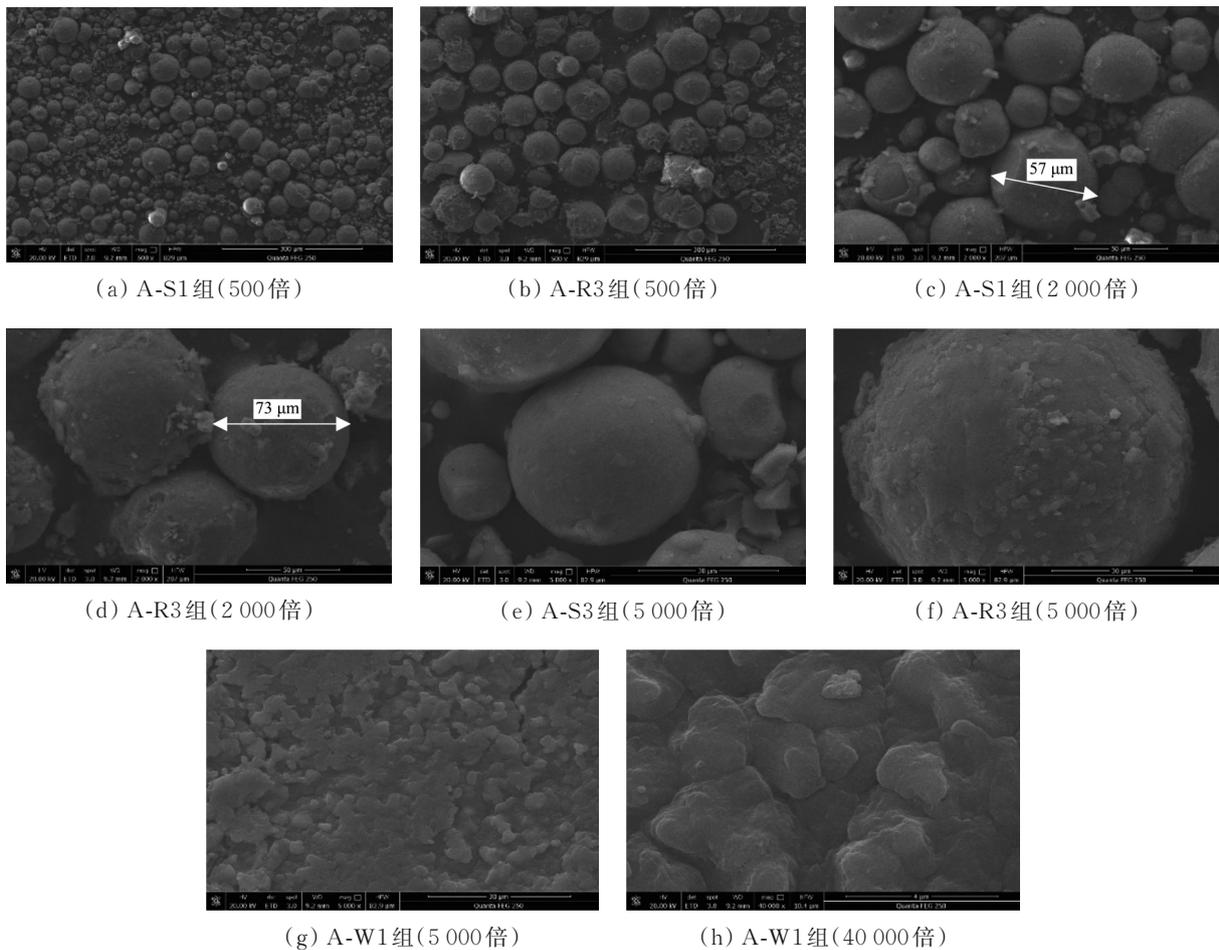


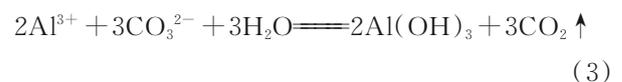
图 9 水溶液生成物 SEM 图

Fig. 9 SEM of aqueous solution products

粒,易发生团聚现象,形貌不可控,所以 A-R3 组中碳酸钙颗粒尺寸整体大于 A-S1 组。从图 9(e)、(f) 的对比可以清楚看出, A-R3 组表面明显有物质附着在碳酸钙颗粒表面,再将图 9(f)、(g) 对比可知,该物质就是 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 参与反应后的生成物 $\text{Al}(\text{OH})_3$,附着在碳酸钙颗粒表面。

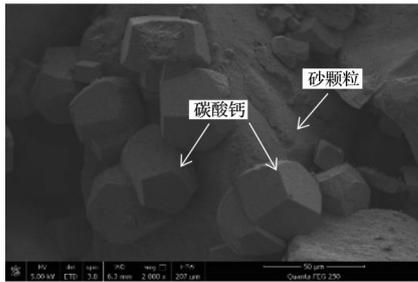
在生成碳酸钙的体系中引入 Al^{3+} 后, Al^{3+} 优先发生强烈的双水解反应(式(2)),生成氢氧化铝胶体,由于体系中存在大量电解质,胶体迅速凝胶,

失去流动性,该凝胶具有很强的吸附作用^[34-36]。

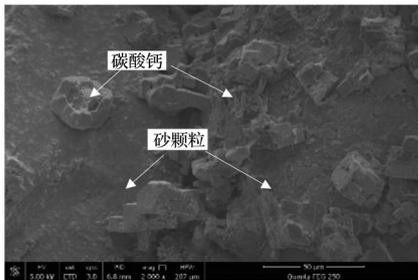


随着剧烈双水解过程的发生,可能形成了具有空间结构的氢氧化铝凝胶将 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 限制在局部维区内进行反应,本文中由于 Al^{3+} 用量很少,故出现氢氧化铝凝胶附着于碳酸钙颗粒表面的现象。

图 10 为砂柱内部 SEM 图。成亮等^[37]研究了菌液浓度与碳酸钙晶体样貌的关系,发现低浓度菌液



(a) A-S1组砂柱(2 000倍)



(b) A-R3组砂柱(2 000倍)

图 10 砂柱内部 SEM 图

Fig. 10 SEM inside sand column

培养条件下碳酸钙晶体易形成形貌较规整的菱形或立方体碳酸钙,而高浓度菌液条件下碳酸钙晶体则多为球形。因水溶液中细菌浓度大于砂柱中细菌浓度,所以,无论胶结液中加不加 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,砂柱中形成的碳酸钙颗粒都和水溶液中的有所不同,加 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 组的更加明显。由图 10(b)可知,A-R3组砂柱内部生成的碳酸钙形态极不规则,且出现堆叠的情况。

3.4 讨论

在 MICP 砂柱加固试验胶结液中掺入铝离子絮凝剂,大大提升了加固效果,对于实际工程的应用有重要意义。铝离子絮凝剂絮凝机理之一是通过形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 难溶物质而产生凝聚作用,在迅速沉淀的过程中,这些沉淀物中胶粒会被卷扫(或网捕)而发生共沉降^[38]。MICP 生成的碳酸钙本身也具有吸附作用^[39-40],最终沉淀物共同吸附在砂颗粒表面,不断吸附新生成的碳酸钙沉淀,最终导致砂柱内部碳酸钙形态不规则,出现堆叠现象。

通过砂柱试验中 W1 组可知,仅仅生成氢氧化铝胶体而不生成碳酸钙,无法在砂颗粒间生成有胶结。絮凝物沉淀吸附于砂颗粒表面,并能吸附孔隙中游离的碳酸钙沉淀,使得孔隙中起到填充作用的游离碳酸钙转化为具有胶结作用的“有效”碳酸钙,从而在碳酸钙含量略低的情况下反而显著提高了砂柱的无侧限抗压强度。

提出铝离子絮凝剂加入 MICP 胶结液加固砂土的方法,给出了初步的机理探究,但是絮凝剂絮凝过程复杂,不同絮凝剂的絮凝原理也不同,且 MICP

反应参数也影响着最终加固效果,该加固方法并不是最优方案,MICP 加絮凝剂的反应体系依然存在丰富且未经探索的研究。

4 结论

提出了在 MICP 试验胶结液中加入适量外加剂 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,以改进其加固效果,分别进行了 MICP 砂柱加固及水溶液试验,再通过 XRD、SEM 试验进行了微观分析、对比,得到如下结论:

1) 胶结液中加入铝离子絮凝剂后,使砂柱在灌注 3 轮胶结液的情况下就形成有强度的固结体,灌注 5 轮后,砂柱无侧限抗压强度可达 1.7 MPa,跟常规对照组对比,显著减少了 MICP 灌注次数,且在相同的碳酸钙含量条件下,砂柱无侧限抗压强度是常规对照组的 3.2~12.7 倍,铝离子絮凝剂的引入有效地提升了加固效果,对实际应用有重要意义。

2) XRD 和 SEM 试验结果表明,添加 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 使得微生物沉积的碳酸钙颗粒更大,且碳酸钙晶型由球霏石向方解石转变。

3) MICP 砂柱试验中, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应后生成的氢氧化铝胶体附着在砂颗粒和已生成碳酸钙表面,随着反应的进行,新生成的碳酸钙被不断吸附到含有氢氧化铝的砂颗粒和已生成碳酸钙表面,使得砂柱内部碳酸钙形态不规则且出现堆叠现象。当 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度增大时,体系中 pH 值降低,不利于 MICP 反应的进行。

参考文献

- [1] SCHNEIDER M, ROMER M, TSCHUDIN M, et al. Sustainable cement production—Present and future [J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(7): 642-650.
- [2] 刘汉龙,肖鹏,肖杨,等.微生物岩土技术及其应用研究新进展[J].*土木与环境工程学报(中英文)*, 2019, 41(1): 1-14.
LIU H L, XIAO P, XIAO Y, et al. State-of-the-art review of biogeotechnology and its engineering applications [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2019, 41(1): 1-14. (in Chinese)
- [3] 邵光辉,尤婷,赵志峰,等.微生物注浆固化粉土的微观结构与作用机理[J].*南京林业大学学报(自然科学版)*, 2017, 41(2): 129-135.
SHAO G H, YOU T, ZHAO Z F, et al. Microstructure and mechanism of microbial cementation silt treated by bio-grouting [J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition)*, 2017, 41(2): 129-135. (in Chinese)
- [4] 刘士雨,俞缙,曾伟龙,等.微生物诱导碳酸钙沉淀修复三合土裂缝效果研究[J].*岩石力学与工程学报*,

- 2020, 39(1): 191-204.
- LIU S Y, YU J, ZENG W L, et al. Repair effect of tania cracks with microbially induced carbonate precipitation [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2020, 39(1): 191-204. (in Chinese)
- [5] 肖鹏, 刘汉龙, 张宇, 等. 微生物温控加固钙质砂动强度特性研究[J]. 岩土工程学报, 2021, 43(3): 511-519.
- XIAO P, LIU H L, ZHANG Y, et al. Dynamic strength of temperature-controlled MICP-treated calcareous sand [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2021, 43(3): 511-519. (in Chinese)
- [6] CHU J, IVANOV V, STABNIKOV V, et al. Microbial method for construction of an aquaculture pond in sand [J]. Géotechnique, 2013, 63(10): 871-875.
- [7] 郑俊杰, 宋杨, 赖汉江, 等. 微生物固化纤维加筋砂土抗剪强度试验研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2019, 41(1): 15-21.
- ZHENG J J, SONG Y, LAI H J, et al. Experimental study on the shear behavior of fiber-reinforced bio-cemented sand [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2019, 41(1): 15-21. (in Chinese)
- [8] CUNNINGHAM A B, CLASS H, EBIGBO A, et al. Field-scale modeling of microbially induced calcite precipitation [J]. Computational Geosciences, 2019, 23(2): 399-414.
- [9] 李红昌, 查甫生, 康博, 等. 注浆次数对 MICP 固化尾矿砂效果影响研究[C]//2020 年工业建筑学术交流会议论文集(中册). 北京, 2020: 217-221.
- LI H C, ZHA F S, KANG B, et al. Study on the influence of grouting times on the effect of MICP solidified tailings [C]// 2020 Industrial Architecture Academic Exchange Conference.Beijing, 2020: 217-221. (in Chinese)
- [10] CHENG L, SHAHIN M A, CHU J. Soil bio-cementation using a new one-phase low-pH injection method [J]. Acta Geotechnica, 2019, 14(3): 615-626.
- [11] CUI M J, LAI H J, HOANG T, et al. Modified one-phase-low-pH method for bacteria or enzyme-induced carbonate precipitation for soil improvement [J]. Acta Geotechnica, 2022, 17(7): 2931-2941.
- [12] 杨恒, 陈筠, 白文胜, 等. 活性炭固定微生物固化贵阳红黏土力学特性[J]. 中国岩溶, 2019, 38(4): 619-626.
- YANG H, CHEN J, BAI W S, et al. Mechanical properties of microorganism solidified red clay immobilized by activated carbon in Guiyang [J]. Carsologica Sinica, 2019, 38(4): 619-626. (in Chinese)
- [13] 谢约翰, 唐朝生, 尹黎阳, 等. 纤维加筋微生物固化砂土的力学特性[J]. 岩土工程学报, 2019, 41(4): 675-682.
- XIE Y H, TANG C S, YIN L Y, et al. Mechanical behavior of microbial-induced calcite precipitation(MICP)-treated soil with fiber reinforcement [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2019, 41(4): 675-682. (in Chinese)
- [14] CHOI S G, WANG K, CHU J. Properties of bio-cemented, fiber reinforced sand [J]. Construction and Building Materials, 2016, 120: 623-629.
- [15] 宋平, 方祥位, 李洋洋. 纤维掺量对珊瑚砂微生物固体力学性能的影响[J]. 兵器装备工程学报, 2017, 38(10): 156-160.
- SONG P, FANG X W, LI Y Y. Influence of fiber proportion on mechanical properties of bio-cemented coral sand columns [J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2017, 38(10): 156-160. (in Chinese)
- [16] 贺越, 赵圣国, 张晓音, 等. 细菌脲酶蛋白结构与催化机制[J]. 生物技术通报, 2020, 36(12): 208-215.
- HE Y, ZHAO S G, ZHANG X Y, et al. Structure and catalytic mechanism of bacterial urease protein [J]. Biotechnology Bulletin, 2020, 36(12): 208-215. (in Chinese)
- [17] 裴迪, 刘志明, 胡碧茹, 等. 巴氏芽孢杆菌矿化作用机理及应用研究进展[J]. 生物化学与生物物理进展, 2020, 47(6): 467-482.
- PEI D, LIU Z M, HU B R, et al. Progress on mineralization mechanism and application research of *Sporosarcina pasteurii* [J]. Progress in Biochemistry and Biophysics, 2020, 47(6): 467-482. (in Chinese)
- [18] 李驰, 史冠宇, 武慧敏, 等. 基于脲酶诱导碳酸钙沉积的微生物矿化技术在分散性土改良中应用的试验研究[J]. 岩土力学, 2021, 42(2): 333-342.
- LI C, SHI G Y, WU H M, et al. Experimental study on bio-mineralization for dispersed soil improvement based on enzyme induced calcite precipitate technology [J]. Rock and Soil Mechanics, 2021, 42(2): 333-342. (in Chinese)
- [19] RAMACHANDRAN S K, RAMAKRISHNAN V, BANG S S. Remediation of concrete using microorganisms[J]. ACI Materials Journal, 2001, 98(1): 3-9.
- [20] WHIFFIN V S. Microbial CaCO_3 precipitation for the production of biocement [D]. Perth: Murdoch University, 2004.
- [21] TAKAARA T, SANO D, MASAGO Y, et al. Surface-retained organic matter of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride in drinking water treatment [J]. Water Research, 2010, 44(13): 3781-3786.
- [22] 孙连伟, 韩雪, 王磊, 等. 氯化铝处理含磷废水研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(Sup2): 335-338.
- SUN L W, HAN X, WANG L, et al. Research of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ removal from phosphorus wastewater [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(Sup2): 335-338. (in Chinese)
- [23] GAO B Y, CHU Y B, YUE Q Y, et al. Characterization and coagulation of a polyaluminum chloride (PAC) coagulant with high Al_{13} content [J]. Journal of Environmental Management, 2005, 76(2): 143-147.
- [24] 尚卫东, 刘毅锋, 张娟, 等. 微波辐射下 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催

- 化合成 β -烯胺酮[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2011, 41(2): 253-257.
- SHANG W D, LIU Y F, ZHANG J, et al. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ catalyzed synthesis of β -enaminones under microwave radiation [J]. Journal of Northwest University (Natural Science Edition), 2011, 41(2): 253-257. (in Chinese)
- [25] ISHIZAKA T, KOBAYASHI Y, KUROKAWA Y. Alumina coating on quartz glass and nickel substrates using aqueous Sol derived from $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [J]. Journal of Materials Science, 2003, 38: 1239-1242.
- [26] MORTENSEN B M, HABER M J, DEJONG J T, et al. Effects of environmental factors on microbial induced calcium carbonate precipitation [J]. Journal of Applied Microbiology, 2011, 111(2): 338-349.
- [27] QABANY A A L, SOGA K, SANTAMARINA C. Factors affecting efficiency of microbially induced calcite precipitation [J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2012, 138(8): 992-1001.
- [28] Standard test method for unconfined compressive strength of cohesive soil: ASTM D2166 [S]. ASTM International, West Conshohocken, 2013.
- [29] 谢跃生. 铝盐水解、聚合行为分析[J]. 广西师院学报(自然科学版), 1994, 11(1): 32-37, 42.
- XIE Y S. The process analysis of the hydrolysis and polymerization of aluminum salts [J]. Journal of Guangxi Teachers Education University (Natural Science Edition), 1994, 11(1): 32-37, 42. (in Chinese)
- [30] 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 Q. Experimental study on soil improvement using microbial induced calcite precipitation (MICP) [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2014. (in Chinese)
- [31] HAMMES F, VERSTRAETE W. Key roles of pH and calcium metabolism in microbial carbonate precipitation [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2002, 1(1): 3-7.
- [32] 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 L Y, TANG C S, XIE Y H, 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. (in Chinese)
- [33] 段宇, 徐国宾, 杨德锋, 等. MICP矿化产物中钙离子利用率的影响因素及微观物相分析[J]. 化工进展, 2019, 38(5): 2306-2313.
- DUAN Y, XU G B, YANG D F, et al. Influencing factors of calcium ion utilization in MICP mineralized products and analysis of microscopic image [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(5): 2306-2313. (in Chinese)
- [34] 黄文艺, 马蓝宇, 程昊, 等. 氯化铝对碳酸钙结晶形貌的影响[J]. 无机盐工业, 2018, 50(1): 20-23.
- HUANG W Y, MA L Y, CHENG H, et al. Effect of aluminum chloride on crystal morphology of calcium carbonate [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(1): 20-23. (in Chinese)
- [35] KAWASAKI N, OGATA F, TOMINAGA H. Selective adsorption behavior of phosphate onto aluminum hydroxide gel [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1/2/3): 574-579.
- [36] 张琪, 王清良, 李乾, 等. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体的制备及其对轴的吸附机理[J]. 化工学报, 2014, 65(4): 1279-1286.
- ZHANG Q, WANG Q L, LI Q, et al. Preparation of aluminum hydroxide colloid and its adsorption mechanism for uranium [J]. CIESC Journal, 2014, 65(4): 1279-1286. (in Chinese)
- [37] 成亮, 钱春香, 王瑞兴, 等. 碳酸岩矿化菌诱导碳酸钙晶体形成机理研究[J]. 化学学报, 2007, 65(19): 2133-2138.
- CHENG L, QIAN C X, WANG R X, et al. Study on the mechanism of calcium carbonate formation induced by carbonate-mineralization microbe [J]. Acta Chimica Sinica, 2007, 65(19): 2133-2138. (in Chinese)
- [38] 徐晓军. 化学絮凝剂作用原理[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- XU X J. Principle of action of chemical flocculant [M]. Beijing: Science Press, 2005. (in Chinese)
- [39] ACHAL V, PAN X L, FU Q L, et al. Biomineralization based remediation of As(III) contaminated soil by *Sporosarcina ginsengisoli* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 201/202: 178-184.
- [40] 许朝阳, 杨贺, 黄建璋, 等. 生物修复 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 污染土的稳定性[J]. 工业建筑, 2018, 48(7): 33-37.
- XU Z Y, YANG H, HUANG J Z, et al. Stability of bioremediated soil contaminated by Cu^{2+} or Pb^{2+} [J]. Industrial Construction, 2018, 48(7): 33-37. (in Chinese)