

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2020.03.006

不同细菌注浆方法对 MICP 一相注工艺的影响

张继生^{1,2}, 刘伟^{1,2}, 管大为^{1,2}, 周应征², 成亮³, 郑金海^{1,2}

(1. 河海大学海岸灾害及防护教育部重点实验室, 江苏南京 210098;

2. 河海大学港口海岸与近海工程学院, 江苏南京 210098; 3. 江苏大学环境与安全工程学院, 江苏镇江 212013)

摘要: 为了提高细菌和胶结液的利用率, 并得到更好的土体固化效果, 基于低 pH 一相注工艺, 分析探讨低浓度细菌分次注入和高浓度细菌一次注入这 2 种不同的细菌注浆方法对微生物诱导 CaCO₃ 沉积 (MICP) 技术固化效率的影响。通过水溶液、砂层过滤及砂柱固化试验, 从 CaCO₃ 生成量、注浆窗口期和固化强度及均匀性 3 个方面综合评价了 2 种注浆方法的优劣。结果表明: 在细菌总量一定的情况下, 低浓度的细菌 (OD 为 0.45, 活性为 3 U/mL) 分次注入比高浓度细菌 (OD 为 3.6, 活性为 24 U/mL) 一次注入所生成的 CaCO₃ 总量更多, 前者约为后者的 3 倍; 一相浆液的 pH 降至 4 时, 低浓度细菌不易絮凝, 能够提供更长的注浆窗口期; 低浓度细菌分次注入所形成的固化砂柱其 CaCO₃ 分布更为均匀, 且强度更高, 当 CaCO₃ 含量都为 13% ± 1% 时, 其无侧限抗压强度约为高浓度细菌一次注入时的 2.5 倍。

关键词: 微生物诱导 CaCO₃ 沉积; 细菌注浆方法; 低 pH 一相注; 细菌浓度

中图分类号: TU41

文献标志码: A

文章编号: 1000-1980(2020)03-0222-09

Influence of different bacterial grouting strategies on MICP one-phase injection method

ZHANG Jisheng^{1,2}, LIU Wei^{1,2}, GUAN Dawei^{1,2}, ZHOU Yingzheng², CHENG Liang³, ZHENG Jinhai^{1,2}

(1. Ministry of Education Key Laboratory of Coastal Disaster and Defence, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. College of Harbor, Coastal and Offshore Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;

3. School of Environment and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: In order to improve the availability of bacteria and cementation solution for better solidification effect, the low-pH one-phase method was used to analyze and discuss the effects of two different bacterial grouting strategies, i. e., multiple injection of low concentration bacteria and single injection of high concentration bacteria, on the solidification efficiency of microbially induced calcite precipitation (MICP) technology. Liquid solution, sand layer filtration and sand column bio-cementation experiment were carried out, and thereafter, three aspects including the calcium carbonate production, the grouting waiting period and the bio-cementation effect were evaluated. The result shows that with the same amount of bacteria used, the calcium carbonate produced by multiple injection of low concentration bacteria (OD=0.45, activity=3 U/mL) is 3 times more than that produced by the single injection of high concentration bacteria method (OD=3.6, activity=24 U/mL). When the pH of the all-in-one solution decreases to 4, the low concentration bacteria are not easy to flocculate and can provide a longer grouting period. This also results in a more uniform calcium carbonate distribution. It is found that when the

基金项目: 国家自然科学基金重点国际合作研究项目(51920105013)

作者简介: 张继生(1979—),男,教授,博士,主要从事近海可再生资源等研究。E-mail:jszhang@hhu.edu.cn

通信作者: 成亮,研究员。E-mail:clcheng@ujs.edu.cn

引用本文: 张继生,刘伟,管大为,等. 不同细菌注浆方法对 MICP 一相注工艺的影响[J]. 河海大学学报(自然科学版),2020,48(3):222-230.
ZHANG Jisheng, LIU Wei, GUAN Dawei, et al. Influence of different bacterial grouting strategies on MICP one-phase injection method [J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2020, 48(3): 222-230.

calcium carbonate content is about $13\% \pm 1\%$, the unconfined compressive strength of bio-cementation sand column is about 2.5 times greater than that treated with single injection of high concentration bacteria.

Key words: microbially induced calcite precipitation; bacterial grouting strategies; low-pH one-phase injection method; bacteria concentration

微生物诱导碳酸钙 CaCO_3 沉积技术 (microbially induced calcite precipitation, MICP) 的应用领域十分广泛,如污水处理、沙漠扬尘整治及混凝土裂缝修复等^[1-3],此外,它也常用于软弱地基的强度及稳定性改善。相比于传统的土体强度加固方法(如真空预压、电渗固结、化学注浆等),MICP 技术具有绿色环保以及对土体扰动小等优点^[4]。MICP 反应主要包括细菌反硝化^[5]、硫酸盐还原^[6]以及微生物酶解^[7]这3类,相比于前两者,后者由于微生物(以脲酶菌为例)培养成本低、耐受性强以及反应物质具有高溶解性而广受研究者的青睐。微生物酶解指的是土壤中的一些产脲酶菌在新陈代谢过程中,产生的脲酶水解尿素生成 CO_3^{2-} ,并与环境中的 Ca^{2+} 结合不断生成 CaCO_3 沉淀的过程^[8]。由微生物诱导所生成的 CaCO_3 能够在土体孔隙中起到堵塞和连接的作用^[9],并将松散的土颗粒胶结为一个整体,进而改善其力学性能,如刚度、强度及渗透性等^[10]。

如何保证固化土体强度的均匀性是 MICP 技术目前所面临的一大难题。在早期,Stocks-Fischer 等^[11]采用一相注方法,直接向土体内注入细菌和胶结液的混合液,但由于细菌絮凝以及 CaCO_3 迅速沉积的原因,注浆口极易堵塞,最终导致注浆失败。随后,Whiffin 等^[10]提出一种两相注的方法,即先注入细菌,静置一段时间后再注入胶结液,该方法能够一定程度上避免注浆口堵塞的问题,获得较为完好的固化砂体。在此基础上,Harkes 等^[12]提出一种改进的两相注浆方法,该方法先向土体中注入细菌,随后注入低浓度的 Ca^{2+} 作为固定液,最后再注入胶结液。此方法通过 Ca^{2+} 的絮凝作用,较大程度上将细菌固定在砂颗粒孔隙中,以减少细菌被胶结液的冲出量,最终得到的试样 CaCO_3 分布更加均匀。但是,在两相注工艺中,由于胶结液在细菌注射后注入,细菌会不可避免地被胶结液带出,导致无法准确控制固化区域内的细菌量。此外,胶结液对注入细菌的冲挤作用易使细菌在土体内部分布不均,从而影响 CaCO_3 的均匀沉积。针对以上问题,Cheng 等^[13]提出了一种低 pH 一相注方法。在注浆之前,通过降低一相浆液(细菌、胶结液的混合液)的 pH,抑制前期细菌的絮凝以及 CaCO_3 的生成,进而将一相浆液顺利注入土体内。此方法不但能够避免注浆口堵塞,还能使浆液在土颗粒孔隙间均匀扩散,形成强度均匀的固化土体。

除注浆工艺外,细菌浓度同样会对 MICP 固化效果产生重要影响。有研究表明,微生物浓度不但会在很大程度上影响到周围微环境中 H^+ 、 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 等离子的过饱和程度,同时还决定着 CaCO_3 晶体成核速率与生长速率之间的相对大小^[14-16]。因此,在不同细菌浓度影响下,MICP 反应最终生成的 CaCO_3 量及其晶体形貌差别很大,这种差异将直接影响到 CaCO_3 的生成率及固化土体的力学性能。赵茜^[17]将不同浓度的巴氏芽孢杆菌(OD 分别为 0.4 和 0.7)在试管中诱导 CaCO_3 沉积,反应 9 d 后,发现当细菌浓度增加时, CaCO_3 的生成率由 66% 增至 87%,这说明增大细菌浓度(数量)一定程度上能够提高 CaCO_3 的产量。Okwadha 等^[18]采用细胞数为 10^6 、 10^7 和 10^8 CFU/mL 的巴氏芽孢杆菌稀释液诱导 CaCO_3 沉积,发现在尿素浓度达到一定水平后, CaCO_3 生成量以及尿素水解率和细菌浓度成正相关。在采用 MICP 技术处理土体时,细菌浓度同样会对固化土体的力学性能产生影响。Soon 等^[19]采用巨大芽孢杆菌处理残积土时发现,提高细菌浓度能够诱导生成更多的 CaCO_3 ,进而改善土体的强度和抗渗性。Zhao 等^[20]研究了 5 种不同浓度的巴氏芽孢杆菌(OD 在 0.3 ~ 1.5 之间)对石英砂的胶结效果,结果表明,MICP 反应速率、 CaCO_3 生成量以及固化砂样无侧限抗压强度随着细菌浓度的升高而提高。Chou 等^[21]采用浓度分别为 10^3 CFU/mL 和 10^7 CFU/mL 的巴氏芽孢杆菌处理松散的砂颗粒,并对固化砂样进行直剪试验。结果表明,微生物处理过后的砂样力学性能有显著的提高,且相比于低浓度细菌,高浓度的细菌处理后的砂样抗剪强度更高,体积应变更小。

以上研究表明:增大细菌浓度一定程度上能够诱导生成更多的 CaCO_3 ,进而提高土体的力学性能。但上述试验中,细菌浓度增大本质上增加了细菌总量。在以往的文献中,细菌总量一定时,低浓度细菌和高浓度细菌对 MICP 诱导 CaCO_3 沉积的效率以及对固化土体力学特性的影响还未见报道。

针对以上问题,本文研究了细菌总量一定的情况下,分次注入低浓度细菌和一次性注入高浓度细菌这 2 种注浆方法对一相注工艺的影响。主要开展了水溶液试验及砂柱固化试验,对比并分析了一相注工艺中

不同细菌注浆方法生成的 CaCO_3 总量、细菌脲酶活性变化及砂柱最终的固化效果。为精确控制注浆过程中细菌的用量,笔者采用 Cheng 等^[13]的低 pH 一相注工艺,并在注浆之前进行砂层过滤试验,确定注浆窗口期,以保证注浆试验的顺利进行。

1 试验材料

1.1 砂

试验采用普通石英砂(SiO_2 质量分数为 99.7%),其土粒相对密度 $G_s=2.65$ 。利用去离子水将其洗净,并在 80°C 的恒温鼓风箱中完全烘干,之后进行颗粒筛分试验,得到如图 1 所示的颗粒级配曲线。该砂中值粒径 $D_{50}=0.31\text{ mm}$, $D_{90}=0.35\text{ mm}$,不均匀系数 $C_u=1.35$,属于级配不良的均匀砂。

1.2 菌液及胶结液

本试验采用的细菌为巴氏芽孢杆菌(*Sporosacina pasteurii* DSM 33),微生物培养在无菌好氧性培养基中(将 200 mL 培养基置于 1 L 烧瓶中,以 170 r/min 的速度在 28°C 的条件下进行恒温振荡),其中包括 20 g/L 的酵母粉、15 g/L 的 NH_4Cl 以及 0.1 mol/mL NiCl_2 ,并采用 10 mol/L 的 NaOH 调节 pH 为 9.25。

采用分光光度计测量菌液在 600 nm 波长条件下的 OD 值,以此表征细菌浓度。细菌活性采用细菌水解尿素过程中 NH_4^+ 浓度的变化速率来测定^[22]。

本研究中,培养好的细菌浓度 OD 为 3.6 ± 0.2 ,活性为 $(24\pm 2)\text{ U/mL}$ (1 U/mL 指的是每毫升细菌中所含的脲酶每分钟能水解 $1\ \mu\text{mol}$ 的尿素)。将细菌采用去离子水稀释,得到 4 组不同浓度的菌液,浓度 OD 由高到低分别为 3.6、1.8、0.9、0.45,对应的细菌活性分别为 24 U/mL、12 U/mL、6 U/mL、3 U/mL。为方便对比分析,本文中浓度 OD 为 3.6 的细菌定义为高浓度细菌,而浓度 OD 为 0.45 的细菌定义为低浓度细菌。

采用的胶结液(cementation solution, CS)为等浓度的氯化钙(CaCl_2)/尿素(urea)混合液。试验过程中控制注浆液中胶结液的浓度为 1 mol/L。

1.3 低 pH 一相浆液

低 pH 一相浆液(以下简称一相浆液)的配制方法与 Cheng 等^[13]的方法相同,具体配制过程如下:(a)用 2 mol/L 的盐酸将菌液 pH 调至 5.0 左右;(b)向该 pH 为 5.0 的菌液中加入等体积的 CS(2 mol/L);(c)用 2 mol/L 的盐酸将混合液的 pH 进一步降低至 4.0 左右。配制 4 种不同细菌浓度的一系列一相浆液,最终的 pH 约为 4,CS 浓度为 1 mol/L,细菌浓度 OD 分别为 0.225、0.45、0.9、1.8,相应的活性分别为 1.5 U/mL、3 U/mL、6 U/mL、12 U/mL。值得注意的是,此处的细菌浓度(活性)特指细菌和 CS 混合后一相浆液中的细菌浓度(活性),由于细菌和 CS 等体积混合,故一相浆液中细菌浓度(活性)为混合前细菌本身浓度(活性)的一半。除非特殊指出,本文中所提及的细菌浓度(活性)均指的是未和 CS 混合前细菌本身的浓度(活性)。

1.4 砂柱试样制备

制备 2 种砂样,分别用于微生物过滤试验和砂柱固化试验,模具采用内径为 29 mm 的 50 mL 聚丙烯针管,并采用饱和夯砂法^[23]将砂进行分层夯实,控制干密度为 1.60 g/cm^3 。在针管底部放置一层滤网,垫一层厚度为 5 mm 的粗砂($D_{50}=0.8\text{ mm}$)作为反滤层。对于每一层待夯砂样,先加入 1.1 倍孔隙体积的去离子水,再加入相应质量的细砂(通过干密度 1.60 g/cm^3 计算),轻轻振荡夯实,直到夯实到计算高度,此时水面高度略高于砂面高度,说明砂样内部孔隙趋于完全饱和。

用于微生物过滤试验的砂样分 2 层夯实,总高度为 30 mm;固化试验的砂样分 5 层夯实,总高度为 80 mm(包含底层 5 mm 的粗砂)。砂样顶部采用针管推压器压实并固定,针管的底部注射口通过橡胶管与蠕动泵相连。注浆装置见图 2。

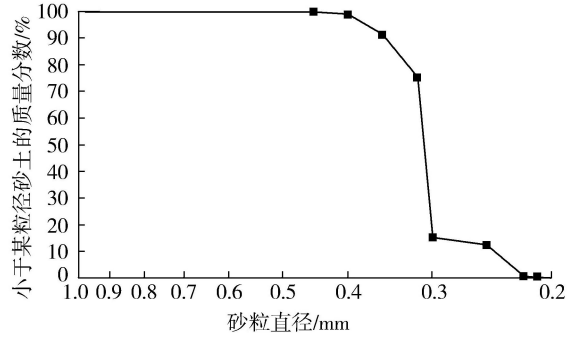


图 1 颗粒级配曲线

Fig. 1 Distribution curve of sand particle size

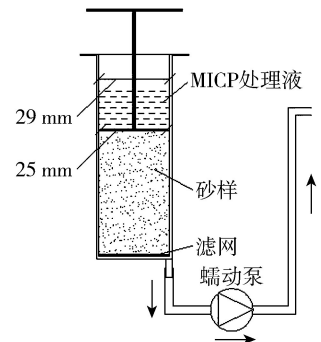


图 2 注浆装置示意图

Fig. 2 Grouting device in experiment

2 试验方法

2.1 水溶液试验

试验测试了相同细菌总量条件下,不同细菌注浆方法所能诱导生成的最大 CaCO_3 量以及各浓度细菌反应过程中脲酶活性的变化。向含有 40 mL 不同浓度菌液 (OD 分别为 0.45、0.9、1.8、3.6, 组次为 S1 ~ S4 组) 的烧杯中加入等体积 2 mol/L 的 CS,并置于磁力搅拌器上搅拌。待反应 24 h 后,离心得到含细菌体的 CaCO_3 泥,重新加入 80 mL 1 mol/L 的 CS 让其继续反应。重复以上过程,直到细菌完全失活为止。每次加入新的 CS 溶液后,测量前 60 min 体系内的 NH_4^+ 浓度的变化,以此表征脲酶活性,对于低浓度细菌 (OD 为 0.45),在反应中期多测量一组数据以增加数据量。为保证细菌总量相同,S1 ~ S4 组共加入 8 批次,4 批次,2 批次和 1 批次相应浓度的细菌。以上过程中,CS 转化率通过反应结束后溶液中 NH_4^+ 浓度来计算。以上 NH_4^+ 浓度的测定依据标准 HJ 535—2009《水质氨氮的测定纳氏试剂分光光度法》,样液取烧杯静置 1 min 后,液面以下 2 ~ 4 mm 位置处的上清液。

2.2 一相浆液微生物过滤试验

采用一相注方法进行 MICP 处理时,细菌能否顺利通过砂体内部的孔隙通道,很大程度上决定着固化土体强度的均匀性。因此,在注浆之前对含有不同浓度细菌的一相浆液进行了微生物过滤试验,以确定注浆窗口期。将已配制好的 4 组不同细菌浓度 (特指一相浆液中的细菌浓度,其 OD 在 0.225 ~ 1.8 之间,定义为 M1 ~ M4 组) 的一相浆液 (1.5 倍砂层孔隙体积) 分别静置 0 min、2 min、4 min、6 min、8 min 后,采用蠕动泵以 20 mL/min 的速率将其从上往下注入 30 mm 厚的砂层中。收集流出液,立即测量其 OD 值,以此表征含有不同细菌浓度的一相浆液静置不同时间后微生物通过砂层的能力。

2.3 低 pH 一相注固化砂柱试验

为研究细菌注浆方法在一相注工艺中对微生物加固砂柱效果的影响,试验基于低 pH 一相注工艺,在细菌总量一定的情况下,采用 2 种不同的细菌注入方式对砂样进行了 MICP 加固处理。如表 1 所示 (砂柱孔隙体积为 22 mL),2 种不同注菌方式分别指分批次注入低浓度细菌和 CS (A 组) 和首次注入高浓度细菌和 CS,随后只注入 CS (B ~ D 组)。本试验设置一组平行样以减少偶然误差,砂样处理次数最高为 8 次,8 次处理后,消耗的细菌和 CS 量保持一致。

表 1 注浆方案

Table 1 Grouting methods

注浆次数	细菌分次注入		细菌每轮首次全注入	
	A 组	B 组	C 组	D 组
第 1 次	一相浆液 A	一相浆液 B	一相浆液 C	一相浆液 D
第 2 次	一相浆液 A	22 mL CS (1 mol/L)	22 mL CS (1 mol/L)	22 mL CS (1 mol/L)
第 3 次	一相浆液 A	一相浆液 B	22 mL CS (1 mol/L)	22 mL CS (1 mol/L)
第 4 次	一相浆液 A	22 mL CS (1 mol/L)	22 mL CS (1 mol/L)	22 mL CS (1 mol/L)
第 5 次	一相浆液 A	一相浆液 B	一相浆液 C	22 mL CS (1 mol/L)
第 6 次	一相浆液 A	22 mL CS (1 mol/L)	22 mL CS (1 mol/L)	22 mL CS (1 mol/L)
第 7 次	一相浆液 A	一相浆液 B	22 mL CS (1 mol/L)	22 mL CS (1 mol/L)
第 8 次	一相浆液 A	22 mL CS (1 mol/L)	22 mL CS (1 mol/L)	22 mL CS (1 mol/L)

注:一相浆液 A:22 mL 细菌和 CS 混合液,其中细菌浓度 OD 为 0.225,CS 浓度为 1 mol/L;一相浆液 B:22 mL 细菌和 CS 混合液,其中细菌浓度 OD 为 0.45,CS 浓度为 1 mol/L;一相浆液 C:22 mL 细菌和 CS 混合液,其中细菌浓度 OD 为 0.9,CS 浓度为 1 mol/L;一相浆液 D:22 mL 细菌和 CS 混合液,其中细菌浓度 OD 为 1.8,CS 浓度为 1 mol/L。以上细菌浓度特指一相浆液中的细菌浓度。

试验过程中,采用蠕动泵将 MICP 处理液 (一相浆液或 1 mol/L 的 CS) 从上而下注入砂样中,并控制注浆速率为 20 mL/min。注浆完成 24 h 后开始下一轮的注浆,待到最后一次注浆结束,等待 24 h 并拆模。以上整个过程控制室温为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

3 试验测试

3.1 无侧限抗压强度

将拆模得到的固化砂柱采用去离子水冲洗 10 min,并静置 20 min,随后放入 60°C 的恒温鼓风烘箱内烘干

至质量不变为止。对砂柱上下两端进行磨平,制成长径比为2:1的样品。依据GB/T 50123—1999《土工试验方法标准》对砂样进行无侧限抗压强度(unconfined compression strength, UCS)测试,控制加载速率为1 mm/min,并取峰值应力为该试样的无侧限抗压强度值。

3.2 CaCO₃含量

CaCO₃含量的测试采用酸洗法,将压碎后的试块分为上、中、下3个部分,分别测量其CaCO₃含量,并由此计算整体的CaCO₃含量。用4 mol/L的盐酸溶解样品,至无气泡产生为止。酸洗前后砂样质量差即为经微生物诱导生成的CaCO₃质量,试样CaCO₃含量为CaCO₃质量与酸洗前试样质量的比值,即

$$W_{\text{CaCO}_3} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \quad (1)$$

式中: W_{CaCO_3} ——CaCO₃含量; M_1 ——试样酸洗前的质量; M_2 ——试样酸洗后的质量。

4 结果与讨论

4.1 水溶液试验

一般而言,CS转化效率越高,意味着土体内部孔隙被CaCO₃填充得更充分,土体最终表现出的力学性能(强度、抗渗性等)也将更优越^[24]。图3统计了不同浓度的细菌在失活前转化CS的效率。对于S1组,低浓度细菌(OD为0.45,活性为3 U/mL)能消耗2.23批次1 mol/L的CS(1 mol/L是指MICP处理液中CS的浓度)。当细菌浓度增大至其2倍、4倍和8倍时,分别能消耗4.17、6.07和6.2批次1 mol/L的CS,这说明细菌浓度的提高能够诱导生成更多的CaCO₃,这与赵茜^[17]和Okwadha等^[18]的结论相吻合。试验中还发现S1组第二次加入细菌后,能消耗2.32批次CS,与首批次细菌消耗的CS总量基本相同,这意味着溶液中前一批次细菌产生的CaCO₃对后一批次细菌的成矿能力影响不大。当细菌总量相同时,不同细菌注入方法产生的CaCO₃总量S1组>S2组>S3组>S4组(图4),其中S1组CaCO₃生成量约为S4组的2.9倍。这说明相比于高浓度细菌(OD为3.6,活性为24 U/mL)一次注入的方法,低浓度细菌(OD为0.45,活性为3 U/mL)分次注入时,单个细菌体的成矿能力更强,能诱导生成更多的CaCO₃。

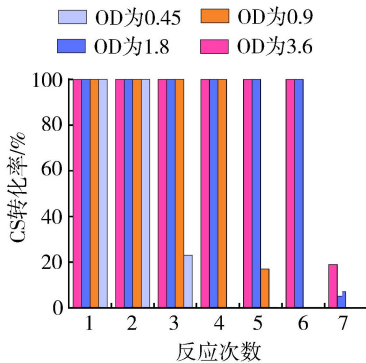


图3 不同浓度细菌转化CS的能力
Fig.3 Conversion efficiency of CS by different concentration of bacterial

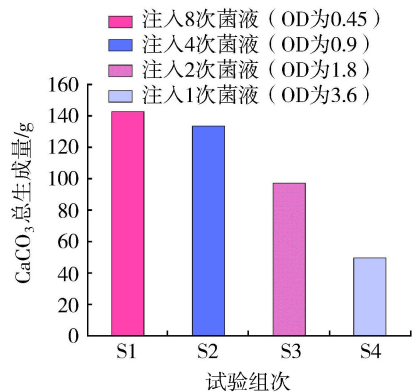


图4 不同细菌注浆方法CaCO₃总生成量
Fig.4 Total CaCO₃ productions by different bacterial grouting methods

图5给出了不同浓度细菌反应过程中脲酶活性与CaCO₃沉积量的关系。从图5可以看出,在矿化反应初期,水溶液中细菌的脲酶活性与细菌浓度呈正相关。由于脲酶活性反映着溶液中的尿素的水解速率,故细菌浓度越高,溶液中MICP反应速率越快,这与Okwadha等^[18]得到的结论一致。试验结果进一步显示:反应初期的CaCO₃沉积对细菌活性影响不大,但是在反应中后期,当沉积的CaCO₃达到某一定量时,随着CaCO₃的生成,反应速率呈线性下降的趋势。值得关注的是,溶液中细菌浓度越高,该阶段反应速率下降得越快,这意味着细菌脲酶活性损失得更多,其成矿能力在迅速减弱。这也是图4中采用高浓度细菌注入1次时CaCO₃总生成量较低浓度细菌分次注入时少的原因。

对于研究中产脲酶菌所表现的活性变化规律,其主要原因是:在矿化反应初期,生成的CaCO₃附着在细菌表面,但细菌未被完全包裹,营养物质的输送基本不受影响,故脲酶活性变化不大。后期随着CaCO₃沉积

量的增加,细菌因被 CaCO_3 完全包裹而死亡,最终失去活性^[25]。有研究表明,相比于低浓度细菌,高浓度的细菌易集聚或絮凝形成更大尺寸的 CaCO_3 晶体簇^[26]。当团簇的细菌被 CaCO_3 完全包裹失活时,其损失的细菌量更大,这将导致反应体系内脲酶活性下降得更快。因此,在相同细菌量的条件下,相比于分次注入低浓度细菌,一次性注入高浓度细菌会导致生成的 CaCO_3 总量减小。值得注意的是,试验中高浓度细菌(OD 为 3.6,活性为 24 U/mL)在前期反应速率出现了一个骤减(图 5 中圈出点)再回升的过程,这可能是由于微生物浓度过高,在反应过程中细菌短暂集聚(此时被包裹的细菌不提供活性)后又分散引起的,这需要后期更为微观的检测才能确定。

4.2 一相浆液微生物过滤试验

图 6 为含不同浓度细菌的一相浆液静置不同时间后通过砂层的情况。从图 6 可知,对于低浓度细菌的一相浆液(M1 组,细菌 OD 为 0.225,活性为 1.5 U/mL),静置 0~8 min 后注入砂层,其流出液中细菌剩余量变化不大,约占细菌总量的 40%~80%。当细菌浓度增至其 2 倍(OD 为 0.45)和 4 倍(OD 为 0.9)时,同样表现出此规律。这说明一相浆液中细菌浓度 OD 未超过 0.9 时,pH 降至 4 至少能够提供 8 min 的注浆窗口期,在此期间细菌絮凝现象并不明显,且 MICP 反应比较缓慢,细菌能够顺利通过砂体内部的孔隙通道。当一相浆液(M4 组,细菌 OD 为 1.8,活性为 12 U/mL)细菌浓度增至 M1 组的 8 倍时,流出液中细菌剩余量呈现“基本不变-急剧减小-稳定在极小值-激增”的规律,急剧减少的原因是由于高浓度细菌前期大量絮凝,无法通过砂体孔隙通道,但是一段时间后,MICP 反应开始变得剧烈,流出液中含大量 CaCO_3 微晶,导致流出液 OD 值激增,此时的 OD 值已无法表征细菌浓度。图 7 是含低浓度细菌(OD 为 0.225,活性为 1.5 U/mL)和高浓度细菌(OD 为 1.8,活性为 12 U/mL)的一相浆液静置 8 min 后流出液的对比图,可看出前者流出液依然澄清,而后者由于含 CaCO_3 微晶的缘故,已十分浑浊。这说明对于 8 倍浓度的细菌,其窗口期只能够达到 2 min。

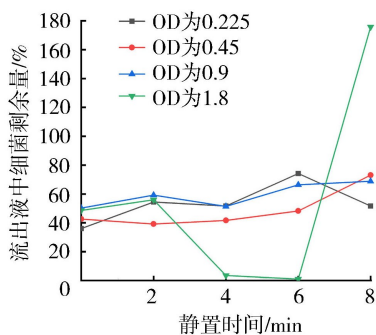


图 6 流出液中细菌剩余量随静置时间的变化

Fig. 6 Residual bacteria in effluent with different waiting time

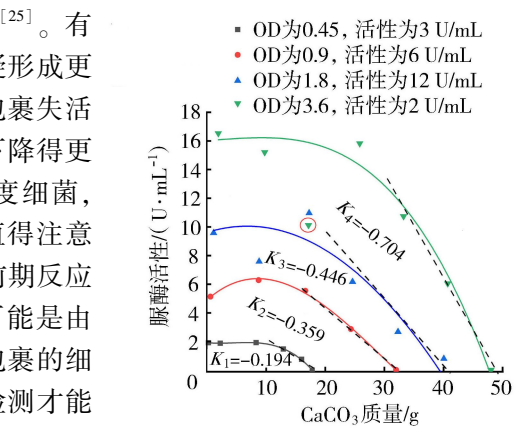


图 5 不同浓度细菌脲酶活性变化曲线

Fig. 5 Curves of urease activity at different concentrations

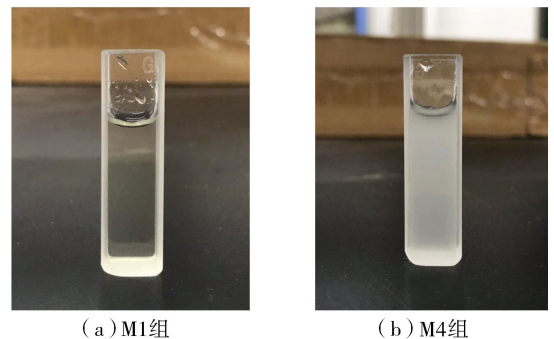


图 7 M1 组和 M4 组静置 8 min 后流出液浊度对比

Fig. 7 Comparison of turbidity of effluent from group M1 and group M4 after 8-minute waiting

本研究的砂柱固化试验,在一相浆液配制完成后(0 min)立即开始进行注浆,故对于含各浓度细菌的一相浆液,不会发生因细菌絮凝而使微生物无法通过砂体孔隙通道的现象。值得注意的是:本节中细菌浓度(活性)特指一相浆液中的细菌浓度(活性)。

4.3 低 pH 一相注固化砂柱试验

4.3.1 CaCO_3 含量分布

在 MICP 实际工程应用中, CaCO_3 在土体内分布是否均匀是评估注浆可行性及固化效果好坏的重要指标,图 8 给出了采用不同细菌注浆方法固化形成的砂柱(处理次数为 4、6、8)其 CaCO_3 的分布情况。可以看出,在细菌总量一定的情况下,相比于 D 组(即细菌 OD 为 3.6,活性为 24 U/mL,一次注入细菌),A 组(即细

菌 OD 为 0.45,活性为 3 U/mL,分次注入细菌)砂柱其 CaCO_3 分布更为均匀,砂柱沿高度方向 CaCO_3 含量的差异基本不超过 1%。Qabany 等^[27]采用浓度为 0.1 ~ 1 mol/L 的 CS 对砂柱进行胶结时,发现高浓度 CS (1 mol/L)处理后的砂柱同样会表现出 CaCO_3 分布不均的现象。这是由于反应前期,在高浓度细菌或 CS 环境下,过快的尿素水解速率会导致 CaCO_3 晶体大量沉积,使得砂体内部孔隙通道发生局部堵塞,影响注浆液的正常渗流,进而使得后续反应生成的 CaCO_3 无法均匀沉积。因此,采用高浓度菌液或 CS 溶液处理土体时,易导致土体内 CaCO_3 分布不均,对 MICP 固化效果产生不利的影响。

4.3.2 无侧限抗压强度

将各组固化程度 CaCO_3 含量相近($13\% \pm 1\%$)的砂柱进行无侧限抗压强度对比(图9)。由图9可知,在 CaCO_3 含量基本相同的情况下,各组砂柱无侧限抗压强度值从大到小为:A组、B组、C组、D组。这说明当细菌注入的总量一定时,低浓度细菌分次注入固化形成的砂柱其土力学抗压性能要优于其他组,且首次注入的细菌浓度越大,砂柱的无侧限抗压强度越低。例如:A组(即细菌 OD 为 0.45,活性为 3 U/mL,分次注入细菌)砂柱无侧限抗压强度达到 D组(即细菌 OD 为 3.6,活性为 24 U/mL,一次注入细菌)的 2.5 倍。

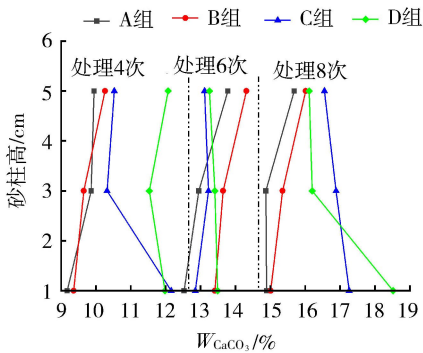


图8 CaCO_3 含量沿高度方向分布情况

Fig. 8 Distribution of CaCO_3 along height direction

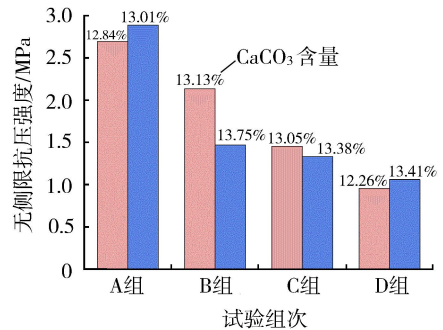


图9 不同注浆方法下砂柱无侧限抗压强度对比

Fig. 9 Comparison of UCS of sand columns with different grouting methods

Cheng 等^[28]通过 SEM 观测结果指出:在 CaCO_3 晶体形成的过程中,低浓度的细菌由于成核位点少,在 CaCO_3 晶体成核-生长的竞争当中,晶体生长占主要优势,因此易生成颗粒较大的 CaCO_3 晶体,并填充在砂颗粒孔隙当中;而高浓度的细菌由于细菌量大,成核位点多, CaCO_3 晶体成核占主要优势,反应易生成大量微小的 CaCO_3 晶体颗粒,并附着在砂颗粒表面,形成薄薄的 CaCO_3 晶体层,且难以填充砂颗粒间的孔隙。因此,低浓度细菌诱导生成的 CaCO_3 晶体颗粒在砂颗粒间能够起到更有效的连接作用,进而使砂体表现出更优的力学性能。试验结果表明:在工程实践中,采用低浓度细菌(OD 为 0.45,活性为 3 U/mL)分次注入的方法能够更加高效地提高土体的无侧限抗压强度。这能一定程度上减少注浆液的用量,节约经济成本。值得注意的是,用于处理土体的细菌其浓度不能过低,这会使得 CS 无法完全转化为 CaCO_3 ,造成反应物(尿素和氯化钙)的浪费。

5 结论与展望

a. 在细菌总量一定的条件下,探究了分次注入低浓度细菌和一次性注入高浓度细菌对 MICP 一相注浆工艺的影响。主要从 CaCO_3 生成量、脲酶活性变化、注浆窗口期及砂柱固化特性几个方面综合评价了 2 种注浆方法的可行性及加固效果。试验结果表明:相比于高浓度细菌(OD 为 3.6,活性为 24 U/mL)一次注入的方法,将低浓度细菌(OD 为 0.45,活性为 3 U/mL)分次注入效果更好,其优势主要体现在以下几点:(a)低浓度细菌(OD 为 0.45,活性为 3 U/mL)在反应过程中活性下降更慢,当细菌总量相同时,低浓度细菌分次注入能够产生更多的 CaCO_3 ;(b)低浓度细菌(OD 为 0.45,活性为 3 U/mL)不易发生絮凝,能够提供更长的注浆窗口期;(c)在 CaCO_3 含量接近的情况下,相对于高浓度细菌(OD 为 3.6,活性为 24 U/mL),低浓度细菌(OD 为 0.45,活性为 3 U/mL)在反应过程中能够形成颗粒更大的 CaCO_3 晶体,且更为有效地填充在砂颗粒孔隙中。因此分批次注入低浓度细菌(OD 为 0.45,活性为 3 U/mL)能够显著提高固化砂柱的无侧限抗压强度。

b. 在保证固化效果的情况下,能够有效减少细菌和胶结液的用量,降低经济成本,这为今后 MICP 技术

在地基加固领域中的实际应用提供了一定的参考价值。但是细菌浓度过低可能会出现胶结液残留和反应速率过慢等现象,因此,在以后的研究和实际工程当中,需要确定最低细菌浓度,从而在满足工程应用的同时获得较好的固化效果和经济效益。

参考文献:

- [1] HAMMES F, SEKA A, KNIJF S D, et al. A novel approach to calcium removal from calcium-rich industrial wastewater[J]. *Water Research*, 2003, 37(3): 699-704.
- [2] CHEN Fei, DENG Chunnuan, SONG Wenjuan, et al. Biostabilization of desert sands using bacterially induced calcite precipitation[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2016, 33(3/4): 243-249.
- [3] BANG S S, GALINAT J K, RAMAKRISHNAN V. Calcite precipitation induced by polyurethane-immobilized *Bacillus pasteurii* [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2001, 28(4): 404-409.
- [4] 彭劫,黄慕凡,谢高强,等. 微生物诱导碳酸钙沉积加固土体的注浆方法[J]. *河海大学学报(自然科学版)*, 2019, 47(3): 259-264. (PENG Jie, HUANG Mufan, XIE Gaoqiang, et al. Grouting method of MICP-treated soil[J]. *Journal of Hohai University(Natural Sciences)*, 2019, 47(3): 259-264. (in Chinese))
- [5] VAN PAASSEN L A, DAZA C M, STAAL M, et al. Potential soil reinforcement by biological denitrification[J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(2): 168-175.
- [6] DAVID T W, DAVID W. Precipitation of dolomite using sulphate-reducing bacteria from the Coorong Region, South Australia: significance and implications[J]. *Sedimentology*, 2005, 52(5): 987-1008.
- [7] JAHNS T. Ammonium/urea-dependent generation of a proton electrochemical potential and synthesis of ATP in *Bacillus pasteurii* [J]. *Journal of Bacteriology*, 1996, 178(2): 403-409.
- [8] DEJONG J T, MORTENSEN B M, MARTINEZ B C, et al. Bio-mediated soil improvement[J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(2): 197-210.
- [9] 崔明娟,郑俊杰,赖汉江. 颗粒粒径对微生物固化砂土强度影响的试验研究[J]. *岩土力学*, 2016, 37(增刊2): 397-402. (CUI Mingjuan, ZHENG Junjie, LAI Hanjiang. Experimental study of effect of particle size on strength of bio-cemented sand[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2016, 37(Sup2): 397-402. (in Chinese))
- [10] WHIFFIN V S, VAN PAASSEN L A, HARKES M P. Microbial carbonate precipitation as a soil improvement technique[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2007, 24(5): 417-423.
- [11] STOCKS-FISCHER S, GALINAT J K, BANG S S. Microbiological precipitation of CaCO_3 [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1999, 31(11): 1563-1571.
- [12] HARKES M P, VAN PAASSEN L A, BOOSTER J L, et al. Fixation and distribution of bacterial activity in sand to induce carbonate precipitation for ground reinforcement[J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(2): 112-117.
- [13] CHENG Liang, SHAHIN M A, CHU Jian. Soil bio-cementation using a new one-phase low-pH injection method[J]. *Acta Geotechnica*, 2019, 14(3): 615-626.
- [14] 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 Liang, QIAN Chunxiang, WANG Ruixing, 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))
- [15] BOSAK T, SOUZA-EGIPSY V, CORSETTI F A, et al. Micrometer-scale porosity as a biosignature in carbonate crusts[J]. *Geology*, 2004, 32(9): 781-784.
- [16] BOSAK T. Microbial kinetic controls on calcite morphology in supersaturated solutions[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2005, 75(2): 190-199.
- [17] 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, 2014.
- [18] OKWADHA G D O, LI Jin. Optimum conditions for microbial carbonate precipitation[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(9): 1143-1148.
- [19] SOON N W, LEE L M, KHUN T C, et al. Factors affecting improvement in engineering properties of residual soil through microbial-induced calcite precipitation[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2014, 140(5): 04014006.
- [20] 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): 4014094.
- [21] CHOU C W, SEAGREN E A, AYDILEK A H, et al. Biocalcification of sand through ureolysis[J]. *Journal of Geotechnical and*

Geoenvironmental Engineering, 2011, 137(12): 1179-1189.

- [22] WHIFFIN V S. Microbial CaCO_3 precipitation for the production of biocement[D]. Perth: Murdoch University, 2004.
- [23] ALMAJED A, TIRKOLAEI H K, KAVAZANJIAN E, et al. Enzyme induced biocementated sand with high strength at low carbonate content[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 1-7.
- [24] CHU Jian, IVANOV V, NAEIMI M, et al. Optimization of calcium-based bioclogging and biocementation of sand[J]. Acta Geotechnica, 2014, 9(2): 277-285.
- [25] DE MUYNCK W, DE BELIE N, VERSTRAETE W. Microbial carbonate precipitation in construction materials: a review[J]. Ecological Engineering, 2010, 36(2): 118-136.
- [26] AL-THAWADI S, CORD-RUWISCH R. Calcium carbonate crystals formation by ureolytic bacteria isolated from Australian soil and sludge[J]. Journal of Advanced Science & Engineering Research, 2012, 2(1): 12-26.
- [27] QABANY A A, SOGA K. Effect of chemical treatment used in MICP on engineering properties of cemented soils[J]. Geotechnique, 2013, 63(4): 331-339.
- [28] CHENG Liang, SHAHIN M A, MUJAH D. Influence of key environmental conditions on microbially induced cementation for soil stabilization[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2016, 143(1): 546-556.

(收稿日期:2019-10-08 编辑:张志琴)

· 简讯 ·

河海大学与江苏省战略与发展研究中心签署战略合作协议

2020年3月26日,河海大学与江苏省战略与发展研究中心签署战略合作协议。江苏省发展与改革委员会副主任徐光辉,河海大学校长徐辉、总会计师张兵、副校长郑金海,江苏省战略与发展中心主任林康等出席签约仪式。

徐光辉副主任对河海大学长期以来在人才培养、科学研究、社会服务等方面取得的成绩给予充分肯定。他指出,江苏省战略与发展研究中心是省发改委新组建的研究咨询机构,负责为省委、省政府制定发展战略、规划和决策提供政策研究和咨询服务,开展学术交流活动 and 对外合作。希望中心与河海大学在现有的合作基础上继续发挥各自特色和优势,针对江苏省经济社会发展中的重大问题开展前瞻性、战略性研究,为江苏省委省政府战略决策提供有力的咨询服务和政策建议。

徐辉校长介绍了学校学科建设、科学研究等方面情况,特别是长江保护与绿色发展研究院的建设情况,对省发改委、省战略与发展研究中心给予学校的支持与信任表示衷心的感谢。他表示,此次战略合作协议的签署,标志着双方在长江保护与绿色发展研究院的合作基础上,搭建了新平台、迈上了新台阶。学校将全面抓好协议各项内容的细化落实,将双方的人才、科技和资源优势有效结合,进一步拓展合作领域,切实提高合作水平,共同为推进“强富美高”新江苏建设贡献智慧和力量。

张兵总会计师与林康主任代表双方共同签署战略合作协议。根据合作协议,双方将在科学研究、人才培养、科研平台建设、国内外交流与合作等方面展开深入合作,充分发挥各自的资源和人才优势,共同致力于推动长江经济带发展,推进江苏产业结构调整、生态文明建设、交通枢纽建设和城市规划发展,为“强富美高”新江苏建设做出贡献。

江苏省战略与发展中心,河海大学校长办公室、发展规划与学科建设处、科技处、社科处、水科学研究院等单位负责同志参加了签约仪式。

(本刊编辑部供稿)