文章编号:1673-9469(2023)01-0029-06

DOI:10. 3969/j. issn. 1673-9469. 2023. 01. 005

MICP 加固钙质砂的耐久性试验研究

汤佳辉^{1,2}, 彭 劼^{1,2*}, 许鹏旭^{1,2}, 卫仁杰^{1,2}, 李亮亮^{1,2}
(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. 河海大学 岩土工程科学研究所, 江苏南京 210098)

摘要:南海岛礁建设中,钙质砂是易于获取的原材料,但也存在孔隙多、易破碎等不足。为保证 岛礁建设的安全稳定,设计经微生物诱导碳酸钙沉积(MICP)加固后钙质砂试样在海水、纯水环 境下分别进行浸泡与干湿循环试验,以探究不同环境与处理方式对 MICP 加固钙质砂样耐久性能 的影响。结果表明:(1)经 MICP 加固的钙质砂具有较好的抗侵蚀能力,通过增加钙质砂的加固轮 次能够有效地提高试样的耐久性能,其在海水中干湿循环时劣化最快,在纯水中浸泡时劣化最 慢;(2)持续浸泡与干湿循环均会对试样耐久性造成不利影响,干湿循环的劣化作用更大;(3)控 制其余变量不变时,海水环境下试样耐久性能的劣化比纯水环境下更严重。 关键词:微生物诱导碳酸钙沉积(MICP);钙质砂;人工海水环境;干湿循环;耐久性能

Experimental Study on Durability of MICP-solidified Calcareous Sand

TANG Jiahui^{1,2}, PENG Jie^{1,2*}, XU Pengxu^{1,2}, WEI Renjie^{1,2}, LI Liangliang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Ministry of Education for Geomechanics and Embankmen Engineering, Hohai University, Nanjing, Jiangsu 210098, China; 2. Geotechnical Research Institute, Hohai University, Nanjing, Jiangsu 210098, China)

Abstract: In the construction of islands and reefs in the South China Sea, calcareous sand is an easily obtained raw material, but it also has disadvantages of being porous and fragile. To ensure the safety and stability of the construction of islands and reefs, the MICP-solidified calcareous sand samples are designed to undergo immersion tests and dry-wet cycles in seawater and pure water respectively to explore the durability of MICP-solidified calcareous sand samples in different environments and treatment methods. The results show that: (1) the MICP-solidified calcareous sand has good erosion resistance, which effectively improves with the increase of reinforcement rounds. It deteriorates the fastest in seawater dry-wet cycles and the slowest when immersed in pure water; (2) both immersion tests and dry-wet cycles is greater; (3) when controlling variables, the durability of the samples in seawater is worse than that in pure water.

Key words: microbially induced calcium carbonate precipitation (MICP); calcareous sand; artificial seawater environment; dry-wet cycle; durability

我国近年来大力推动南海的岛礁建设^[1],由 于地理位置受限,大量建筑材料的运输问题成为 工程建设的一大难关。钙质砂普遍分布于南海地 区且易于获取,其主要成分为碳酸钙,表现出多孔 隙、压缩性高、易破碎等特性^[2-3],考虑利用钙质砂 作为岛礁建设的主要原料。由于岛礁地基长期处

收稿日期:2022-08-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51578214)

作者简介:汤佳辉(1999-),男,江苏丹阳人,硕士研究生,从事微生物技术在岩土工程中的应用等研究。

^{*}通讯作者:彭劼(1971-),男,湖南衡阳人,博士,教授,从事微生物技术在岩土工程中的应用等研究。

于海水的侵蚀之下,为保证工程建设的安全与稳定性,有必要研究岛礁地基在不同环境下的耐久性能,并评估钙质砂经微生物处理后作为地基材料的可行性与地基的长期安全性。

由于施工场地限制、机械材料运输及环境保 护要求,传统的地基加固技术在处理岛礁地基时 存在一定的局限性[45]。近年来,以微生物为媒介 进行地基处理的新手段逐渐发展[67],微生物诱导 碳酸钙沉积技术(Microbially Induced Calcium carbonate Precipitation, MICP)的应用最为广泛,其具 有易施工、低能耗、适应性强和环境友好的特 性^[8-10]。MICP 利用微生物体内脲酶水解尿素,与 碳酸盐溶液反应从而获得碳酸钙结晶^[11-12]。利用 MICP 技术加固地基能有效减少土体渗透系数^[13]. 改善地基的强度与变形性能[14],并减少对周边环 境的不利影响[15]。申嘉伟等[16]通过室内试验与 离散元模拟分析,发现 MICP 处理后钙质砂颗粒整 体的破碎强度大幅提高。Nasser 等^[17]通过在水泥 砂浆中掺加细菌联合处理砂样,相比无细菌试样 其抗压强度提高了 28% 至 50%,其变形程度也有 所降低。李昊等[18]模拟海水环境下对钙质砂进行 MICP 加固,发现由于海水的弱碱性环境促进微生 物的新陈代谢,其最终无侧限抗压强度为淡水环 境的 2.66 倍。Yuan 等^[19]研究 MICP 加固钙质砂 的蠕变特性,发现由于碳酸钙结晶填补钙质砂表 面孔隙,降低了砂砾间互锁作用,经加固后钙质砂 的蠕变变形与加固前相比反而增加。彭颉等^[20]基 于海水、淡水环境下对比试验,发现海水环境会抑 制微生物活性,从而降低碳酸钙的生成量。

本文采用 MICP 技术加固钙质砂,分别对钙质 砂试样进行了纯水环境下的浸泡处理、海水环境 下的浸泡处理、纯水环境下的干湿循环处理及海 水环境下的干湿循环处理,并统计处理后试样的 质量损失率与无侧限抗压强度,以分析不同环境 与处理方式对于 MICP 加固钙质砂的耐久性能的 影响。同时在最恶劣组合下测试钙质砂试样在不 同加固轮次时的耐久性能,分析加固轮次的提升 对钙质砂试样耐久性能的改善效果。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 菌液

试验选用菌种为巴氏芽孢杆菌 (ATCC11859), 其能合成脲酶水解尿素,环境适应性较强。试验 采用液体培养基扩大培养细菌(pH=9),其主要成 分及含量为:酵母提取物 20 g/L,无水氯化铵 10 g/L, 六水氯化镍 2.4 mg/L,一水硫酸锰 1.0 mg/L。首 先用高压蒸汽灭菌锅对液体培养基进行灭菌处理 (温度 121 ℃,时间 20 min),待培养基冷却至室温 后,按1:100的体积比接种细菌,最后置于恒温振 荡培养箱中培养 12 h(温度 35 ℃,转速 121 r/ min)。经扩大培养后,测定菌液的 OD₆₀₀ 值为 1.120,脲酶活性为 7.7 mM urea hydrolysed/min。 1.1.2 胶结液

胶结液为氯化钙和尿素的混合溶液,氯化钙 为反应过程中提供钙源,尿素既为细菌生长提供 氮源,又可通过细菌脲酶的水解作用获得 CO₃²⁻。 试验配置胶结液中尿素与氯化钙的浓度均选用 0.5 mol/L。

1.1.3 砂样

试验选用南海某岛礁的钙质砂,其主要成分为碳酸钙。钙质砂比重为 2.7,初始干密度为 1.45 g/cm³。砂样颗粒级配如图 1 所示,其颗粒级 配曲线不均匀系数为 4.06,曲率系数为 1.50。



Fig. 1 Grading curve of calcareous sand sample

1.1.4 人工海水

试验海水依据 ASTM D1141-98(2013)方法配置人工替代海水,海水成分如表 1 所示。所配制的海水呈弱碱性, pH 值为 8.2。

表1 人工海水组成成分及含量 (单位:g/L)

Tab. 1 Artificial seawater composition and content							
NaCl	MgCl_2	NaSO_4	CaCl_2	NaHCO3	HBr	KCl	H_3BO_3
24.53	5.20	4.09	1.16	0. 201	0. 101	0. 695	0.027

1.2 试样制备

试验制备模具为双瓣膜式圆柱状有机玻璃, 便于后续拆取试样,其内径为 50 mm,高度为 130 mm,砂样高度为 100 mm。模具底座中部留有 直径 4 mm 的若干排水孔,使经过砂样的菌液、胶 结液等溶液渗出。模具及整体装置如图 2、图 3 所示:



图 2 模具示意图 Fig. 2 Schematic diagram of mold



图 3 试验装置示意图 Fig. 3 Schematic diagram of test device

试样制备流程如下:(1)将 284.7 g 钙质砂逐 次分层加入模具中,每层加入后做压实与刮花处 理,保证砂样的均匀性与整体性;(2)将 90 mL(一 倍砂柱孔隙体积)的 0.05 mol/L 的氯化钙溶液^[21] 注入试样,并静置约 6 h,目的是利用低浓度的钙 离子提高砂柱中细菌的吸附率;(3)用蠕动泵将 90 mL 菌液泵入砂样,继续静置 6 h,使细菌充分地 吸附在砂砾表面;(4)将 90 mL 的胶结液泵入砂柱 中,静置反应 12 h,多轮加固时重复泵入胶结液, 胶结液注入轮次即为钙质砂样加固轮次,每次间 隔为 12 h;(5)直至 12 轮胶结液注入后,细菌反应 效率大幅降低,此时重复流程(3)—(5),开始新一 轮细菌的加固,直至试样达到设计加固轮次。试验过程中,所有菌液、溶液泵入速度为6 mL/min。最终拆模后得到的试样为高度 100 mm,直径 50 mm 的圆柱体。

1.3 试验方法

1.3.1 浸泡试验

将固化后的试样清洗、烘干并静置至室温后, 于指定的溶液中进行浸泡试验。过程中保持液面 始终高出试样 20 mm,并每隔 5 d 进行溶液的更新 替换,以避免溶液被污染。以 24 h 为一轮周期,试 验设置的浸泡周期为 1、5、10、20、30 轮。

1.3.2 干湿循环试验

参考 GB/T 50082—2009 中混凝土抗硫酸盐 试验的标准,设计干湿循环试验:(1)将固化后的 试样放入溶液中浸泡,溶液液面超试样上表面 20 mm,溶液温度维持在(25±2)℃,浸泡共进行 15 h;(2)浸泡结束后,在室温下让试样自然风干 1 h;(3)风干结束后,将试样放入烘箱烘干,设置 温度为 80 ℃,烘干处理 6 h;(4)烘干过程结束后, 将试样放置于室温下冷却 2 h。以上即为一个干 湿循环的流程,循环总时长为 24 h。冷却后的试 样放入溶液中再次重复(1)—(4)步,进入下一个 干湿循环。干湿循环也以 24 h 为一轮周期,试验 设置的干湿循环周期为 1、5、10、20、30 轮。

1.3.3 质量损失率

在进行耐久性试验前记录下试样的质量 m_0 , 将浸泡或干湿循环后的试样清洗、烘干,称取其质 量为 m_1 ,试样的质量损失率即为 $(m_0 - m_1)$ 与 m_0 的比值。

1.3.4 无侧限抗压强度

通过无侧限抗压强度来反应试样强度损失情况,处理后的试样清洗、烘干并冷却至室温后,将 上下表面整平。试验采用无侧限压力仪(TKA-WXY-5),控制加荷速率为1 mm/min,最大压力设 置为 50 kN。

2 试验结果与分析

2.1 不同环境与处理方式下的耐久性试验

试验设计 20 组经 MICP 加固的钙质砂试样, 每组试样有三个平行样,其加固轮次均为 12 轮。 将其置于纯水浸泡、纯水干湿循环、海水浸泡、海 水干湿循环四个不同的组合中进行耐久性试验, 处理周期分别为 1、5、10、20、30 轮。经耐久性试验 后,将各组试样清洗、拆模、烘干,先测量其质量损 失率,再进行无侧限抗压强度试验,并将其与未经 耐久性试验试样的数据汇总分析。

2.1.1 质量损失率

随着试验的进行试样表面存在不同程度的脱落,内部颗粒也有一定流失,记录各组试验试样质量损失率的变化规律,绘制成图4。四组试样的质量损失率均表现为前10轮周期快速增加,到30轮周期时趋于平稳。在30轮周期后,海水环境下进行干湿循环的钙质砂试样质量损失率最高,为2.27%;而在纯水环境下进行浸泡的钙质砂试样最终的质量损失率最少,为1.42%。



图 4 不同处理周期下的质量损失率 Fig. 4 Mass loss under different treatment cycles

处理方式相同时,经30轮处理的试样,在海水 环境下的质量损失率均高于纯水环境;环境相同 时,试样经干湿循环作用后的质量损失率均高于 浸泡处理。处理周期为30轮时,海水-干湿组试 样的质量损失率为2.27%,其相比海水-浸泡组的 1.52%,高出了0.75%;而其相比纯水-干湿组的 1.93%,仅高出0.34%。即控制变量时,不同处理 方式对质量损失率的影响比不同环境更为明显。

与混凝土中的化学侵蚀不同,微生物固化钙 质砂的侵蚀以物理作用为主。浸泡过程中,溶液 缓慢地浸入并浸泡试样,通过削弱砂粒与碳酸钙 结晶之间的联结,使联结较弱的部分在侵蚀作用 下剥落,在纯水环境和海水环境中分别造成了 1.42%和1.52%的质量损失。试样内部的排气也 会在联结处产生拉应力,造成颗粒连接处开裂^[22], 此现象也会发生在干湿循环过程中。

在干湿循环作用下,试样处于吸水和烘干的 循环作用中:烘干时,钙质砂颗粒会产生一定的膨 胀,各颗粒间表现为压应力;吸水时,干燥钙质砂 的吸湿能力会加强溶液的入侵速度与深度,颗粒 遇冷也会发生收缩。MICP 在钙质砂颗粒间生成 起胶结作用的碳酸钙结晶,但在反复的干湿循环 作用下,钙质砂颗粒之间的联结逐渐削弱,甚至产 生裂缝,闭口孔隙也有可能转为开口孔隙,进一步 增强溶液的侵蚀。在一次次的循环作用下,这种 侵蚀不断加深加剧,试样的损坏不断叠加,所以相 比浸泡处理其对试样耐久性的破坏更大,在纯水 环境和海水环境分别造成了 1.93%和 2.27%的质 量损失。

观察处理后的试样发现,经干湿循环处理不 仅会导致试样内部裂缝的延伸发展,也会对试样 的表面造成破坏。在烘干过程中试样表层孔隙内 的水分不断蒸发,导致表层孔隙的毛细压力增大, 试样内部的溶液不断向表层运输,蒸发过程与溶 液的扩散都会对试样造成劣化,循环作用下试样 表层胶结薄弱的部分发生剥落^[23]。

2.1.2 无侧限抗压强度

经不同环境与处理方式作用后,各试样的无 侧限抗压强度随处理周期的增加不断降低,前10 轮周期试样的强度下降较为迅速,当达到30轮循 环周期时强度下降趋于平缓。记录各组试样无侧 限抗压强度随处理周期增加而变化的规律,绘制 成图5。可以发现,劣化最严重的是海水环境下进 行干湿循环处理的试样,其在30轮周期后强度下 降到667.12 kPa,降幅为35%;而纯水中浸泡的试 样在30轮周期后强度仍为843.32 kPa,降幅约 20%。经30轮处理周期后,相同处理方式下海水 环境的强度损失要大于纯水环境,而相同环境下 干湿循环组试样的强度损失要大于浸泡组,这一 规律与质量损失率相对应。



经持续浸泡的试样,不同环境导致的强度差 异并不明显,但在干湿循环时环境因素能造成显 著的差异。经30轮处理周期后,持续浸泡时海水 环境与纯水环境的强度差值为36.5 kPa,干湿循 环作用下不同环境的强度差值高达106.3 kPa。 这是由于海水中存在大量的氯盐、硫酸盐等溶质, 产生的浓度差加快了溶液的渗透速度,而干湿循 环时还存在由结晶析出引起的开裂,使得海水环 境下的劣化速度快于纯水环境。

试样受浸泡时,海水或纯水沿孔隙、裂缝渗入 试样并填充其内部,溶液的侵入会破坏钙质砂颗 粒间薄弱的联结,MICP不完全反应产生的不稳定 胶结物在海水环境下更容易破坏,使得在海水环 境中浸泡的试验组强度低于纯水环境。而在干 湿循环作用下试样受烘干处理,使其内部水分不 断蒸发、溶液不断浓缩,直至达到过饱和状态并 产生大量盐结晶,又由于能量差的存在,盐结晶 会不断扩大,从而对孔隙内壁产生压力,这种作 用力会使得孔隙和裂缝不断扩展^[24-25]。再次吸 水进入湿态时,破坏不会还原,盐结晶溶解并渗 入新产生的裂隙中。如此反复的干湿循环不断 地加深试样的破坏,最终导致海水环境下的试样 强度大幅降低。

2.2 不同加固轮次下的耐久性试验

由前述试验可知,经 MICP 加固后的碳酸钙试 样在海水环境中进行干湿循环时的劣化程度最 大。为分析不同加固轮次对钙质砂试样耐久性能 的影响,设计加固轮次为 12、24、36、48 轮下的耐久 性试验,处理周期为 1、5、10、20、30 轮,试验共设计 20 组试样,每组试样设置三个平行样,将其质量损 失率与无侧限强度损失的数据汇总于图 6 与图 7。





在海水环境下经过 30 轮周期的干湿循环后, 经过 12、24、36、48 轮加固的钙质砂试样的质量损 失率分别为 2. 27%、1.03%、0.15%和 0.05%,试样





的强度损失分别为 397.1、215.4、41 与 10.1 kPa。 增加加固轮次不仅能提升试样强度,还能显 著提升试样的耐久性。低加固轮次时,钙质砂试 样顶面存在许多薄弱易松脱的区域,其劣化速度 较快;但在 36、48 轮加固后,碳酸钙已在其表面形 成光滑致密的保护层,有效地阻止了钙质砂试样 的破坏与颗粒的流失,试样的耐久性能趋于稳定。 因此,经 MICP 加固的钙质砂样能有效抵御海水的 侵蚀,在加固轮次较低时,随着加固轮次的增加其 抵御侵蚀的能力也会大幅提升。

3 结论

1) 经微生物诱导碳酸钙沉积(MICP) 加固的 钙质砂具有较好的抗侵蚀能力,其在海水中干湿 循环时劣化最快,在纯水中浸泡时劣化最慢。通 过增加钙质砂的加固轮次能够有效地提高试样的 耐久性能,降低其质量与强度损失。

2)持续浸泡与干湿循环均会对试样耐久性造成不利影响,干湿循环的劣化作用更大。浸泡主要依靠溶液的侵入破坏钙质砂颗粒之间的薄弱联结,干湿循环时试样处于吸水与烘干的交替状态,除了浸泡时的侵蚀作用,烘干时还存在由颗粒膨胀挤压和结晶盐析出引起的裂缝,使试样吸水时受到的侵蚀作用不断加深。

3)海水环境下试样耐久性能的劣化比纯水环 境下更严重。受持续浸泡的试样,海水与纯水导 致的强度差异并不明显,但受干湿循环作用时环 境因素能造成显著的差异。因为 MICP 产生的不 稳定胶结物在海水环境下更容易破坏,且海水中 大量的可溶盐在烘干时达到过饱和状态而不断析 出,其体积膨胀产生的应力使得试样内部的裂缝 不断发展。

参考文献:

- [1] 潘倩昀. 中国南海安全战略思考——以中菲南海争端 为例[J]. 南方论刊,2017(8):16-18.
- [2] 陈海洋, 汪 稔, 李建国, 等. 钙质砂颗粒的形状分析 [J]. 岩土力学, 2005(9):1389-1392.
- [3] 高运昌,彭晓东,高 盟,等. 南海钙质砂的液化特性动 三轴试验研究[J]. 山东科技大学学报:自然科学版, 2020,39(2):69-76.
- [4] BENHELAL E, ZAHEDI G, SHAMSAEI E, et al. Global Strategies and Potentials to Curb CO₂ Emissions in Cement Industry[J]. Journal of Cleaner Production, 2013, 51:142-161.
- [5] 王 瑞, 泮晓华, 唐朝生, 等. MICP 联合纤维加筋改性钙 质砂的动力特性研究[J]. 岩土力学, 2022(10):1-12.
- [6] 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.
- [7] 何 稼,楚 剑,刘汉龙,等. 微生物岩土技术的研究进展 [J]. 岩土工程学报,2016,38(4):643-653.
- [8] 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.
- [9] 吴雨薇,胡俊,张皖湘,等. 微生物矿化技术加固土研 究现状综述[J]. 路基工程,2018(5):6-11.
- [10] 肖 瑶,邓华锋,李建林,等.海水环境下巴氏芽孢杆菌 驯化及钙质砂固化效果研究[J]. 岩土力学,2022,43 (2):395-404.
- [11] 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.
- [12] ANBU P, KANG C, SHIN Y, et al. Formations of Calcium Carbonate Minerals by Bacteria and Its Multiple Applications[J]. SpringerPlus, 2016, 5(1): 250.
- [13] IVANOV V, CHU J. Applications of Microorganisms to Geotechnical Engineering for Bioclogging and Biocementation of Soil in Situ[J]. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2008, 7(2):139-153.
- [14] CHENG L, CORD-RUWISCH R, SHAHIN M A. Ce-

mentation of Sand Soil by Microbially Induced Calcite Precipitation at Various Degrees of Saturation[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2013, 50(1): 81-90.

- [15] 刘汉龙,马国梁,肖杨,等. 微生物加固岛礁地基现场 试验研究[J]. 地基处理,2019,1(1):26-31.
- [16] 申嘉伟,周博,张星,等. MICP 对钙质砂单颗粒的破碎行为影响研究[J]. 高校地质学报,2021,27(6): 655-661.
- [17] NASSER A A, SOROUR N M, SAAFAN M A, et al. Microbially-Induced-Calcite-Precipitation (MICP): A biotechnological Approach to Enhance the Durability of Concrete Using Bacillus Pasteurii and Bacillus Sphaericus[J]. Heliyon, 2022, 8(7):e09879.
- [18] 李 昊,唐朝生,刘 博,等. 模拟海水环境下 MICP 固化
 钙质砂的力学特性[J]. 岩土工程学报,2020,42
 (10):1931-1939.
- [19] YUAN J, LEI D, SHAN Y, et al. Direct Shear Creep Characteristics of Sand Treated with Microbial-Induced Calcite Precipitation [J]. International Journal of Civil Engineering, 2022, 20(7):763-777.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 傅 晏. 干湿循环水岩相互作用下岩石劣化机理研究 [D]. 重庆:重庆大学,2010.
- [23] 甘磊,吴健,沈振中,等. 硫酸盐和干湿循环作用下 玄武岩纤维混凝土劣化规律[J]. 土木工程学报, 2021,54(11):37-46.
- [24] FLATT R J. Salt Damage in Porous Materials: How High Supersaturations Are Generated [J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 242(3):435-454.
- [25]高润东,赵顺波,李庆斌,等.干湿循环作用下混凝土 硫酸盐侵蚀劣化机理试验研究[J].土木工程学报, 2010,43(2):48-54.

(责任编辑 王利君)