

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2024.111



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



氯化铝浓度对不同钙源条件下 MICP 固化效果的影响试验研究

彭劫, 张丽瑶, 朱琪, 欧阳鑫涛, 郭子豪, 罗晨玮
(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: 钙源和外加剂对微生物诱导碳酸钙沉积(MICP)的加固效果均有影响。为探索不同浓度外加剂($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和不同钙源联合作用对 MICP 固化效果的影响, 开展砂柱试验和水溶液试验, 在胶结液中加入不同浓度的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 进行灌注试验, 测试加固后砂柱的无侧限抗压强度和碳酸钙含量。分析钙源分别为氯化钙和醋酸钙的 MICP 加固效果以及不同浓度 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对两种钙源下 MICP 加固效果的改进情况, 并通过 SEM 分析铝离子对碳酸钙成分及形态的影响。结果表明: 醋酸钙为钙源的固化效果更佳; 加入铝离子后, 氯化钙为钙源的强度优化效果更明显; 6 mmol/L 的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度为研究条件下的最佳优化浓度, 有利于减少灌注次数、节省原材料以及降低经济成本; 铝离子有助于碳酸钙晶体的形成, 可增强砂颗粒的吸附性, 实现其固化强度的提升。氯化铝浓度对不同钙源下 MICP 固化效果有显著影响, 对实际应用有重要意义。

关键词: 微生物诱导碳酸钙沉积(MICP); 氯化铝; 氯化钙; 醋酸钙; 无侧限抗压强度

中图分类号: TU441.5; TU447 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2026)03-0013-08

Effect of aluminum chloride concentration on curing effect of MICP under different calcium source conditions

PENG Jie, ZHANG Liyao, ZHU Qi, OUYANG Xintao, GUO Zihao, LUO Chenwei

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

Abstract: Both calcium source and admixture have an impact on the reinforcement effect of microbial induced calcium carbonate precipitation (MICP). In order to explore the effects of different concentrations of the admixture ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and calcium sources on the curing effect of MICP, the sand column test and aqueous solution test were carried out, and different concentrations of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were added to the cementing solution for perfusion test, and the unconfined compressive strength (UCS) and calcium carbonate content after reinforcement were measured. The MICP reinforcement effects of calcium chloride and calcium acetate were analyzed, and the improvement of MICP reinforcement effect under different concentrations of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for the two calcium sources was analyzed. The effect of aluminum ions on the composition and morphology of calcium carbonate was analyzed with SEM. The results showed that calcium acetate as a calcium source had a better curing effect.

收稿日期: 2024-09-07

基金项目: 国家自然科学基金(51578214)

作者简介: 彭劫(1971-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事岩土工程研究, E-mail: peng-jie@hhu.edu.cn.

Received: 2024-09-07

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 51578214)

Author brief: PENG Jie (1971-), professor, doctoral supervisor, main research interest: geotechnical engineering, E-mail: peng-jie@hhu.edu.cn.

After the addition of aluminum ions, the strength optimization effect of calcium chloride as a calcium source was more obvious. Among them, the concentration of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at 6 mmol/L was the optimal concentration, which was conducive to reduce the number of perfusions, saving raw materials and reducing economic costs. Aluminum ions contribute to the formation of calcium carbonate crystals, enhance the adsorption of sand particles, and improve the curing strength. The concentration of aluminum chloride has a significant effect on the curing effect of MICP with different calcium sources, which is of great significance for engineering practice.

Keywords: microbial induced calcium carbonate precipitation (MICP); aluminum chloride; calcium chloride; calcium acetate; unconfined compressive strength

近年来,随着人们对环境友好和可持续发展的重视,以“循环经济”和“节能减排”为导向的新材料、新技术、新方法不断涌现^[1-3]。微生物诱导碳酸钙沉积(microbially induced calcium carbonate precipitation, MICP)技术作为一种环境友好的新兴技术在岩土领域受到广泛关注^[4-6]。MICP技术通过脲酶来水解尿素并与钙离子结合,经过矿化过程生成碳酸钙晶体,从而实现对砂土颗粒的胶结,改善土体力学性质^[7-8]。现有研究表明,MICP技术能有效提高砂土的强度、抗侵蚀性和抗液化能力,与传统胶凝材料相比,其灌浆材料具有黏性低、流动性好、渗透性强、环境污染小、反应速率和胶结强度可调控等优势^[9-14]。

为了达到更好的固化效果,许多学者对影响MICP反应的因素进行了探究。菌液浓度及其酶活性、营养液浓度、pH值和温度等是影响 CaCO_3 沉积加固的常见因素^[15-18],此外,一些学者发现外加剂和钙源也会影响MICP的加固效果^[19-20]。Zhang等^[21]对不同钙源处理的生物灌浆砂柱进行了单轴抗压强度试验和水溶液试验,结果表明,相较于氯化钙为钙源的试样,以醋酸钙为钙源能获得更高的强度,进而提高微生物砂浆的力学性能和耐久性。Whiffin等^[22]以氯化钙为钙源,发现砂颗粒间快速生成具有胶结作用的方解石型碳酸钙,并将松散砂粒胶结成具有一定力学性能的整体。Imran等^[23]通过添加氯化镁来研究 Mg^{2+} 对碳酸盐颗粒沉积的影响,结果表明, Mg^{2+} 能延缓MICP的反应速率并提高晶体的沉积速度。陈润发等^[24]通过在高碱环境下添加 Al_2O_3 外加剂来探究其对微生物钙化的影响,发现 Al_2O_3 能降低碱性环境对细菌活性的抑制作用,提高碳酸钙沉积效率。可见,不同钙源和外加剂对MICP的加固效果都有影响,但对钙源和外加剂联合作用于MICP反应的相关研究仍然不足。

笔者综合现有MICP技术,以氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为外加剂,通过砂柱试验和水溶液试验,分析在氯化钙和醋酸钙两种钙源条件下的MICP加固效果以及不同浓度 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液对两种钙源条件下

MICP加固效果的影响。

1 试验材料

1.1 细菌的培养

选用巴氏芽孢杆菌(菌种编号ATCC11859)——一种兼性厌氧菌,其利用自身脲酶分解尿素,在环境中具有较强的适应性^[25]。液体培养基成分为:20 g/L酵母提取粉、10 g/L氯化铵、2.4 mg/L氯化镍、10 mg/L硫酸锰。将培养基的pH值调节至8.5左右,放入121 °C的高压蒸汽灭菌器中进行灭菌处理,确保其处于无菌状态。使用预处理后的培养基进行细菌接种,并将其置于35 °C的恒温振荡箱中,以121 r/min的振荡速率连续培养12 h。

1.2 胶结液

胶结液是由尿素和氯化钙或醋酸钙混合而成的溶液,尿素与钙源的浓度都为1 mol/L。

1.3 外加剂

外加剂为 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液。 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是一种多用途化合物,可用于污水处理,也被广泛用作化工行业的催化剂、硬化剂、固化剂等^[26]。与胶结液浓度相比, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量微小。

1.4 试验用砂

试验用砂为福建标准石英砂,颗粒级配曲线如图1所示。标准砂比重为2.65 g/cm³,孔隙比为0.6,不均匀系数为3.57,曲率系数为1.29,为级配不良砂。

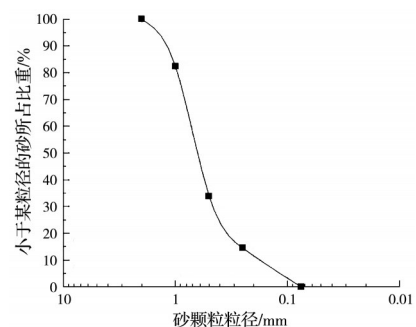


图1 试验用砂级配曲线图

Fig. 1 Gradation curve of test sand

2 试验方法

2.1 试样制备

砂样采用砂雨法分3次装入模具中。砂样直径 D 为5.0 cm,高度 H 为10.0 cm,孔隙体积约70 mL。

2.2 砂柱注浆试验

向砂样中注入70 mL(1倍试验砂样的孔隙体积)0.05 mol/L低浓度 CaCl_2 溶液,0.5 h后向砂柱试样中灌入70 mL菌液。静置6 h后注入70 mL胶结液,多次循环注入,每次间隔12 h,灌注速度为6 mL/min,控制温度为 $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ 。胶结液灌注结束后,灌注去离子水反复冲洗,以去除其中的可溶性杂质。在 70°C 烘箱中烘干48 h,用于后续各力学指标的测定。

在不同钙源条件下配制不同浓度的 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 胶结液进行灌注试验,其中未添加 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的为对照组。通过测定无侧限抗压强度(UCS)和碳酸钙生成量确定不同钙源条件下的最优 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度。

在最优浓度下重复上述步骤,分别进行3、5、7、9次胶结液灌注,探究UCS和碳酸钙含量的增长规律。试验分组见表1。

表1 砂柱注浆试验分组

Table 1 Test groups of sand column grouting

试验分组	胶结液组成	外加剂浓度/(mmol/L)
CaCl_2 组	尿素+氯化钙	
CaCl_2+m Al组	尿素+氯化钙	2,4,6,8,10,20
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 组	尿素+醋酸钙	
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2+n$ Al组	尿素+醋酸钙	2,4,6,8,10,20

注: m 、 n 表示外加剂浓度。

2.3 水溶液试验

每组反应液均由5 mL菌液与50 mL胶结液构成,测量上层液体的pH值变化情况,每隔0.5 h测量1次,共测量4 h。反应24 h后,采用抽滤装置分离生成物并烘干,测量反应物的质量,每组进行3次平行试验,取3次试验结果的平均值作为最终试验数据。水溶液试验分组与砂柱试验分组相同。

2.4 碳酸钙含量测定

通过对注浆试验前后的砂样进行称重来确定碳酸钙的含量。各砂柱的初始装砂质量记为 m_1 ;用去离子水反复冲洗经过MICP强化后的砂柱试样,将残余溶液冲洗干净后,放置于 70°C 烘箱中烘干,烘干后的质量记为 m_2 。产生的碳酸钙质量为 m_2-m_1 。

2.5 UCS测定

使用型号为TKA-WXY-5的压力测试仪测试试样的UCS,加载过程通过应变控制,设定压力范

围为0~50 kN,加载速率为1 mm/min。

2.6 扫描电镜试验(SEM)

采用日立Regulus 8100冷场发射扫描电镜进行SEM试验,将待测试样品在 70°C 下烘干48 h,制成直径小于5 mm的圆饼状小块,放入喷金室中进行20 s喷金,并进行第1步抽真空,待真空度达标后,将样品放入样品座中进行第2步抽真空。试验过程中选择200、1 000、2 000倍进行测试。

3 试验结果分析与讨论

3.1 水溶液试验

以反应较明显的几组为例,水溶液试验中,经12 h反应后的情况如图2所示。

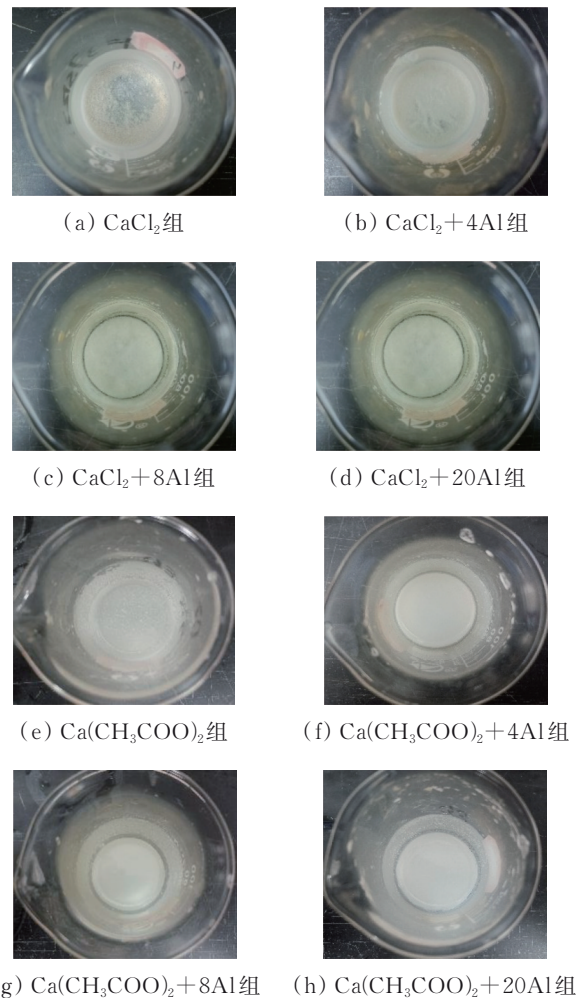


图2 水溶液反应情况

Fig. 2 Aqueous solution reaction

将胶结液倒入菌液中混合后, CaCl_2 组很快反应,产生絮凝物质,随后产生 CaCO_3 沉淀,相较而言, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 组反应较慢,且伴随着少许醋酸的刺鼻气味。添加 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的试验组与对照组相比更为浑浊且表层覆有薄膜状物质。

未添加 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的对照组pH值变化如图3

所示。菌液初始 pH 值约 8.5,注入胶结液的瞬间, pH 值迅速下降。由于 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为强碱弱酸盐, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 组的 pH 值始终高于 CaCl_2 组。在试验初期,尿素水解为 NH_4^+ 和 CO_3^{2-} , 溶液中的 H^+ 中和 CO_3^{2-} , 使 pH 值上升。 Ca^{2+} 与 H^+ 竞争 CO_3^{2-} 吸附点位, 使 pH 值下降。随着反应的进行, pH 值逐渐趋于平稳^[27]。

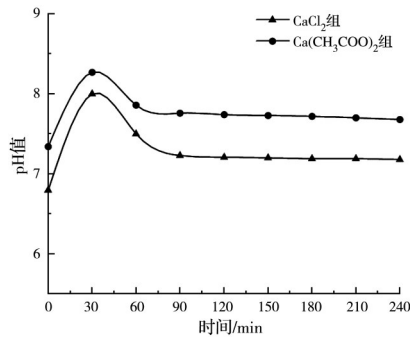


图 3 对照组的 pH 值变化情况

Fig. 3 Changes in pH in the control group

在不同钙源条件下,添加 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后 pH 值变化如图 4 和图 5 所示。

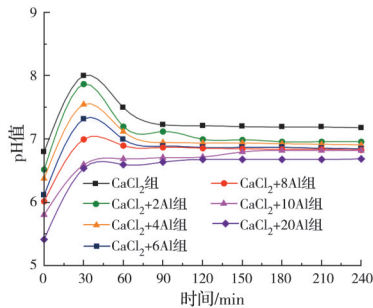


图 4 氯化钙条件下 pH 值的变化情况

Fig. 4 Changes in pH under calcium chloride conditions

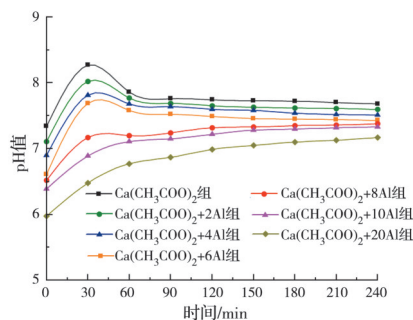


图 5 醋酸钙条件下 pH 值的变化情况

Fig. 5 Changes in pH under calcium acetate conditions

随着 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度的增大, $\text{CaCl}_2 + m\text{Al}$ 组和 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + n\text{Al}$ 组 pH 值的峰值降低, 变化趋势逐渐趋于平缓。添加高浓度 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{CaCl}_2 + m\text{Al}$ 组和 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + n\text{Al}$ 组 pH 值的变化主要呈上升趋势, 可能是因为 Al^{3+} 水解产生的 H^+ 增多, 使得竞争 CO_3^{2-} 吸附点位的 H^+ 增多^[27]。

3.2 砂柱试验

3.2.1 UCS

灌注 5 轮胶结液后, 对各组试样进行 UCS 测试, 测试结果见图 6。

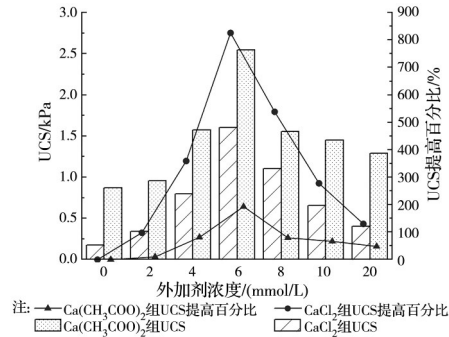


图 6 不同 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度下各试样 UCS 及其提高百分比

Fig. 6 UCS and its increase percentage of each sample under different $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentrations

由图 6 可见, 未添加 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的对照组中, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 组的 UCS 高于 CaCl_2 组。随 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度的增加, 试验组 UCS 均显著提高, 且以醋酸钙为钙源的试样强度始终高于以氯化钙为钙源的试样。当 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度达到 6 mmol/L 时, 两组试样的 UCS 均为最大值, $\text{CaCl}_2 + 6\text{Al}$ 组的 UCS 为 1.6 MPa, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 6\text{Al}$ 组的 UCS 为 2.5 MPa。与对照组相比, $\text{CaCl}_2 + m\text{Al}$ 组的强度提高更明显, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 6 mmol/L 时, 强度提高百分比可达 826%。

在最优 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度 (6 mmol/L), 不同胶结液灌注次数下试样的 UCS 见表 2。在灌注 3 轮胶结液时, CaCl_2 组无法成形, UCS 为 0。随着灌注次数的增加, 4 组试样的 UCS 均增大。在相同灌注次数下, 以醋酸钙为钙源的试样 UCS 高于以氯化钙为钙源的试样。 $\text{CaCl}_2 + 6\text{Al}$ 组灌注 5 轮胶结液的强度高于灌注 9 轮胶结液的 CaCl_2 组, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 6\text{Al}$ 组灌注 5 轮胶结液的强度高于灌注 9 轮胶结液的 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 组, 表明 6 mmol/L 的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 能大幅度提高 MICP 的固化效果, 有效减少灌浆轮次,

表 2 不同灌注次数下各组试样的 UCS

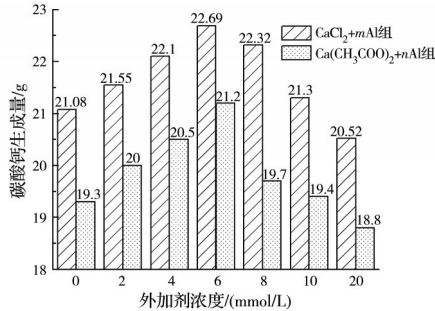
Table 2 UCS of each group of samples under different perfusion times

胶结液灌注次数	单位: MPa			
	CaCl_2 组	$\text{CaCl}_2 + 6\text{Al}$ 组	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 组	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 6\text{Al}$ 组
3	0	0.323	0.29	0.941
5	0.173	1.602	0.815	2.515
7	0.982	3.015	1.57	4.46
9	1.524	6.324	2.354	7.705

降低经济成本。

3.2.2 碳酸钙生成量

灌注 5 轮胶结液后,各组试样 CaCO_3 生成量随不同浓度 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的变化结果如图 7 所示。由图 7 可见,在相同 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度下, $\text{CaCl}_2 + m\text{Al}$ 组的 CaCO_3 产量始终高于 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + n\text{Al}$ 组。随着 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度的提高,两组试样的 CaCO_3 生成量先增加后减少,在 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 6 mmol/L 时,两组试样的 CaCO_3 生成量最高。



注:未加 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为对照组,即 CaCl_2 组和 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 组

图 7 不同 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度下各组试样的 CaCO_3 生成量

Fig. 7 Production of calcium carbonate in each group under different admixture concentrations

当 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 20 mmol/L 时,两组试样的 CaCO_3 生成量均低于对照组,原因可能是低浓度 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 MICP 体系中会产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶,凝胶具有吸附作用^[28],吸附在碳酸钙晶体或者砂颗粒表面,使得更多 CaCO_3 聚集在砂颗粒连接处,从而减少了 CaCO_3 的流失,提高了试样的 CaCO_3 含量和 UCS。但过高的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度可能会降低 pH 值,影响细菌活性,从而抑制 CaCO_3 生成,导致强度降低。

在最优 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度 (6 mmol/L) 条件下,不同胶结液灌注次数下各组试样的 CaCO_3 生成量见表 3。在相同灌注次数下, CaCl_2 组的 CaCO_3 生成量始终高于 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 组。随着灌注次数的增加, $\text{CaCl}_2 + 6\text{Al}$ 组和 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 6\text{Al}$ 组的 CaCO_3 生成量高于对照组。当灌注次数大于 7 次时, $\text{CaCl}_2 + 6\text{Al}$ 组的 CaCO_3 生成量小于 CaCl_2 组;当灌注次数大于 9 次时, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 6\text{Al}$ 组的 CaCO_3 生成量小于 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 组。这是因为,随着灌浆次数的提升,留存在砂颗粒孔隙间的细菌因灌浆冲刷而减少,氯化铝的含量相比细菌含量增多,使得 CaCO_3 含量相对更小,但由于 CH_3COO^- 离子的存在,其可能中和 Al^{3+} 的水解作用,使碳酸钙含量低于未添加组的现象出现在更高轮次的灌注条件下。

3.2.3 UCS 与 CaCO_3 含量增长的关系

UCS 与 CaCO_3 含量的关系如图 8 和图 9 所示。

表 3 不同灌注次数下各组试样的 CaCO_3 生成量

Table 3 Production of calcium carbonate in each group under different perfusion times

胶结液灌注次数	单位: %			
	CaCl_2 组	$\text{CaCl}_2 + 6\text{Al}$ 组	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 组	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 6\text{Al}$ 组
3	4.21	4.31	3.90	4.21
5	6.80	7.32	6.24	6.86
7	8.52	8.20	8.21	8.40
9	10.20	9.50	9.71	9.25

随着灌注次数的增加,各组试样的强度与 CaCO_3 含量之间呈指数相关。未添加 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 组的增长趋势强于 CaCl_2 组。加入 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后,两种钙源试样的指数增长均更显著,加固效果得到显著提升。其中, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 6\text{Al}$ 组的增长趋势仍强于 $\text{CaCl}_2 + 6\text{Al}$ 组,且随着灌浆次数的增加,两组试样之间的强度差距更明显,但更高的灌浆次数还有待研究。

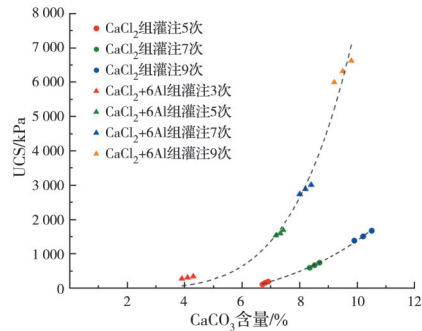


图 8 氯化钙组 UCS 增长与 CaCO_3 含量的关系

Fig. 8 Relationship between UCS growth and calcium carbonate content in calcium chloride group

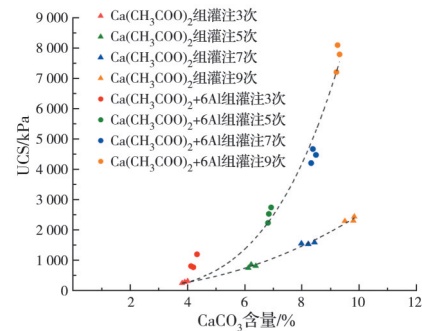


图 9 醋酸钙组 UCS 增长与 CaCO_3 含量的关系

Fig. 9 Relationship between UCS growth and calcium carbonate content in calcium acetate group

3.3 SEM 分析

为进一步得到铝离子对 CaCO_3 形态及成分的影响,将砂柱试验中加入 6 mmol/L 的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 试样与未添加 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的试样进行 SEM 分析,结果如图 10 所示。

与未添加 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的试样相比,添加

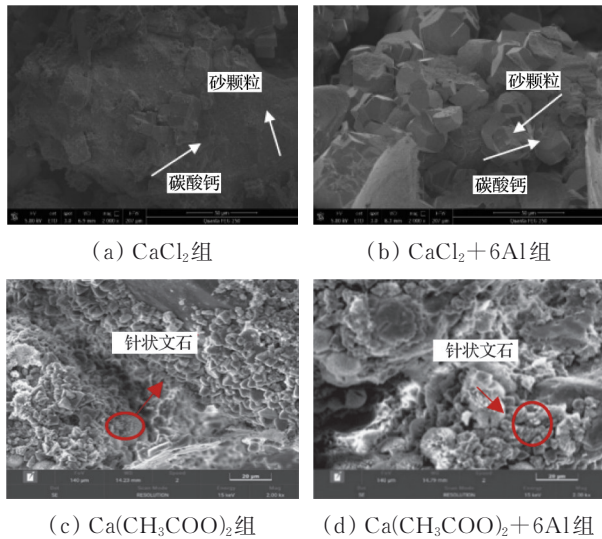


图 10 砂柱内部 SEM 图(2 000×)

Fig. 10 SEM images inside sand columns (2 000×)

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的试样有更多的碳酸钙晶体附着在砂颗粒表面或沉积在砂颗粒连接处。 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的添加提高了吸附能力,使得游离的碳酸钙转化为“有效”碳酸钙^[29],在砂颗粒之间形成更好的有效胶结,从而大幅提升加固效果^[30]。

$\text{CaCl}_2 + 6\text{Al}$ 组的碳酸钙晶体尺寸相较 CaCl_2 组更大,表明 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 具有增大碳酸钙尺寸的作用^[31]。由于晶体尺寸与 CaCO_3 的生长速率相关,说明 Al^{3+} 对 CaCO_3 的生长速率有一定提升作用,但由于 SEM 试验只能确定最终完成反应时的晶体状态,而不能确定其具体生长过程,所以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是否能够降低 CaCO_3 的前期生长速率还无法得知。

$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 组和 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 6\text{Al}$ 组均能观察到大量片状菱形方解石生成,砂颗粒表面几乎完全被覆盖,形成了较好的胶结效果。此外,还观察到许多类似球霏形的碳酸钙晶体生成并镶嵌在方解石之间或覆盖在砂颗粒表面。放大后发现,该晶体为针状文石。针状文石有利于填补缝隙,使砂颗粒更加紧密地胶结在一起,从而提高试样的胶结强度^[32-34]。

4 结论

基于 MICP 技术探讨氯化铝在不同钙源下对 MICP 固化效果的影响,通过砂柱注浆试验及水溶液实验,并进行 SEM 分析,得到以下结论:

1) 相同灌注次数下, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 组的 UCS 高于 CaCl_2 组,但 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 组的碳酸钙含量小于 CaCl_2 组。随着灌注次数的增加, UCS 与碳酸钙含量之间呈指数相关,且 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 组的增长趋势强于 CaCl_2 组。表明以醋酸钙为钙源比以氯化

钙为钙源的 MICP 固化效果更好。

2) 随着 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度的增加,不同钙源下试样的 UCS 和碳酸钙含量均呈先增加后减少的趋势。在相同 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度下, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + m\text{Al}$ 组的 UCS 均高于 $\text{CaCl}_2 + n\text{Al}$ 组,碳酸钙含量均小于 $\text{CaCl}_2 + n\text{Al}$ 组。表明醋酸钙结合 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的固化效果更佳,但 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对以氯化钙为钙源的试样强度优化效果更明显。其中,在研究条件下 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 添加量为 6 mmol/L 时为最优浓度。

3) 在不同灌注次数下, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的添加显著提高了不同钙源下试样的 UCS,表明 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的添加有利于减少灌注次数、节省原材料并降低经济成本。

4) SEM 结果表明, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 有助于碳酸钙晶体的形成,增强吸附性,从而提升“有效”碳酸钙的含量,实现固化强度的提升。

参考文献

- [1] 刘汉龙, 赵常, 肖杨. 微生物矿化反应原理、沉积与破坏机制及理论: 研究进展与挑战[J]. 岩土工程学报, 2024, 46(7): 1347-1358.
Liu H L, Zhao C, Xiao Y. Reaction principles, deposition and failure mechanisms and theories of biomineralization: progress and challenges[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2024, 46(7): 1347-1358. (in Chinese)
- [2] 沈征涛, 唐朝生, 顾凯, 等. 新形势下环境岩土工程的机遇和挑战[J]. 地球科学与环境学报, 2022, 44(6): 948-958.
Shen Z T, Tang C S, Gu K, et al. New challenges and opportunities in environmental geotechnical engineering[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2022, 44(6): 948-958. (in Chinese)
- [3] Fu T Z, Saracho A C, Haigh S K. Microbially induced carbonate precipitation (MICP) for soil strengthening: a comprehensive review[J]. Biogeotechnics, 2023, 1(1): 100002.
- [4] 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 C X, Wang A H, Wang X. Advances of soil improvement with bio-grouting[J]. Rock and Soil Mechanics, 2015, 36(6): 1537-1548. (in Chinese)
- [5] Liu H L, Chu J, Kavazanjian E. Biogeotechnics: a new frontier in geotechnical engineering for sustainability[J]. Biogeotechnics, 2023, 1(1): 100001.
- [6] Zhang Y, Hu X L, Wang Y J, et al. A critical review of biomineralization in environmental geotechnics: applications, trends, and perspectives[J]. Biogeotechnics, 2023, 1(1): 100003.

- [7] Wang Y Z, Konstantinou C, Tang S K, et al. Applications of microbial-induced carbonate precipitation: a state-of-the-art review[J]. *Biogeotechnics*, 2023, 1(1): 100008.
- [8] 曹光辉, 刘士雨, 俞缙, 等. 酶诱导碳酸钙沉淀(EICP)技术及其在岩土工程中的应用[J]. *高校地质学报*, 2021, 27(6): 754-768.
Cao G H, Liu S Y, Yu J, et al. Enzyme-induced calcium carbonate precipitation(EICP) and its application in geotechnical engineering[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2021, 27(6): 754-768. (in Chinese)
- [9] Almajed A, Lateef M A, Baig Moghal Aali, et al. State-of-the-art review of the applicability and challenges of microbial-induced calcite precipitation (MICP) and enzyme-induced calcite precipitation (EICP) techniques for geotechnical and geoenvironmental applications[J]. *Crystals*, 2021, 11(4): 370.
- [10] 程瑶佳, 唐朝生, 泮晓华, 等. 微生物矿化作用(MICP)-铺砂联合提高黄土抗侵蚀性试验研究[J]. *防灾减灾工程学报*, 2022, 42(5): 1010-1018.
Cheng Y J, Tang C S, Pan X H, et al. Experimental study on erosion resistance improvement in loess through coupled microbial mineralization(MICP)-sand paving[J]. *Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering*, 2022, 42(5): 1010-1018. (in Chinese)
- [11] 王恒星, 缪林昌, 孙潇昊, 等. 微生物诱导固化技术研究进展[J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2021, 48(1): 70-81.
Wang H X, Miao L C, Sun X H, et al. Research advances in microbially induced carbonate precipitation [J]. *Journal of Hunan University (Natural Sciences)*, 2021, 48(1): 70-81. (in Chinese)
- [12] 李驰, 田蕾, 董彩环, 等. 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[J]. *岩土力学*, 2022, 43(2): 307-316.
Li C, Tian L, Dong C H, et al. Experimental study on zinc-lead composite contaminated soil solidified/stabilized by MICP technology combined with porous silicon adsorption materials[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2022, 43(2): 307-316. (in Chinese)
- [13] 赵志峰, 邵光辉. 微生物诱导碳酸钙沉积加固海相粉土的试验研究[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2021, 29(1): 231-238.
Zhao Z F, Shao G H. Experimental study on marine silt reinforcement by microbial induced calcium precipitation [J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2021, 29(1): 231-238. (in Chinese)
- [14] Wang K D, Wu S F, Chu J. Mitigation of soil liquefaction using microbial technology: an overview[J]. *Biogeotechnics*, 2023, 1(1): 100005.
- [15] 吴超传, 郑俊杰, 赖汉江, 等. 微生物固化砂土强度增长机理及影响因素试验研究[J]. *土木与环境工程学报* (中英文), 2020, 42(1): 31-38.
Wu C C, Zheng J J, Lai H J, et al. Experimental study of the strength enhancing mechanism of bio-cemented sand and its influential factors[J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2020, 42(1): 31-38. (in Chinese)
- [16] 赖永明, 俞缙, 刘士雨, 等. 低pH值下微生物诱导碳酸盐沉淀加固尾矿砂试验研究[J]. *岩土力学*, 2024, 45(6): 1583-1596.
Lai Y M, Yu J, Liu S Y, et al. Experimental study on reinforcement of tailings sand by microbially induced carbonate precipitation at low pH[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2024, 45(6): 1583-1596. (in Chinese)
- [17] Wang S J, Shen T Y, Tian R M, et al. Uniformity evaluation and improvement technology of sandy clayey purple soil enhanced through microbially-induced calcite precipitation[J]. *Biogeotechnics*, 2023, 1(4): 100048.
- [18] 李明东, 张诗艾, 杨远江, 等. 植物脲酶诱导碳酸盐沉淀改良土体研究进展[J]. *华侨大学学报(自然科学版)*, 2024, 45(1): 1-9.
Li M D, Zhang S A, Yang Y J, et al. Research progress of soil improvement by plant urease induced carbonate precipitation[J]. *Journal of Huaqiao University (Natural Science)*, 2024, 45(1): 1-9. (in Chinese)
- [19] 张茜, 叶为民, 刘樟荣, 等. 基于生物诱导碳酸钙沉淀的土体固化研究进展[J]. *岩土力学*, 2022, 43(2): 345-357.
Zhang Q, Ye W M, Liu Z R, et al. Advances in soil cementation by biologically induced calcium carbonate precipitation[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2022, 43(2): 345-357. (in Chinese)
- [20] Xiao Y, He X, Zaman M, et al. Review of strength improvements of biocemented soils[J]. *International Journal of Geomechanics*, 2022, 22(11): 03122001.
- [21] Zhang Y, Guo H X, Cheng X H. Influences of calcium sources on microbially induced carbonate precipitation in porous media[J]. *Materials Research Innovations*, 2014, 18(Sup 2): S2-79-S2-84.
- [22] 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.
- [23] Imran Mal, Shinmura M, Nakashima K, et al. Effects of various factors on carbonate particle growth using ureolytic bacteria[J]. *Materials Transactions*, 2018, 59(9): 1520-1527.
- [24] 陈润发, 缪林昌, 孙潇昊, 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 R F, Miao L C, Sun X H, et al. Quantitative analysis of alumina addition on microbial remediation of concrete cracks[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2020, 41(3): 933-938, 951. (in Chinese)

- [25] 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)
- [26] 卫仁杰, 彭劼, 许鹏旭, 等. 铝离子絮凝剂对微生物加固砂土效果的影响试验研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2025, 47(1): 71-79.
Wei R J, Peng J, Xu P X, et al. Influence of aluminum ion flocculants on the effect of MICP reinforcement of sand[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2025, 47(1): 71-79. (in Chinese)
- [27] 江昭明, 陈永贵, 文子豪, 等. pH值对MICP固化修复镉污染尾矿的影响研究[J]. 岩土工程学报, 2025, 47(1): 38-47.
Jiang Z M, Chen Y G, Wen Z H, et al. Study on the effect of pH on MICP curing of cadmium contaminated tailings[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2025, 47(1): 38-47. (in Chinese)
- [28] 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)
- [29] Yao D F, Wu J, Wang G W, et al. Effect of wool fiber addition on the reinforcement of loose sands by microbially induced carbonate precipitation (MICP): mechanical property and underlying mechanism[J]. Acta Geotechnica, 2021, 16(5): 1401-1416.
- [30] 胡慧聪, 唐朝生, 沈征涛, 等. 微生物诱导碳酸盐沉淀技术强化生物炭固定铅的效果及机理研究[J]. 环境科学学报, 2023, 43(5): 441-449.
Hu H C, Tang C S, Shen Z T, et al. The effect and mechanism of microbial induced carbonate precipitation to enhance lead immobilization by biochar[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43(5): 441-449. (in Chinese)
- [31] 姜启武, 黄明, 崔明娟, 等. 钙源和 Ca^{2+} 浓度对EICP固化钙质砂效果影响的试验研究[J]. 工程地质学报, 2025, 33(3): 908-918.
Jiang Q W, Huang M, Cui M J, et al. Experimental study on the effect of calcium sources and Ca^{2+} concentration on eicp cured calcareous sand[J]. Journal of Engineering, 2025, 33(3): 908-918. (in Chinese)
- [32] Mi T W, Peng L G, Yu K Q, et al. Optimizing microbial- and enzyme-induced carbonate precipitation treatment regimes to improve the performance of recycled aggregate concrete[J]. Case Studies in Construction Materials, 2023, 19: e02261.
- [33] 李爽, 黄明, 崔明娟, 等. 纳米四氧化三铁对微生物诱导碳酸钙沉淀的作用效果与机理研究[J]. 材料导报, 2024, 38(20): 80-87.
Li S, Huang M, Cui M J, et al. Study on the effect and the mechanism of nano- Fe_3O_4 on microbially induced calcium carbonate precipitation[J]. Materials Reports, 2024, 38(20): 80-87. (in Chinese)
- [34] Li M D, Yang Y J, Zhang S A, et al. Effects of sorbitol and sucrose on soybean-urease induced calcium carbonate precipitate[J]. Biogeotechnics, 2023, 1(4): 100052.

(编辑 胡英奎)