

DOI:10.13409/j.cnki.jdpme.20221202002

# MICP结合南海岛礁资源加固珊瑚砂的方法及效果研究\*

卫仁杰, 彭 劼, 陈 泳, 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, 江苏 南京 210098)

**摘要:**为解决南海岛礁地基加固所需材料运输困难的问题,利用双极膜电渗析系统和海水生成盐酸,溶解岛礁上的珊瑚砂后得到MICP加固所需的自制钙源。然后通过自制钙源、化学纯钙源的MICP水溶液及砂柱加固对比试验,研究了自制钙源的适用性及加固效果。结果表明:通过双极膜电渗析装置可制得1.5 mol/L的盐酸,溶解珊瑚砂即可得到氯化钙纯度为94.9%以上的自制氯化钙溶液,其MICP水溶液试验的效果优于化学纯钙源组,自制钙源组的加固后砂柱强度均值为2.1 MPa,远高于化学纯钙源组的628 kPa。自制钙源中的镁、铝离子等能改变沉淀矿物形貌和成分,同时可生成更多的碳酸钙,使得自制钙源组加固砂柱的总体效果优于化学纯钙源组。

**关键词:** 微生物诱导碳酸钙沉淀; 双极膜电渗析; 钙源; 珊瑚砂; 加固效果

**中图分类号:** TU43   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1672-2132(2023)06-1255-11

## Study on Methods and Effects of Coral Sand Reinforcement by MICP Combined with Reef Resources in South China Sea

WEI Renjie, PENG Jie, CHEN Yong, XU Pengxu, LI Liangliang

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

**Abstract:** In order to solve the problem of difficult transportation of materials for the foundation reinforcement of islands and reefs in the South China Sea, this paper uses bipolar membrane electro dialysis system and seawater to generate hydrochloric acid that dissolves the coral sand on the islands and reefs, and obtain the self-made calcium source for the reinforcement of MICP. Then, the feasibility and reinforcement effect of self-made calcium source were studied through comparative tests of self-made calcium source, the chemically pure calcium source MICP aqueous solution, and sand column reinforcement. The research results show that: 1.5 mol/L hydrochloric acid can be prepared by the bipolar membrane electro dialysis device, and the self-made calcium chloride solution with a purity of 94.9% or more can be obtained by dissolving the coral sand. The effect of the MICP water solution test is better than that in both the chemically pure and the self-made calcium source group, with the average strength of the reinforced sand column being 2.1 MPa, significantly higher than the 640 kPa achieved by the chemically pure calcium source group. The magnesium and aluminum ions

\* 收稿日期:2022-12-02;修回日期:2023-02-16

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)资助

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

in the self-produced calcium source can change the morphology and composition of the precipitated minerals, while generating more calcium carbonate, making the self-produced calcium source group's overall effect on strengthening the sand column superior to that of the chemically pure calcium source group.

**Keywords:** MICP; bipolar membrane electrodialysis; calcium source; coral sand; reinforcement effect

## 0 引言

海洋强国的发展离不开南海岛礁的扩大和建设,扩大南海岛礁的主要材料为吹填珊瑚砂,吹填后的珊瑚砂场地往往需要进一步的加固才能满足后续的建设要求。但是通常的地基加固方法需要大量建筑材料如水泥、石灰等,而岛礁又远离大陆,建筑材料的运输成本很高,且常规加固方法对岛礁周围环境也有一定的不利影响<sup>[1]</sup>。

微生物诱导碳酸钙沉积(microbially induced carbonate precipitation, 后文缩写为MICP)因其具有能耗低、污染小的优点,并且应用领域较为广泛,在加固土体、污染物处理等方面逐渐受到广泛的关注<sup>[2-6]</sup>。目前有大量文献研究了该技术应用于陆源砂的实践<sup>[7-10]</sup>,但是在钙质砂中的应用研究较少。郑俊杰等<sup>[11]</sup>开展了MICP胶结钙质砂的强度试验,验证了MICP加固钙质砂的可行性;方祥位等<sup>[12-14]</sup>和马瑞男等<sup>[15]</sup>则探讨了注浆方式、颗粒粒径、颗粒级配、密实度等因素对微生物固化钙质砂的强度、渗透性的影响;肖鹏等<sup>[16-17]</sup>开展了温控微生物加固钙质砂模型地基振动台模型试验,发现微生物加固能显著改善钙质砂地基土的动力与抗液化特性。

MICP加固过程需要的材料主要有菌液及胶结液,胶结液一般包括钙源和尿素。微生物水解尿素产生碳酸根离子,跟钙离子反应生成碳酸钙结晶,从而起到胶结、填充土体的加固作用。尿素的合成比较复杂,本文主要考虑钙源的就地资源利用生成方法及应用。通常的钙源包括氯化钙、乙酸钙、硝酸钙<sup>[18-20]</sup>等,其中氯化钙作为钙源时,具有能使MICP试验中产生较多稳定方解石形态的碳酸钙的优点<sup>[21-22]</sup>。国内外相关学者在钙源的获取方面做了一些探究。蛋壳、贝壳等壳类物质主要成分是碳酸钙,可作为钙离子的来源,S. G. Choi等<sup>[23]</sup>利用醋酸提取蛋壳中的钙离子用于MICP固化砂柱,固化后砂柱的抗压强度达400 kPa,效果与试剂级氯化钙相当。梁仕华等<sup>[24-25]</sup>利用硝酸提取贝壳、蛋壳中的钙

离子用于MICP加固,固化后砂柱的强度达0.85 MPa,SEM和XRD分析表明其碳酸钙沉淀基本为球霏石晶体。海水中含有少量的钙离子,L. Cheng等<sup>[26]</sup>利用海水中的钙离子加固多孔沙质土壤,经处理200次后强度可达300 kPa,杨司盟等<sup>[27]</sup>利用浓缩海水作为钙源用于MICP固化砂柱,将海水浓缩三倍,此时钙离子含量为0.033 mol/L,加固后无侧限抗压强度达653 kPa。钙质砂本身就可以进行处理得到钙源,L. Liu等<sup>[28]</sup>利用乙酸提取钙质砂中的钙离子用于钙质砂的固化,随着胶结溶液用量的增加,砂柱的强度、刚度呈指数增长,扫描电镜和XRD分析表明,钙质砂颗粒表面及其接触点生成了文石晶体且可溶性钙处理的效果优于氯化钙的效果。以上研究说明,若能通过一定方法从含钙量丰富的物质中提取钙离子便能用于MICP的加固过程。

南海岛礁本身即有着丰富的珊瑚砂及海水资源,珊瑚砂的主要成分为碳酸钙,而海水中富含氯离子。因此,本文通过双极膜电渗析系统,先从海水中制备出盐酸溶液,并用提取的盐酸溶解珊瑚砂,从而得到以氯化钙为主的混合溶液,将该混合溶液用于MICP珊瑚砂加固,并与常规的化学纯氯化钙溶液进行对比,研究了MICP结合南海岛礁资源加固珊瑚砂的方法及其效果。该研究能够较好的解决南海岛礁建筑材料运输困难的问题,具有重要的理论和应用价值。

## 1 试验材料

### 1.1 试验用砂

试验所用的珊瑚砂取自中国南海某岛,是以珊瑚碎屑和贝壳碎片为主的钙质砂,规格多样,微孔丰富,含碱性物质,其钙质含量达90%<sup>[29]</sup>。将珊瑚砂过筛,得到其颗粒分布曲线如图1所示。

不同地域的珊瑚砂由于形成环境不同,成分上也存在些许差异,通过能谱仪进一步分析珊瑚砂中的元素种类及含量,结果见表1,试验珊瑚砂中最主要的元素为Ca、O、C,另外还有少量的Mg和Na。

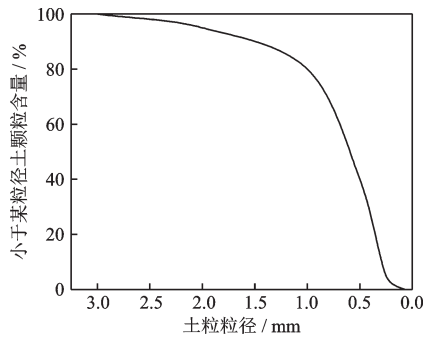


图1 试验中的珊瑚砂颗粒级配曲线

Fig.1 Distribution curve of coral sand in the experiment

表1 珊瑚砂成分

Table 1 Composition of coral sand

元素	Ca	O	C	Mg	Na
质量分数/%	57.70	34.51	6.50	0.83	0.46

## 1.2 细菌及培养

本文试验用茵巴氏生孢八叠球菌(*Sporosarcina pasteurii*, DSM 33)(又称巴氏芽孢杆菌),购自中国科学院微生物研究所,是一种好氧的革兰氏阳性菌,其自身的新陈代谢作用能产生大量的高活性脲酶。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  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,并调节 pH 到 8.5 左右。培养条件为:按 1%(V/V)比例接种,置于震荡速度为 121 rpm,温度为 30 °C 的恒温震荡培养箱中培养。培养 20 小时左右收集微生物置于冰箱内(4 °C)冷藏至使用,本批试验用微生物处理后的平均脲酶活性为  $7.8 \pm 0.5 \text{ mM urea hydrolysed} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\text{OD}_{600} = 1.2 \pm 0.2$ 。

## 1.3 海水

南海岛礁附近的海水各类物质含量见表 2。由于南海岛礁均建有海水淡化厂,其所排废水为 2~3 倍浓度海水,因此本文试验采用 2 倍浓缩海水,试验采用人工配制海水,其各类物质含量为表 1 中的 2 倍。

表 2 海水成分

Table 2 Composition of seawater

成分	含量/( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
NaCl	23.9
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10.8
$\text{NaSO}_4$	4
$\text{CaCl}_2$	1.25
$\text{NaHCO}_3$	0.2
KCl	0.7
KBr	0.1
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0.03

## 1.4 胶结液

本试验中胶结液采用尿素和氯化钙混合液。试验中的钙源与尿素浓度均各自为 0.5 mol/L。为了进行对照,试验中的氯化钙分为自制钙源和常规的化学纯氯化钙,尿素均为化学纯。自制钙源的制备方法参见第 2.1 节。

## 2 试验方法

本文的试验包括自制钙源的制备、不同钙源的 MICP 水溶液对比试验及不同钙源的 MICP 砂柱对比试验,以及相应的一些检测试验。

### 2.1 自制钙源的制备

岛礁上的珊瑚砂及海水富含钙离子和氯离子,考虑到实际应用的安全性、易操作性及经济性,本文采用双极膜电渗析法生成钙源。

图 2 为双极膜水解原理图。其水解原理为:在双极膜两侧加上电压时,溶液中的离子发生定向迁移,与此同时水分子会透过双极膜进入到中间层,在两侧的交换膜活性基团作用下发生水解生成氢离子和氢氧根离子,消耗的水又通过周围溶液中的水向膜中间渗透而弥补。双极膜水解离速率是常规水解离的 5 千万倍,因此能耗大大降低。

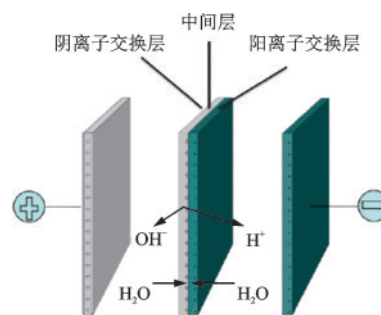


图 2 双极膜水解原理图

Fig.2 Schematic diagram of bipolar membrane hydrolysis

电渗析是指溶液中的离子在电场作用下通过具有选择性的离子交换膜的分离过程。其核心部分为阴阳离子交换膜,阳离子交换膜只允许阳离子通过,阴离子交换膜只允许阴离子通过,因此可对溶液中的离子进行选择性分离。

双极膜电渗析(BMED)是将双极膜与离子交换膜结合,组成不同的隔室(包括酸室、碱室以及料液室),在一定的电压作用下,阴阳离子能分别通过阴阳离子交换膜,与双极膜产生的氢离子以及氢氧根离子结合产生对应的酸和碱。以三隔室型的氯化钠(或者硫酸钠)酸碱制备为例,如图3所示。

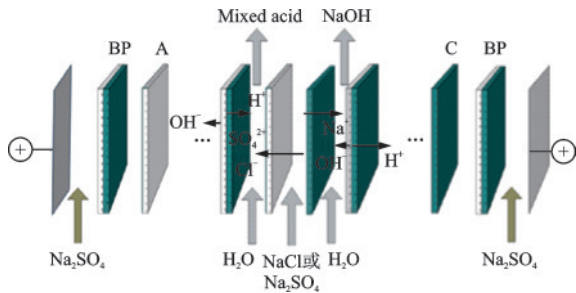


图3 双极膜制酸碱原理图

Fig.3 Schematic diagram of acid-base production by bipolar membrane

两端加电压后,料液室中的氯离子(硫酸根离子)将会通过阴离子交换膜向阳极移动,而对应的钠离子将会通过阳离子交换膜向阴极移动。同时,双极膜中间层的水分子在活性基团的催化作用下产生氢离子以及氢氧根离子。在酸室,中间层的氢离子将会通过双极膜的阳面与氯离子(硫酸根离子)形成氯化氢(盐酸);而在碱室,中间层的氢氧根离子将会通过双极膜的阴面与钠离子形成氢氧化钠(图中BP表示双极膜)。

双极膜电渗析分离技术使酸碱生产的工业化发展迅速<sup>[30]</sup>。产物收率高,且无废液废渣对环境造成污染<sup>[31]</sup>。在酸碱生产过程中,选择最适于双极膜电渗析运行的装置构型也成为提高经济效益的关键一步。

海水中的主要盐成分为氯化钠,本文主要利用双极膜电渗析系统对海水及浓缩海水进行盐酸制备,然后将珊瑚砂直接放置、浸泡到盐酸中,从而生成较高浓度的氯化钙溶液。

## 2.2 自制钙源的装置与方案

试验采用的双极膜电渗析系统如图4所示,主要由膜堆、电极、磁力泵及输入输出管路等组成,该设备由杭州瑞沁环保有限公司提供。电渗析所用阴极和阳极为钛涂钎材料,膜采用BP-A-C-BP的组合方式。



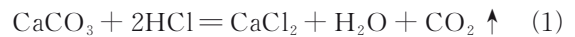
图4 盐制酸碱双极膜试验装置及膜堆图

Fig.4 Diagram of the test device and membrane stack of the bipolar membrane for the production of acid and alkali from salt

如表2所示,海水中的氯化钠浓度约为0.4 mol/L,2倍浓缩海水的氯化钠浓度约为0.8 mol/L,因此本文采用两倍浓缩海水进行双极膜电渗析实验。浓缩海水中有一定量的钙离子和镁离子,直接进行制盐酸的话,会产生一定的沉淀,阻碍盐酸制备过程,因此利用NaOH作为钙镁沉淀剂,而NaOH也是制盐酸过程中的附属产物,所以并不需要从别处运输额外的材料。

将钙镁沉淀后的海水加到料液槽、在酸液槽和碱液槽分别加入纯水后通电,在实验过程中,控制循环流速为15 L/h,分别将直流电流控制在3、4 A,记录电压值、酸浓度、酸产量等。

盐酸制备后,将珊瑚砂与盐酸混合即可得到氯化钙溶液。由于珊瑚砂的主要成分为碳酸钙,因此两者发生反应如下:



## 2.3 水溶液试验

选用100 mL活性满足要求的菌液与1 L胶结液进行反应。胶结液分别采用自制钙源与化学纯尿素的混合液、化学纯钙源与化学纯尿素的混合液,每隔12小时加入100 mL,每个水溶液试样一共加10轮胶结液,试样参数见表3。上述材料均经高温高压消毒后使用。反应完成后使用抽滤装置获得生成物并烘干测定质量。

表3 水溶液试样参数

Table 3 Sample parameters of aqueous solution

胶结液成分	细菌	胶结液用量/胶结液注入	
	用量/mL	(mL/轮)	轮次/次
化学纯氯化钙与尿素	100	100	10
自制消毒氯化钙与尿素	100	100	10

## 2.4 砂柱试验

将洗净烘干后的珊瑚砂在圆筒模型槽中制成高度为底部直径为5 cm,高度为10 cm的砂柱,试验装置如图5所示。土粒比重为 $G_s=2.8$ ,最大干密度为 $1.45 \text{ g/cm}^3$ ,最小干密度为 $1.02 \text{ g/cm}^3$ ,砂柱的相对实度为0.8,不均匀系数为3.00,曲率系数为1.08,主要粒径参数 $D_{10}=0.31$ , $D_{30}=0.43$ , $D_{50}=0.63$ , $D_{60}=0.73$ 。试验用砂属于级配不良砂<sup>[32]</sup>。

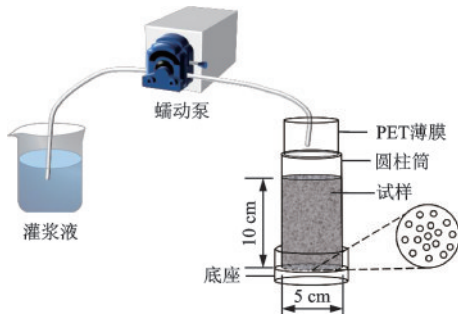


图5 MICP砂柱试验装置示意

Fig.5 Schematic diagram of MICP sand column test device

先注入约1倍孔隙体积(本研究中为70 mL)的固定液(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<sup>[33]</sup>。接着注入1倍孔隙体积的菌液,静置5~6小时后灌入1倍孔隙体积的胶结液。理论上1 M尿素与1 M氯化钙最终可转化为1 M碳酸钙,因而胶结液中尿素与氯化钙的溶质浓度比例一般为1:1<sup>[34]</sup>,且菌液在一定条件下消耗尿素能力是有限的,尿素过量对MICP反应不利<sup>[35]</sup>,所以胶结液为浓度0.5 mol/L的氯化钙和尿素混合液,灌入胶结液后静置6~10小时进行下一次胶结液灌注。本试验中,固定液与菌液均只灌注一次,胶结液灌注10次。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 $6 \text{ mL/min}$ <sup>[36]</sup>。因不同温度下的MICP试验均能有效生成碳酸钙沉积并加固土体<sup>[22,37]</sup>,且1982—2015年南海珊瑚礁区的月平均海洋表面温变化范围为 $22.02\sim 30.88 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[38]</sup>。为试验方便,本文试验过程中温度维持在室温 $25\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

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小时去除砂柱含有的可溶物质,在 $60\sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下烘48小时后用于后续的检测。

## 2.5 相关的检测试验

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 $\pm 0.5\%$ ,加载板的速度为 $1.0 \text{ mm/min}$ 。

(2)碳酸钙生成质量测量。由于珊瑚砂本身为碳酸钙,无法通过酸洗法测定碳酸钙生成量,故本文采用称重法进行测定,试样加固前的质量记为 $m_1$ ,取无侧限抗压试验结束后的试样进行完全粉碎,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 $m_2$ ,则碳酸钙含量可由下式计算得到:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

(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 $8^\circ$ 每分钟。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。

(4)ICP-MS试验。将双极膜电渗析制备得到的盐酸溶液与珊瑚砂混合可得氯化钙溶液,使用型号为Agilent7500的测试仪测定溶液中的离子成分,并结合珊瑚砂XRF的试验结果确定自制钙源中的杂质成分。

## 3 试验结果与分析

### 3.1 自制钙源的能耗与纯度

由双极膜电渗析系统产出的盐酸浓度为 $1.5 \text{ mol/L}$ ,得到的盐酸产量如图6所示,控制电流为4 A时盐酸的产量高于3 A;结合图7电压变化曲线可得图8能耗曲线。

由能耗及产量可知,每生产1 g纯盐酸(0.027 mol),控制电流3 A条件下,消耗电量 $4.93 \text{ W}\cdot\text{h}$ ,在控制电流4 A条件下,消耗电量 $5.75 \text{ W}\cdot\text{h}$ 。

能耗成本考虑控制电流3 A,则生产1 mol纯盐酸耗电量为 $0.18 \text{ kW}\cdot\text{h}$ 。双极膜16张,阴阳离子交换膜各8张,每张 $96 \text{ cm}^2$ ,其中双极膜的价格为 $3500 \text{ 元/m}^2$ ,阴离子和阳离子交换膜的价格均为 $2500 \text{ 元/m}^2$ ,膜的成本总计921元,电极成本为800元,其余设备合计约为2000元。这是小型试验设

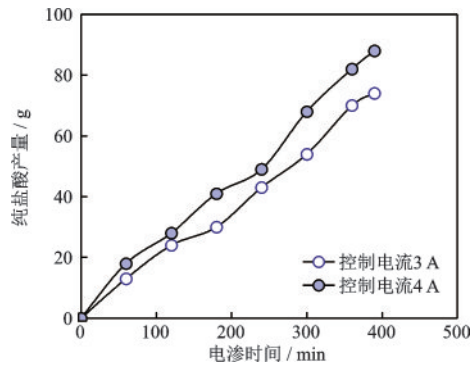


图6 不同电流下的盐酸产量

Fig.6 Hydrochloric acid production under different currents

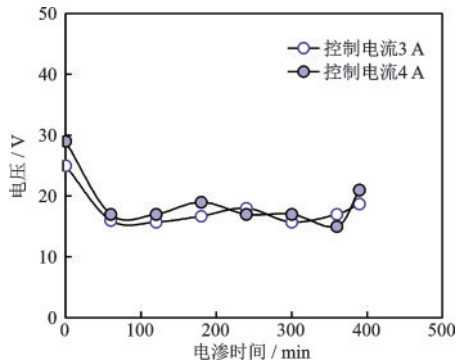


图7 电压变化

Fig.7 Voltage variation diagram

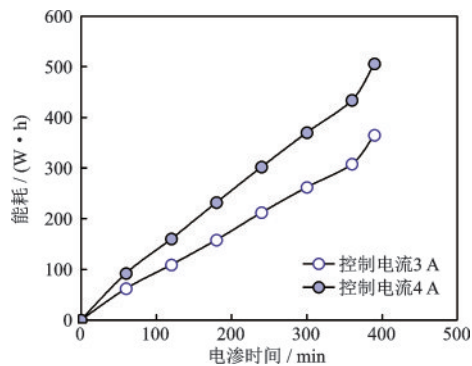


图8 能耗曲线

Fig.8 Energy consumption curve

备的费用估算,如果考虑现场试验的规模,单价将会更低,并且设备的成本可能都抵不上一批原材料的成本和运费,因此利用海水进行盐酸制备并进一步获得高浓度的钙源,在经济上是可行的。

将制得的盐酸与珊瑚砂混合后,珊瑚砂被溶解,形成以氯化钙为主的混合溶液,用EDTA滴定法将得到的混合溶液稀释至0.5 mol/L并进行ICP-MS试验,可知混合溶液中的成分见表4。

可知自制钙源溶液中氯化钙的含量为94.9%,

表4 自制钙源溶液的成分

Table 4 Composition of self-made calcium source solution

成分	含量/(mol·L <sup>-1</sup> )
氯化钙	0.5
氯化镁	0.017
氯化钠	0.01
氯化铝	4×10 <sup>-6</sup>

此外还含有少量的氯化镁、氯化钠及微量的氯化铝。显示其主要成分为钙盐,含有少量镁、硅、铝、钠等元素,ICP-MS试验的结果与能谱仪中分析的珊瑚砂中元素种类较为吻合。

### 3.2 水溶液试验碳酸钙生成量

由表5可知:化学纯氯化钙与尿素作为胶结液时碳酸钙的生成量为18.53 g;自制钙源与尿素作为胶结液时碳酸钙的生成量为29.14 g,比化学纯钙源组多57.2%。X. H. Sun等<sup>[39]</sup>发现增加镁离子可以提高脲酶活性,但浓度不宜过高。在相同条件下,无论温度和时间如何,碳酸镁的产率都要比碳酸钙的产率小得多。H. Yasuhara等<sup>[40]</sup>在在实验中加入镁以优化碳酸盐沉淀的速率和量,当脲酶浓度为1.0 g/L时,镁能使碳酸盐的沉淀率提高到90%。因此自制的钙源水溶液效果优于化学纯钙源,其用于MICP的可行性得到了进一步验证。

表5 水溶液试验碳酸钙生成量

Table 5 Amount of calcium carbonate produced in aqueous solution test

胶结液成分	碳酸钙生成量/g
化学纯氯化钙与尿素	18.53
自制消毒氯化钙与尿素	29.14

### 3.3 砂柱的物理力学指标

图9为固化后的砂样无侧限抗压强度及碳酸钙生成量。

可知以自制钙源组固化后砂柱的无侧限抗压强度均值为2161 kPa,碳酸钙生成量为14.5%,而化学纯钙源组固化后砂柱的无侧限抗压强度均值为628 kPa,碳酸钙生成量为9.9%,自制钙源组比化学纯钙源组固化后砂柱的强度及碳酸钙生成量分别提高了244%和46.5%。

自制钙源组固化砂柱的效果更优的原因,如前所述,应该主要是由于自制钙源溶液中有镁离子的

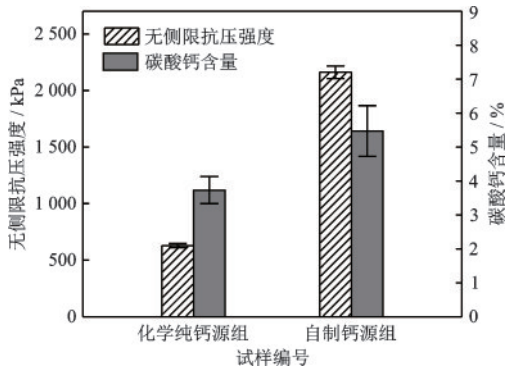


图9 砂柱的强度与碳酸钙生成量

Fig.9 Strength of sand column and calcium carbonate production

存在,使得MICP反应生成更多的碳酸钙,因此其强度也高于化学纯钙源组。本文试验结果表明自制钙源用于MICP加固是可行的。

### 3.4 砂柱微观及矿物成分分析

图10为珊瑚砂及固化后砂样的XRD测试结果,其中各矿物的相对含量见表6。

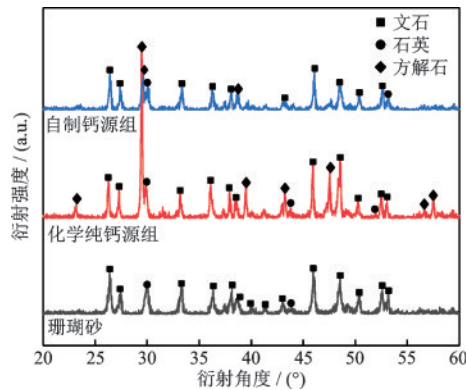


图10 珊瑚砂以及固化体的XRD结果

Fig.10 XRD results of coral sand and solidified body

表6 珊瑚砂及固化体矿物成分含量

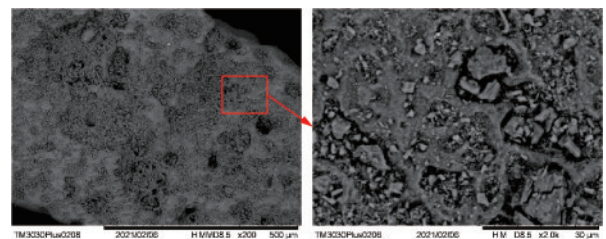
Table 6 Mineral content of coral sand and solidified body

组别	相物及含量/%		
	文石	方解石	石英
珊瑚砂	81.5	0	18.5
化学纯钙源组	44.2	47.7	8.2
自制钙源组	65.9	31.6	2.5

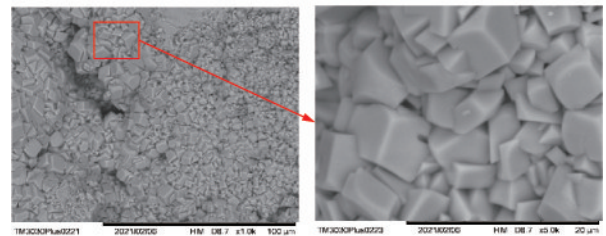
珊瑚砂原状样主要由文石形态的碳酸钙组成,此外还含有少许的石英;化学纯钙源组固化砂样的XRD结果表明,除了文石形态的碳酸钙和石英外,还有大量方解石形态的碳酸钙,这表明化学纯钙源

组生成的碳酸钙绝大多数是方解石,与J. T. De-Jong等<sup>[41]</sup>的结论相同。自制钙源组的固化砂样的XRD结果显示有方解石形态的碳酸钙生成,但其比例低于化学纯钙源组,而文石形态的碳酸钙却有大幅增加,表明自制钙源组生成的碳酸钙除了方解石外,还有较多文石,产生上述现象的主要原因是自制钙源中镁离子的存在,E. Loste等<sup>[42-44]</sup>通过研究发现:镁离子的存在会抑制方解石形态的碳酸钙生成,促进文石形态的碳酸钙生成。

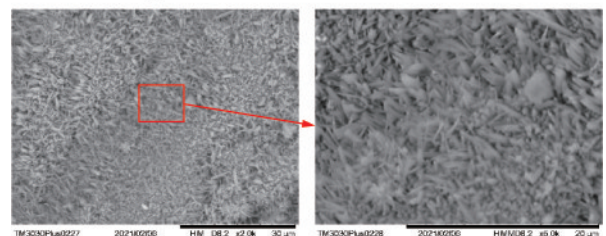
珊瑚砂与固化体的SEM扫描电镜结果如图11所示,可以发现珊瑚砂表层有大小不一的孔隙,颗粒与颗粒之间的连结较差,这与孙宗勋<sup>[45]</sup>对珊瑚砂孔隙的研究结果相似。化学纯钙源组的固化样SEM结果显示珊瑚砂的孔隙被方形碳酸钙所填充,但仍有部分孔隙;而自制钙源组的固化砂样SEM结果显示颗粒间的孔隙几乎都被针状形态的碳酸钙所填充。结合XRD结果可以得到:化学纯钙源组主要生成方解石形态,能将砂颗粒胶结成整体;自制钙源组主要生成条形的针状文石晶体,能将砂颗粒间的孔隙有效填充并将松散的砂颗粒粘结成整体,所得的SEM微观结果与前述结论一致。



(a) 珊瑚砂SEM结果



(b) 化学纯钙源组固化后砂样的SEM结果



(c) 自制钙源组固化后砂样的SEM结果

图11 珊瑚砂以及固化体的SEM结果

Fig.11 SEM results of coral sand and solidified body

## 4 讨 论

本文提出了一种 MICP 结合南海岛礁资源加固珊瑚砂的方法,以海水淡化工厂的废液为原料,通过双极膜电渗析系统制备盐酸,溶解珊瑚砂获得自制钙源,自制钙源溶液中钙离子的含量为 94.9%,此外还含有少量的镁离子、钠离子及微量的铝离子。

X. C. Xu 等<sup>[46]</sup>通过研究发现  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ /尿素胶结液中的镁离子提高了钙离子的利用率,使砂土基体中析出更多的碳酸钙,因此,镁离子的参与将有助于生物胶结砂样获得更高的无侧限抗压强度,当 0.01 M 镁离子作为胶结液中的添加剂时,生物胶结样品的单抗强度可提高 40%。镁离子也存在改变了碳酸钙形态,不同形态的碳酸钙对固化体的性质有着较大的影响,文石晶体的莫氏硬度<sup>[47]</sup>为 3.5~4,方解石的莫氏硬度<sup>[48]</sup>为 3。由于文石的微观形貌为针簇状,各小晶体相互咬合交错,交界面积很大,而方解石微观形貌为菱面状,其交界接触面积一般是面与面接触,交界面积很小,相比方解石,文石更能抵抗摩擦力,进而可以提高加固体的强度<sup>[49]</sup>。

自制钙源溶液中还存在铝离子,有研究发现<sup>[50]</sup>,在 MICP 试验胶结液中加入少量氯化铝,氯化铝参与反应生成絮凝物沉淀,能够吸附孔隙中游离的碳酸钙,从而提高 MICP 加固体强度。

## 5 结 论

为了解决南海岛礁地基加固建筑材料难以获得的问题,本文以海水淡化工厂的废液为原料,通过双极膜电渗析系统制备盐酸,溶解珊瑚砂获得 MICP 钙源固化钙质砂,开展了 MICP 水溶液及砂柱加固试验,并与化学纯钙源进行了对比研究,得到了如下结论:

(1)以海水淡化工厂的废液即 2 倍浓度海水为原料,通过双极膜电渗析装置可制得 1.5 mol/L 的盐酸溶液,且生产 1 mol 的纯盐酸耗电量为 0.18 kW·h,成本低廉,使用该盐酸溶解珊瑚砂可得纯度 94.9% 以上的自制氯化钙溶液,可用于 MICP 的钙源。

(2)进行 MICP 水溶液试验时,由于镁离子的作用,自制钙源与尿素作为胶结液时碳酸钙的生成量

比化学纯钙源组多 57.2%,证实了自制钙源用于 MICP 的可行性。

(3)通过砂柱试验,自制钙源组可将砂柱强度加固到 2.1 MPa,固化后的砂样强度与碳酸钙生成量均高于化学纯钙源组的固化体,表明自制钙源用于 MICP 加固前景广阔。

(4)溶解珊瑚砂获得自制钙源中含有少量的镁离子及微量的铝离子,能改变沉淀矿物形貌和成分,同时可生成更多的碳酸钙,提高 MICP 加固体强度。

## 参考文献:

- [1] DeJong J T, Mortensen B M, Martinez B C, et al. Bio-mediated soil improvement[J]. Ecological Engineering, 2008, 36(2): 197-210.
- [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] 方祥位,李晶鑫,李捷,等.珊瑚砂微生物固化体三轴压缩试验及损伤本构模型研究[J].岩土力学,2018,39(增1):1-8.  
Fang X W, Li J X, Li J, et al. Study of triaxial compression test and damage constitutive model of biocemented coral sand columns [J]. Rock and Soil Mechanics, 2018, 39(Sup1): 1-8. (in Chinese)
- [4] 赵志峰,孔繁浩.土体环境对微生物诱导碳酸钙沉积加固海相粉土的影响研究[J].防灾减灾工程学报,2018,38(4):608-614,692.  
Zhao Z F, Kong F H. Effects of soil environment on microbially induced calcite precipitation in marine silt [J]. Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering, 2018, 38(4): 608-614, 692. (in Chinese)
- [5] 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 P, Shao G H, Huang R P. Mechanical properties and constitutive model of MICP-cemented sand [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2019, 49(4): 720-726. (in Chinese)
- [6] 董博文,刘士雨,俞缙,等.靶向激活产脲酶微生物加固钙质砂试验研究[J].岩土工程学报,2021,43(7):1315-1321.

- Dong B W, Liu S Y, Yu J, et al. Experimental study on reinforcement of calcareous sand by targeting activation of microbes producing urease [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2021, 43(7): 1315-1321. (in Chinese)
- [7] 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)
- [8] 程晓辉, 麻强, 杨钻, 等. 微生物灌浆加固液化砂土地基的动力反应研究[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(8): 1486-1495.
- Cheng X H, Ma Q, Yang Z, et al. Dynamic response of liquefiable sand foundation improved by bio-grouting [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013, 35(8): 1486-1495. (in Chinese)
- [9] 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.
- Tang Y F, Guo Z J, Chen H J, 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. (in Chinese)
- [10] 刘志明, 孙益成, 冯清鹏, 等. MICP胶结液中尿素过量的影响研究[J]. 防灾减灾工程学报, 2020, 40(4): 574-580.
- Liu Z M, Sun Y C, Feng Q P, et al. Study on influence of excess urea in MICP cementation solution [J]. Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering, 2020, 40(4): 574-580. (in Chinese)
- [11] 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 J J, Wu C C, Song Y, 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. (in Chinese)
- [12] 方祥位, 申春妮, 楚剑, 等. 微生物沉积碳酸钙固化珊瑚砂的试验研究[J]. 岩土力学, 2015, 36(10): 2773-2779.
- Fang X W, Shen C N, Chu J, et al. An experimental study of coral sand enhanced through microbially-induced precipitation of calcium carbonate [J]. Rock and Soil Mechanics, 2015, 36(10): 2773-2779. (in Chinese)
- [13] 李捷, 方祥位, 申春妮, 等. 颗粒级配对珊瑚砂微生物固化影响研究[J]. 水利与建筑工程学报, 2016, 14(6): 7-12, 43.
- Li J, Fang X W, Shen C N, et al. Influence of grain composition on coral sand Bio-cementation [J]. Journal of Water Resources and Architectural, 2016, 14(6): 7-12, 43. (in Chinese)
- [14] 欧益希, 方祥位, 申春妮, 等. 颗粒粒径对微生物固化珊瑚砂的影响[J]. 水利与建筑工程学报, 2016, 14(2): 35-39.
- Ou Y X, Fang X W, Shen C N, et al. Influence of particle sizes of coral sand on Bio-cementation [J]. Journal of Water Resources and Architectural, 2016, 14(2): 35-39. (in Chinese)
- [15] 马瑞男, 郭红仙, 程晓辉, 等. 微生物拌和加固钙质砂渗透特性试验研究[J]. 岩土力学, 2018, 39(增2): 217-223.
- Ma R N, Guo H X, Cheng X H, et al. Permeability experiment study of calcareous sand treated by microbially induced carbonate precipitation using mixing methods [J]. Rock and Soil Mechanics, 2018, 39(Sup2): 217-223. (in Chinese)
- [16] 肖鹏, 刘汉龙, 史金权, 等. 微生物加固钙质砂地基动力响应特性研究[J]. 岩土工程学报, 2023, 45(6): 1-11.
- Xiao P, Liu H L, Shi J Q, et al. Dynamic responses of calcareous foundation reinforced by microbially induced calcite precipitation [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2023, 45(6): 1-11. (in Chinese)
- [17] 肖鹏, 刘汉龙, 张宇, 等. 微生物温控加固钙质砂强度特性研究[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)
- [18] 朱纪康, 周杨, 王殿龙, 等. 基于微生物诱导矿化的钙质砂加固影响因素[J]. 地质科技情报, 2019, 38(6): 206-211.
- Zhu J K, Zhou Y, Wang D L, et al. Affecting factors for calcareous sand reinforcement based on microbial induced mineralization [J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2019, 38(6): 206-211. (in Chinese)
- [19] 李成杰, 魏桃员, 季斌, 等. 不同钙源及Ca<sup>2+</sup>浓度对MICP的影响[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(3): 30-34.
- Li C J, Wei T Y, Ji B, et al. Study on MICP affected by different calcium sources and Ca<sup>2+</sup> concentrations [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(3): 30-34. (in Chinese)

- [20] 王铖. 不同钙源及营养盐浓度对MICP胶结的影响研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2020.  
Wang C. Effects of different calcium sources and Nutrient concentrations on MICP cementation[D]. Wuhan: HuBei University of Technology, 2020. (in Chinese)
- [21] 王瑞兴, 钱春香, 王剑云. 微生物沉积碳酸钙研究[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2005, 35(增1): 191-195.  
Wang R X, Qian C X, Wang J Y. Study on microbiological precipitation of  $\text{CaCO}_3$ [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2005, 35(Sup1): 191-195. (in Chinese)
- [22] 王绪民, 崔芮, 王铖. 微生物诱导  $\text{CaCO}_3$  沉淀胶结砂室内试验研究进展[J]. 人民长江, 2019, 50(9): 153-160.  
Wang X M, Cui R, Wang C. Research progress on laboratory cementitious sand experiments by microbial induced  $\text{CaCO}_3$  precipitation[J]. Yangtze River, 2019, 50(9): 153-160. (in Chinese)
- [23] Choi S G, Wu S F, Chu J. Biocementation for sand using an eggshell as calcium source[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2016, 142(10): 1-4.
- [24] 梁仕华, 陈俊涛, 牛九格, 等. 厨余垃圾蛋壳与贝壳在MICP技术中的应用研究[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(8): 7-12.  
Liang S H, Chen J T, Niu J G, et al. Study on utilization of eggshell and scallop shell in microbial induced calcium carbonate precipitation[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(8): 7-12. (in Chinese)
- [25] 梁仕华, 林坚鹏, 牛九格, 等. 生蚝壳作为微生物固化砂土钙源的试验研究[J]. 广东工业大学学报, 2020, 37(1): 48-52.  
Liang S H, Lin J P, Niu J G, et al. An experimental study of oyster shell as calcium source for microbial solidification [J]. Journal of Guangdong University of Technology, 2020, 37(1): 48-52. (in Chinese)
- [26] Cheng L, Shahin M A, Cord-Ruwisch R, et al. Biocementation of sandy soil using microbially induced carbonate precipitation for marine environments [J]. Géotechnique, 2014, 64(12): 1010-1013.
- [27] 杨司盟, 彭劼, 温智力, 等. 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[J]. 岩土力学, 2021, 42(3): 746-754.  
Yang S M, Peng J, Wen Z L, et al. Application of concentrated seawater as calcium source solution in sand reinforcement using MICP[J]. Rock and Soil Mechanics, 2021, 42(3): 746-754. (in Chinese)
- [28] Liu L, Liu H L, Xiao Y, et al. Biocementation of calcareous sand using soluble calcium derived from calcareous sand [J]. Bulletin of Engineering Geology & the Environment, 2017, 17: 1106-1116.
- [29] 朱长歧, 陈海洋, 孟庆山, 等. 钙质砂颗粒内孔隙的结构特征分析[J]. 岩土力学, 2014, 35(7): 1831-1836.  
Zhu C Q, Chen H Y, Meng Q S, et al. Microscopic characterization of intrapore structures of calcareous sands [J]. Rock and Soil Mechanics, 2014, 35(7): 1831-1836. (in Chinese)
- [30] 孙文文, 唐元晖, 张春晖, 等. 双极膜电渗析技术的研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(5): 36-41.  
Sun W W, Tang Y H, Zhang C H, et al. Research progress of bipolar membrane electro dialysis technology [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(5): 36-41. (in Chinese)
- [31] Wang X L, Wang Y M, Zhang X, et al. In-situ combination of fermentation and electro dialysis with bipolar membranes for the production of lactic acid: Continuous operation [J]. Bioresource Technology, 2013, 147: 442-448.
- [32] 土工试验规程: SL237—1999[S]. 南京: 南京水利科学研究院, 1999.
- [33] 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.
- [34] Okwadha G D O, Li J. Optimum conditions for microbial carbonate precipitation [J]. Chemosphere, 2010, 81(9): 1143-1148.
- [35] 李洋洋, 方祥位, 宋平, 等. 氯化钙和尿素对珊瑚砂胶结的影响[J]. 后勤工程学院学报, 2017, 33(3): 24-28, 66.  
Li Y Y, Fang X W, Song P, et al. Influence of calcium chloride and urea on coral sand cementation [J]. Journal of Logistical Engineering University, 2017, 33(3): 24-28, 66. (in Chinese)
- [36] Al Qabany A, Soga K, Santamarina C. Factors affecting efficiency of microbially induced calcite precipitation [J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2012, 138(8): 992-1001.
- [37] 彭劼, 何想, 刘志明, 等. 低温条件下微生物诱导碳酸钙沉积加固土体的试验研究[J]. 岩土工程学报, 2016, 38(10): 1769-1774.  
Peng J, He X, Liu Z M, et al. Experimental research on influence of low temperature on MICP-treated soil [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2016, 38(10): 1769-1774. (in Chinese)
- [38] 贾丹丹, 陈正华, 张威, 等. 南海珊瑚礁区 34 年卫星遥感海表温度变化的时空特征分析[J]. 海洋学报, 2018, 40(3): 112-120.

- Jia D D, Chen Z H, Zhang W, et al. Analysis of temporal and spatial characteristics of sea surface temperature variabilities over the past 34 years in coral reefs of the South China Sea[J]. Haiyang Xuebao, 2018, 40(3):112-120. (in Chinese)
- [39] Sun X H, Miao L C. The comparison of microbiologically-induced calcium carbonate precipitation and magnesium carbonate precipitation[C]//The International Congress on Environmental Geotechnics. Singapore: Springer, 2019:302-308.
- [40] Putra H, Yasuhara H, Kinoshita N, et al. Effect of magnesium as substitute material in enzyme-mediated calcite precipitation for soil-improvement technique[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2016, 4:37.
- [41] DeJong J T, Fritzges M B, Nusslein K. Microbially induced cementation to control sand response to undrained shear[J]. Journal of Geotechnical and Environmental Engineering, 2006, 132(11):1381-1392.
- [42] Loste E, Wilson R M, Seshadri R, et al. The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 254(1):206-218.
- [43] L. Bischoff James. Kinetics of calcite nucleation: Magnesium ion inhibition and ionic strength catalysis[J]. Journal of Geophysical Research, 1968, 73(10):3315-3322.
- [44] Fernandez Diaz L, Putnis A, Prieto M, et al. The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium [J]. Journal of Sedimentary Research, 1996, 66(3):482-491.
- [45] 孙宗勋.南沙群岛珊瑚砂工程性质研究[J].热带海洋, 2000(2):1-8.
- Sun Z X. Engineering properties of coral sands in Nansha Islands[J]. Journal of Tropical Oceanography, 2000(2):1-8. (in Chinese)
- [46] Xu X C, Guo H X, Cheng X H, et al. The promotion of magnesium ions on aragonite precipitation in MICP process [J]. Construction and Building Materials, 2020, 263:1-9.
- [47] De Leeuw N H, Parker S C. Surface structure and morphology of calcium carbonate polymorphs calcite, aragonite, and vaterite: an atomistic approach[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(16):2914-2922.
- [48] Northwood D, Lewis D. Transformation of vaterite to calcite during grinding[J]. Earth and Planetary Materials, 1968, 53(11/12):2089-2092.
- [49] 马瑞男,郭红仙,陈溪海,等.镁离子对微生物砂浆强度影响的研究[J].工业建筑,2018,48(10):121-125.
- Ma R N, Guo H X, Chen X H, et al. Influence of magnesium ion on the strength of microbial mortar [J]. Industrial Construction, 2018, 48(10):121-125. (in Chinese)
- [50] 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/OL].土木与环境工程学报(中英文),[2023-2-14].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1218.TU.20221222.1752.004.html>.
- Wei R J, Peng J, Xu P X, et al. Experimental study on the effect of aluminum ion flocculants on the effect of MICP reinforcement of sand[J/OL]. Journal of Civil and Environmental Engineering, [2023-2-14]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1218.TU.20221222.1752.004.html>. (in Chinese)

(本文编辑:苏泽云)