

DOI: 10.11779/CJGE2023S10052

MICP 固化粉煤灰的强度效应与机制分析

王子文^{1,2}, 魏然³, 吴帅峰^{1,2}, 田继雪^{1,2}, 梁树军⁴

(1. 中国水利水电科学研究院流域水循环模拟与调控国家重点实验室, 北京 100048; 2. 中国水利水电科学研究院水利部水工程建设与安全重点实验室, 北京 100048; 3. 北京航空航天大学, 北京 102206; 4. 北京京能电力股份有限公司石景山热电厂, 北京 100000)

摘要: 粉煤灰具有颗粒细、相对质量密度小、孔隙比大的特点, 为了实现粉煤灰的有效利用和粉尘污染控制, 应用微生物诱导碳酸盐沉淀 (MICP) 方法, 考虑自然蒸发和湿缸养护两种条件, 研究了微生物反应机理、强化特性及影响因素。结果表明: ①微生物在粉煤灰中产生的碳酸钙为方解石, 含量从 7%最大增加到 15.3%; ②MICP 湿缸固化条件下, 无侧限抗压强度最大提高 6.55 倍, 达 97.63 kPa; ③固化强度随营养物浓度的增加表现为先增大后降低, 保湿缸和自然蒸发条件下的最佳营养浓度分别为 0.5 mol/L 和 1.0 mol/L; ④微生物固化粉煤灰可以减少内部水分损失, 保水效果明显, 还具有良好的抑尘应用前景。

关键词: MICP; 粉煤灰; 强化机制; 机制分析

中图分类号: TU43 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2023)S1-0088-04

作者简介: 王子文(1998—), 博士, 工程师, 主要从事微生物固化岩土材料研究。E-mail: 791912970@qq.com。

Strength effect and mechanism analysis of MICP-solidified coal ash

WANG Ziwen^{1,2}, WEI Ran³, WU Shuaifeng^{1,2}, TIAN Jixue^{1,2}, LIANG Shujun⁴

(1. State Key Laboratory of Simulation and Regulation of Water Cycle in River Basin, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100048, China; 2. MWR Key Lab of Key Lab of Construction and Safety of Water Engineering, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100048, China; 3. Beihang University, Beijing 102206, China; 4. Shijingshan Thermal Power Plant of Beijing Jingneng Power Co., Ltd., Beijing 100000, China)

Abstract: The coal ash has the characteristics of fine particles, small specific gravity and large pore ratio. In order to achieve effective utilization of the coal ash and dust pollution control, the microbial induced carbonate precipitation (MICP) method is used, considering natural evaporation and wet cylinder maintenance conditions, to study the mechanism of microbial response, strengthening characteristics and influencing factors. The results show that: (1) The calcite is the calcium carbonate produced by microorganisms in the coal ash, and the content increases from 7% to 15.3%. (2) Under the MICP wet cylinder curing conditions, the maximum unconfined compressive strength increases by 6.55 times, reaching 97.63 kPa. (3) The solidification strength first increases and then decreases with the increase of the nutrient concentration, and the optimal nutrient concentrations under moisturizing cylinder and natural evaporation conditions are 0.5 and 1.0 mol/L, respectively. (4) The microbial-derived calcium carbonate can reduce the water loss in ash samples and has a significant water retention effect, indicating good prospects for dust suppression applications.

Key words: MICP; coal ash; strength effect; mechanism analysis

0 引言

中国是全球最大的煤炭生产国, 拥有 114×10^9 t 的探明总储量, 是少数以煤炭为主要能源的国家之一。煤炭需求将从 2002 年的 1308×10^6 t 增加到 2030 年的 2402×10^6 t。作为最大工业固体废物单一污染材料之一, 粉煤灰具有颗粒细、相对质量密度小、空隙率大、易失水的不良工程特点^[1-2], 粉煤灰作为贮灰场后期子坝主要填料, 其强度特性影响着灰坝边坡的稳定性, 对施工和运行安全带来重要影响^[3-4]。此外, 贮灰场通

常粉尘污染较为严重 (图 1), 利用率仅为 30%, 在环境保护方面引起越来越多关注。

微生物具有快速繁殖和灵活代谢的特点, 对土体的力学和工程特性也有重要影响。由于粉煤灰特殊的材料特性, 采用微生物固化粉煤灰的研究鲜有报道^[5-7], 对粉煤灰的固化强度效应与机制也知之甚少。



图 1 贮灰场中粉煤灰固化不良造成的粉尘污染

Fig. 1 Dust pollution caused by poor solidification of fly ash in the ash storage yard

基于此, 本文应用微生物诱导碳酸盐沉淀(MICP)方法, 考虑自然蒸发和湿缸养护两种条件, 研究了微生物反应机理、强化特性及影响因素, 对MICP固化粉煤灰的强度效应与机制进行了系统分析, 为粉煤灰的资源化利用和灰场粉尘污染控制积累研究经验。

1 材料选择

1.1 试验材料

粉煤灰取自北京石景山热电厂的龙口灰场, 根据《土工试验方法标准: GBT 50123—2019》对基本物理性质进行试验, 粉煤灰粒组中大于0.075 mm、0.075~0.005 mm以及小于0.005 mm的含量分别为8.6%, 81.2%, 10.2%; 含水率为2%, 干密度为0.85 g/cm³, 相对质量密度2.02。

1.2 菌液

实测巴氏芽孢杆菌菌液初始OD₆₀₀为3.70, 脲酶活性1.86 mS/cm/min。

1.3 营养盐

营养盐为CaCl₂·2H₂O (分子量147.01) 和CH₄N₂O (分子量60.06), 由中国国药集团化学试剂有限公司生产, 营养盐浓度分别为0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50 mol/L, 见表1。

表 1 不同组别的试样中营养盐浓度及质量

Table 1 Nutrient concentration and mass in samples of different groups

试验组别	浓度	氯化钙	尿素
a	0.10	1.32	0.54
b	0.25	3.31	1.35
c	0.50	6.62	2.70
d	0.75	9.92	4.05
e	1.00	13.23	5.41
f	1.25	16.54	6.76
g	1.50	19.85	8.11

2 方案设计

试验主要依据《水泥土配合比设计规程: JGJ T233—2011》、《公路工程混合料配合比设计与试验技术手册》及《建筑地基处理技术规范: JGJ79—2012》进

行。具体试验设计见表2。

表 2 试验设计

Table 2 Experimental design

组别	营养液浓度/ (mol·L ⁻¹)	掺比	养护龄 期/d
1	0.10	粉煤灰: 菌液=2:1	7
2	0.25	粉煤灰: 菌液=2:1	7
3	0.50	粉煤灰: 菌液=2:1	7
4	0.75	粉煤灰: 菌液=2:1	7
5	1.00	粉煤灰: 菌液=2:1	7
6	1.25	粉煤灰: 菌液=2:1	7
7	1.50	粉煤灰: 菌液=2:1	7

考虑保湿缸内和室内两种养护环境, 实测保湿缸中养护温度为24℃, 湿度75%; 自然养护条件下试样放在试验室通风良好窗台上, 气象资料显示北京市2018年5月27到6月2日气温最高35℃, 最低16℃。

养护至7 d后, 保湿缸中(图2(a))试样表面情况随营养液浓度不同有明显差异, 0.5, 0.75 mol/L试样表面分布有较多霉菌斑点, 浓度较低或较高情况下表面无明显霉斑分布。自然条件下各组试样表面更为干燥, 霉斑分布均不明显(图2(b))。



(a) 保湿缸 (b) 自然条件

图2 粉煤灰试样养护情况

Fig. 2 Maintenance of fly ash sample

3 试验过程与成果分析

养护至相应龄期后, 按《土工试验方法标准: GBT 50123—2019》规定的试验方法、程序开展了无侧限抗压试验, 轴向位移速率为1.0 mm/min。

保湿缸中养护试样的应力应变曲线见图3, 图中微生物固化粉煤灰试样轴向应力达到峰值后随着应变增加而快速降低, 均表现出明显的脆性破坏形式。未添加微生物灰样的轴向应力达到峰值后, 轴向应力随着应变增加而缓慢降低, 脆性破坏表现并不明显。不同营养盐浓度试样无侧限抗压强度存在明显差异, 表3中浓度0.5 mol/L峰值应力最大, 为102.58 kPa, 该组平均应力为90.78 kPa; 浓度为0.1 mol/L峰值应力最小, 为27.23 kPa, 平均应力为28.10 kPa。浓度0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50 mol/L的各组试样平均峰值应力依次为28.10, 64.36, 90.78, 85.37, 71.68, 50.98, 42.96 kPa, 微生物固化粉煤灰试样的峰值应力随营养盐浓度增加表现为先增加再降低。

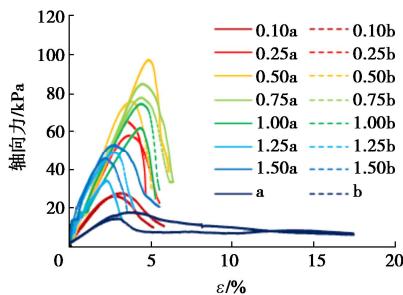


图3 保湿缸养护试样轴向力与轴向位移关系曲线

Fig. 3 Relationship curve between axial force and axial displacement of wet cylinder maintenance curing samples

表3 保湿缸养护条件下试样强度

Table 3 Sample strength under curing conditions of wet cylinder maintenance

营养盐浓度/ (mol·L ⁻¹)	试样质量/g	峰值应力/kPa	平均峰值应力/kPa	养护前后含水率减少值/%
0.1	126.3	27.23	28.10	2.03
	126.0	28.98		2.05
0.25	134.8	68.17	64.36	4.36
	134.2	60.54		3.13
0.5	139.7	102.58	90.78	8.10
	137.7	78.97		7.84
0.75	137.1	89.14	85.37	6.29
	137.1	81.61		6.88
1	134.5	65.11	71.68	7.17
	133.2	78.24		7.60
1.25	132.9	54.87	50.98	7.79
	130.6	47.09		9.38
1.5	137.5	35.23	42.96	7.85
	138.1	50.69		7.64
对照组	133.33	18.90	17.14	16.25
	131.68	15.37		16.28

同等养护条件下, 仅掺加水的粉煤灰试样无侧限抗压强度普遍偏低, 最大仅18.90 kPa, 最小仅15.37 kPa, 平均为17.14 kPa, 平均峰值应力仅为营养盐浓度0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.00, 1.25, 1.5 mol/L的61.00%, 26.63%, 18.88%, 20.08%, 23.91%, 33.62%, 39.90%。

表3中未添加微生物灰样从初始含水率的50%分别降低了16.25%, 16.28%, 而添加微生物的试样含水率从50%最大仅降低9.38% (1.25 mol/L), 最小仅降低2.03% (0.1 mol/L), 试样含水率降低明显偏少, 表明微生物反应诱导生成碳酸钙过程中使粉煤灰颗粒联接加强, 降低了孔隙率和渗透性, 有效减少了试样水分流失, 宏观上在灰样中形成了更好保水作用和更低的渗透系数。

自然条件养护下, 无侧限抗压试验得到的应力应变曲线见图4, 微生物固化的粉煤灰试样表现为达到峰值后随着应变增加而缓慢降低, 与保湿缸内养护相比, 轴向应变2%就出现轴向应力峰值, 试样脆性破坏更为明显。未添加微生物的灰样轴向应力峰值后, 随着应变增加也快速降低, 同样表现为脆性破坏。

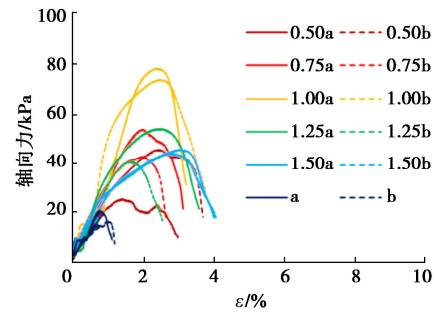


图4 自然条件养护试样轴向力与轴向位移关系曲线

Fig. 4 Relationship curve between axial force and axial displacement of natural evaporation curing specimens

不同营养盐浓度试样无侧限抗压强度峰值强度也存在明显差异, 表4中可以看出, 1.0 mol/L浓度的峰值应力最大, 为80.35 kPa, 该组平均应力为78.06 kPa; 浓度为0.5 mol/L峰值应力最小, 为25.95 kPa, 该组平均应力为36.41 kPa, 营养盐浓度为0.5, 0.75, 1.00, 1.25, 1.5 mol/L的试样平均峰值应力依次为36.41, 49.34, 78.06, 48.42, 46.25 kPa, 峰值应力随着营养盐浓度的增加也表现为先增加再降低。同等养护条件下, 对照组测得无侧限抗压强度偏低, 最大仅21.07 kPa, 最小仅16.66 kPa。

表4 自然养护条件下试样强度

Table 4 Sample strength under natural evaporation curing conditions

营养盐浓度/ (mol·L ⁻¹)	试样质量/g	峰值应力/kPa	平均峰值应力/kPa	养护前后含水率减少值/%
0.5	134.43	25.95	36.41	25.35
	135.2	46.85		25.13
0.75	140.61	54.96	49.34	23.62
	138.6	43.73		25.32
1	130.74	80.35	78.06	24.30
	133.54	75.77		23.56
1.25	133.69	55.50	48.42	24.05
	139.7	41.33		25.37
1.5	134.41	47.18	46.25	21.94
	135.66	45.33		22.29
对照组	133.18	21.07	18.87	45.10
	133.00	16.66		45.64

4 矿物成分和SEM分析

根据沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物X射线衍射分析方法 (SY/T 5163—2010), 测得粉煤灰矿物含量如表5所示。微生物在粉煤灰中产生的碳酸钙为方解石, 图5比较了不同固化条件下方解石含量增加, 未经微生物处理的粉煤灰中的方解石含量为7.0%。MICP处理后, 方解石含量达到18.9%和15.3%, 分别增加了170%和119%。

表5 粉煤灰矿物含量

Table 5 Mineral content of fly ash

材料	矿物含量/%				
	石英	钾长石	方解石	莫来石	黏土矿物
对照组	8.8	5.6	7.0	75.3	3.3
缸湿	7.0	0.5	18.9	71.2	2.4
自然蒸发	6.0	0.6	15.3	75.2	2.9

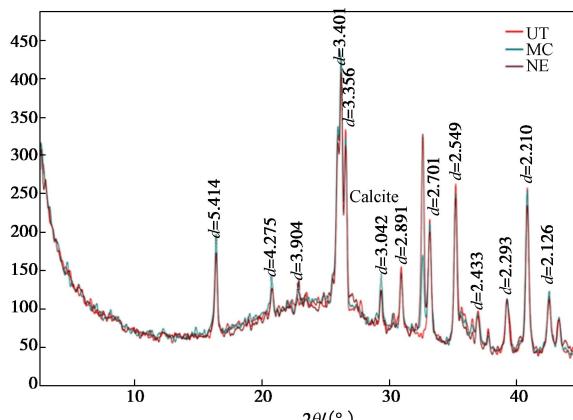


图 5 不同养护条件下粉煤灰非黏土矿物 X 射线衍射光谱对比
Fig. 5 Comparison of X-ray diffraction spectra of fly ash non clay minerals under different curing conditions

采用SEM/EDS分析方解石形态, 图6 (a) 中微生物诱导的碳酸钙晶体在粉煤灰试样不同位置的颗粒中呈不同的形状, 短柱状为主 (图6 (b))。此外, 微生物诱导的碳酸钙粒径接近粉煤灰颗粒粒径, 能形成更有效地连接和填充, 提高固化强度, EDS分析证实观察到的矿物为碳酸钙 (图6 (c))。

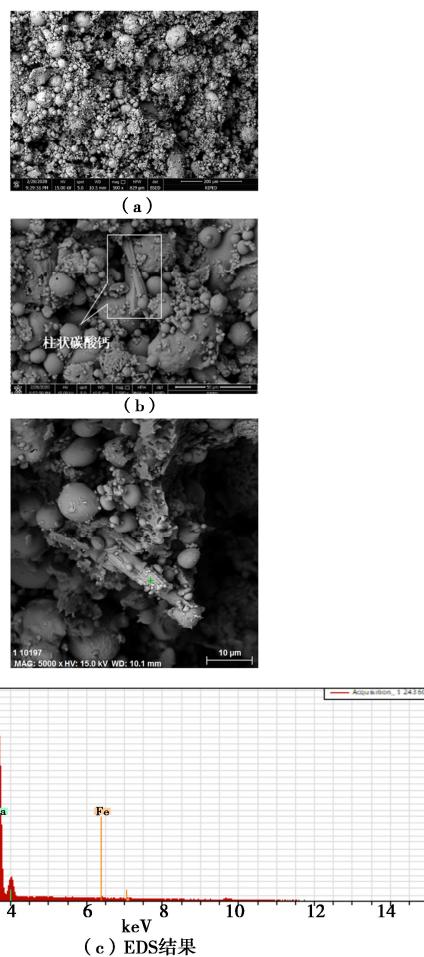


图 6 微生物固化粉煤灰 SEM 扫描和能谱分析结果
Fig. 6 SEM scanning and energy spectrum analysis results of microbial solidified fly ash

5 结 论

- (1) 微生物在粉煤灰中产生的碳酸钙为方解石, 含量从7%最大增加到15.3%。
- (2) MICP湿缸固化条件下, 无侧限抗压强度最大提高6.55倍, 达97.63 kPa。
- (3) 固化强度随营养物浓度的增加表现为先增大后降低, 保湿缸和自然蒸发条件下的最佳营养浓度分别为0.5 mol/L和1.0 mol/L。
- (4) 微生物固化粉煤灰可以减少内部水分损失, 保水效果明显, 还具有良好的抑尘应用前景。

参考文献:

- [1] KOUKOUZAS N K, ZENG R S, PERDIKATSI S, et al. Mineralogy and geochemistry of Greek and Chinese coal fly ash[J]. Fuel, 2006, **85**: 2301-2309.
- [2] KUCHARSKI E S, CHOW F C, PRICE G P, et al. Investigations into the stabilisation of ash using the calcite in situ precipitation system[J]. Classical Rev, 2000, **24**: 523-549.
- [3] DEJONG J T, MORTENSEN B M, MARTINEZ B C, et al. Bio-mediated soil improvement[J]. Ecol Eng, 2010, **36**: 197-210.
- [4] DEJONG J T, FRITZGES M B, NUSSLEIN K. Microbially induced cementation to control sand response to undrained shear[J]. J Geotech Geoenvir Eng, 2006, **132**(11): 1381-1392.
- [5] SAFAVIZADEH S, MONTOYA B M, GABR M A. Effect of microbial induced calcium carbonate precipitation on compressibility and hydraulic conductivity of fly ash[C]// IFCEE 2018 GSP, 2018, **296**: 69-79.
- [6] SAFAVIZADEH S, MONTOYA B M, GABR M A. Treating coal ash with microbial-induced calcium carbonate precipitation[J]. J Geotech Geoenvir Eng, 2018, **144**(11): 02818003-1.
- [7] MONTOYA B M, SAFAVIZADEH S, GABR M A. Enhancement of coal ash compressibility parameters using microbial-induced carbonate precipitation[J]. J Geotech Geoenvir Eng, 2019, **145**(5): 04019018.