

基于 MICP 技术的工业废料处理研究

黄杨丽 徐赞^(通讯作者) 龚安 曹乐 鲁吾怡

湖南城市学院 土木工程学院 湖南益阳 413000

摘要: 由于工业废料的处理过程严重污染环境,目前我国大力推广碳达峰、碳中和政策,因此运用微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)技术能够较好的解决工业废料处理中的环境污染问题。本文主要在 MICP 技术工作机理、工程应用等方面介绍 MICP 技术,分析 MICP 技术对于工业废料的处理和应用,对于工业废料的处理有重要价值。

关键词: MICP; 方解石沉淀; 工业废料

Research on industrial waste treatment based on MICP technology

Gong An, Xu Zan, Huang Yanglin, Cao Le, Lu Wuyi

School of Civil Engineering, Hunan City University, Yiyang Hunan 413000, China

Abstract: Due to the serious pollution of the environment in the treatment process of industrial waste, China is vigorously promoting carbon peaking and carbon neutrality policies, so the use of microbial induced calcium carbonate precipitation (MICP) technology can better solve the environmental pollution problem in industrial waste treatment. This paper mainly introduces MICP technology in terms of working mechanism and engineering application, and analyzes the treatment and application of MICP technology for industrial waste, which has important value for the treatment of industrial waste.

Keywords: MICP; calcite precipitation; Industrial waste

微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)是一种生物诱导碳化。目前 MICP 的应用越来越广泛,包括去除和固定有毒金属和放射性核素、废水处理、土壤固结、土壤修复、建筑材料修复、生物混凝土材料制造和 CO₂ 封存^[1]。混凝土具有高耐久性、可成型为不同形状、生产成本低和易于使用等优点,已比其他建筑材料更具吸引力。混凝土生产的需求不断增加。混凝土的年消耗量接近 300 亿吨。因此,高水平的混凝土生产导致基础原材料的高消耗。混凝土是水泥、骨料和水等基本成分的混合物。MICP 的早期研究集中在与微生物代谢反应、有毒金属的稳定和固化相关的机制及其在土壤修复中的应用。近年来, MICP 技术逐渐应用于岩土和结构工程,取得了一系列进展和成果,特别是在保护古迹、密封孔隙或岩石裂缝、修复开裂混凝土和提高混凝土耐久性方面^[2]。

在烧灰、矿渣、混凝土废料等固体废物中含有大量的钙,而 MICP 在资源丰富的钙基固体废物的再利用和循环利用方面具有巨大的潜力。全球固体废物年总产生量约为 7-90 亿吨,呈逐年急剧增加的趋势。其中全球城市固体废物年产生量在 2016 年已接近 20.1 亿吨,预计到 2050 年将达到 34 亿吨。但在这庞大的数字中,只有大约 30% 的城市固体废物通过回收、堆肥和垃圾发电焚烧得到妥善处理,而大量城市固体废物被丢弃在垃圾场和垃圾填埋场。因此,固体废物管理主要问题如服务覆盖面不足、运营效率低下、回收活动有限、危险废物管理不足以及垃圾填埋场处置不当,成为发展中国家城市当局面临的一项迫在眉睫的挑战。研究人员已对 MICP 进行了实验研究,以利用钙基固体废物作为制造生物矿化材料的替代材料。钙基固体废物可被视为通过 MICP 技术制成增值材料的潜在资源^[3]。

固体废物处置不当,会对环境造成一系列的不利影响。堆积在垃圾填埋场的固体废物不仅占用宝贵的土地资源,而且会在积累的

过程中对生态系统、自然资源和人类健康造成重大影响。垃圾填埋场渗滤液含有可溶性有机物、重金属和其他污染物,随着雨水的冲刷而迁移,对周围土壤、地表和地下水造成污染,重金属和放射性核素在环境中的积累会对健康构成威胁对人类和其他生物。土壤中重金属污染的修复在世界范围内受到越来越多的关注。通过利用工业废物和副产品作为补充胶凝材料可以最大限度地减少自然资源的消耗。在水泥工业中利用不同的胶凝材料作为波特兰水泥的替代品已经得到很好的应用。同样,为了减少天然骨料的提取,利用各种废料以及回收的混凝土废料来提高混凝土的耐久性并实现可持续建筑。微生物混凝土是一种生物基方法,其中水泥结构用能够通过生物矿化过程沉淀 CaCO₃ 的细菌进行处理。许多研究者聚焦于微生物细菌应用,在增强混凝土结构的耐久性方面具有独特的优势。许多研究论文分析了 MICP 技术在提高建筑材料质量方面的绿色环保特点^[4]。MICP 技术的应用也可用于土壤修复。本文列举了 MICP 技术在工程领域的研究进展,阐述了其目前存在的问题和未来的应用前景,以期为 MICP 技术在固废处理和土壤修复方面的途径提供新思路。

1. MICP 理论基础

MICP 技术即利用微生物新陈代谢所产生代谢物与环境富含的钙离子(Ca²⁺)相互作用沉淀碳酸钙晶体的过程。MICP 生产途径不尽相同,其自养途径主要有光合作用(包括无氧和有氧)和非甲基营养产甲烷,其异养途径则涉及反硝化、甲烷氧化、氨基酸氨化、硫酸盐还原及尿素分解。相关资料显示,通过生物诱导矿化反应产生 CaCO₃ 沉淀的过程普遍存在于细菌物种间,参与生物矿化的细菌主要有单细胞蓝细菌、硫酸盐还原细菌、尿素水解细菌和利用有机酸的细菌。不同类型细菌分泌酶的数量不同。通过产脲酶菌水解尿素(尿素水解)诱导碳酸钙沉淀的方法在 MICP 研究中运用最为广

泛, 因为其反应过程及条件易于控制、反应所需原料价格相对较低廉且反应速度快、效率高, 可在短时间内产生大量碳酸钙。特别是巴氏芽孢杆菌, 其原料广泛, 普遍存在于天然土壤中, 除了可在高碱环境中生存外, 在高温高压、低氧、高污染等条件下仍具有较高的生成碳酸钙的能力, 是目前 MICP 研究中应用最广泛的细菌类型之一。

巴氏芽孢杆菌诱导碳酸钙沉淀过程, 即在富含营养液环境下的细菌, 细胞外的尿素等营养物质通过细胞内外的营养液浓度梯度差而迁移到细胞内部, 巴氏芽孢杆菌中的脲酶通过其新陈代谢作用将营养物质中的碳源转化为二氧化碳, 氮源转化为氨。产生的氨发生水解致使周围环境 PH 值升高, 进一步促使溶液中碳酸根离子浓度的增加。产生的钙离子在微生物细胞膜上的成核部位形成碳酸钙沉淀。碳酸钙晶体不断生成, 逐渐包裹细胞, 而细胞因细胞膜难以再运输和利用代谢活动所需的营养物质致使其最终的消亡。

影响微生物诱导钙沉淀的因素有很多, 诸如细菌类型、微生物及钙的浓度、成核位点的可用性、酶的活性、溶解的无机碳、温度和 PH 值等。就 PH 值对微生物钙沉淀的影响而言, 据文献资料分析, 大多数微生物脲酶适宜的 PH 值为中性或略碱性, 如巴氏芽孢杆菌可在高碱性环境中生存, 但其诱导钙沉淀的最佳 PH 值在 8.0 左右。温度对微生物钙沉淀的影响而言, 温度是影响酶活性的主要因素之一, 进而影响酶促进尿素水解的效率, 不同类型微生物的适宜温度也不尽相同, 但微生物诱导钙沉淀的最佳温度一般约为 35℃。

2. MICP 技术在工程上的应用

2.1 MICP 技术提高材料强度

微生物矿化技术取材范围广泛, 使用原材料为建筑材料中的副产品以此代替工业水泥来实现资源利用最大化保护环境减少资源浪费, Joshi 等研究过使用不同原材料来实现生物矿化及其过程如对粉煤灰、钢渣、硅灰、稻壳灰下生物矿化后进行抗压强度、干燥收缩、劈裂拉伸强度或弯曲强度、吸水或氯化物渗透的分析。分析结果表明抗压强度与劈裂拉伸强度或弯曲强度都有所提高, 干燥收缩和吸水或氯化物渗透都呈下降结果。在 Alsharif 等人在实验中温度 30℃, 菌种重量比 3%, PH 值为 9.0 的环境中, 粗骨料比率 50.2%, 使用粪肠球菌强度为 36.77Mpa, 另外使用蜡状芽孢杆菌强度为 33.8Mpa。细骨料在比率为 30.9%条件下强度与粗骨料相同。在合适条件下利用生物矿化提高材料抗压强度等工程性能, MICP 技术在土木工程建筑方面有巨大发展前景。现阶段有诸多学者研究使用 MICP 技术制作具有修复性能混凝土提高工业材料耐久性, 通过将微生物固定在再生骨料中自愈混凝土裂缝实验中得出使用 MICP 技术的生物混凝土 28 天后自愈率可以达到 85%。

2.2 影响生物矿化性能因素

现阶段 MICP 技术使用微生物类别、营养物质与钙离子含量是研究影响微生物矿化性能的热点方向。利用产生脲酶的粘质沙雷氏菌和阴沟肠杆菌 EMB19 的生物矿化能力修复重金属镉中比较了不同养分和钙盐对经 MICP 处理的砂浆样品的影响。在钙源在微生物砂浆的强度和微观结构研究中研究了不同钙源对巴氏孢子虫诱导的砂浆样品中碳酸钙沉淀的影响。研究中表明相比其他钙源使用醋酸钙能得到更高的抗拉抗压强度样品。实验中学者发现细菌溶液浓

度也是影响生物矿化抗压性强度的重要因素, 溶液浓度越高抗压性越强但峰值过后会减小。最佳用于增强抗压强度的细菌浓度实验中用不同浓度菌液下观察碳酸钙沉淀分布特征与内部空隙结构发现过高浓度菌液下碳酸钙沉淀分布过快会导致材料表面愈合过快减少砂浆内部的水分供应, 使得混凝土结构材料抗压强度下降。

2.3 MICP 技术的土壤修复

微生物在重金属土壤环境下对重金属有一定抵抗能力对土壤有一定修复能力, 不同细菌种类对土的修复长度。在实验中对铅、光盘、铜、镉等除了芽孢杆菌对光盘的去除率为 60.72%其余均达 80%以上, 副红杆菌属对铅的去除率高达 100%。各学者也还发现 MICP 技术具有在低温条件下修复土壤的巨大潜力, 微小杆菌在 10℃下对 Cd 的去除情况发此现超过 90% 的 Cd 转化为碳酸盐形式。同时各学者还在土壤中运用不同菌溶液的混合溶液来去除土壤中不同污染未达到土壤整体修复效果。微生物诱导产生的沉淀物累积沉淀能填补土壤中的缝隙从而使土壤形成一封闭空间进一步防止污染物扩散, 具有防扩散与清除污染物于一体的修复系统还能提高土体抗压性能, 更环保节能。

3. 结论

近年来, 微生物诱导的生物矿物已在广泛的实践中得到应用, 包括被重金属或放射性核素污染的土壤的修复、固体废物中重金属的固定化以及建筑材料的制造。MICP 技术带来了环境工程的新革命, 在固体废物处理和土壤修复方面。同时, 需要更多的研究来降低成本、易于操作、消除不利的环境影响, 并确定 MICP 技术对土壤改良 CO₂ 的长期功效封存和材料准备。有必要研究 MICP 技术应用的最佳平衡条件, 以提高经济可行性, 减少不必要副产物的产生。因此, MICP 与替代工业副产品的应用为提高混凝土的耐久性和性能开辟了一条有希望的道路。这种在微生物混凝土中回收工业副产品的创新高效方法将为减少建筑业的碳足迹和促进可持续发展铺平道路。

参考文献:

- [1]胡健, 肖杨, 肖鹏, 王林, 丁选明, 仇文岗, 刘汉龙. 基于机器学习预测微生物加固钙质砂统一动强度[J]. 中国公路学报: 1-10
 - [2]刘小军, 郜鑫, 潘超钜. MICP 固化土遗址裂隙的剪切强度试验研究[J]. 土木工程学报, 2022, 55 (04): 88-94+108.
 - [3]程观涛. 微生物诱导碳酸盐沉淀在路堤边坡裂缝修复中的应用研究[J]. 科技创新与应用, 2022, 12 (10): 6-12.
 - [4]胡坪仲, 张文, 赵媛, 杨晓旭, 侯福星, 袁媛. 青海强盐渍粉砂土 MICP 的有效性探索[J]. 土木工程学报, 2022, 55 (03): 65-73.
- 基金项目: 湖南城市学院土木工程国家级实验教学示范中心大学生创新性实验计划项目 (SFZX202107、SFZX202208); 国家级大学生创新创业训练计划项目 (202111527033); 湖南省社会科学成果评审委员会一般课题 (2023844) 益阳市社科课题 (2023YS124); 教育部产学合作协同育人项目 (202101116018、202101149010、220904718260833); 湖南省自然科学基金省市联合基金 (2022JJ50265)。
- 作者简介: 黄杨丽 (2002-), 女, 湖南郴州人, 本科生, 主要从事岩土工程方向研究;
- 通讯作者简介: 徐赞 (1989-), 男, 湖南益阳人, 讲师, 主要从事岩土工程方向研究。