

脲酶诱导碳酸钙沉积矿化影响因素研究

李 颖, 邓浩洋, 白欣雨, 马立栋, 刘 伽*, 李 刚

西京学院土木工程学院, 陕西 西安

收稿日期: 2025年3月11日; 录用日期: 2025年4月2日; 发布日期: 2025年4月15日

摘 要

相关研究表明, EICP固化土体能够显著改善土体的力学性能, 其改善效果与碳酸钙生成量、晶体类型、脲酶浓度、胶结液浓度等因素有关。本文拟采用正交试验, 以碳酸钙生成量为因变量, 评价脲酶浓度、胶结液浓度、脱脂奶粉浓度、pH值和静置时间对碳酸钙生成量的影响, 进而得到矿化反应的优化条件。试验结果表明: 豆粉浓度和胶结液浓度影响因子主效应显著, 而pH值、脱脂奶粉浓度以及静置时间对EICP反应的碳酸钙生成量影响不显著。各影响因子对碳酸钙生成量影响的主次顺序为: 胶结液浓度 > 豆粉浓度 > 静置时间 > pH值 > 脱脂奶粉浓度; 单位体积内获得CaCO₃生成量的最优组合为: 豆粉浓度为200 g/L, 胶结液浓度为1.50 mol/L, 脱脂奶粉浓度为2 g/L, pH为7, 静置固化时间为120 h。

关键词

EICP, 矿化反应, 优化, 碳酸钙生成量

Study on the Influencing Factors of Enzyme Induced Carbonate Precipitation and Mineralization

Ying Li, Haoyang Deng, Xinyu Bai, Lidong Ma, Jia Liu*, Gang Li

School of Civil Engineering, Xijing University, Xi'an Shaanxi

Received: Mar. 11th, 2025; accepted: Apr. 2nd, 2025; published: Apr. 15th, 2025

Abstract

Related studies have shown that the solidified soil by EICP can significantly improve the mechanical properties, and the modification effect is related to factors such as carbonate production, crystal type, urease concentration, and cementation concentration. This article intends to use orthogonal

*通讯作者。

文章引用: 李颖, 邓浩洋, 白欣雨, 马立栋, 刘伽, 李刚. 脲酶诱导碳酸钙沉积矿化影响因素研究[J]. 土木工程, 2025, 14(4): 711-717. DOI: 10.12677/hjce.2025.144077

experiments with carbonate production as the dependent variable to evaluate the effects of urease concentration, cementation concentration, defatted milk powder concentration, pH value, and settling time on carbonate production, in order to obtain optimized conditions for mineralization reaction. The experimental results indicate that the urease concentration and cementation concentration are significant factors, while pH value, defatted milk powder concentration, and settling time have no significant effect on the production of carbonate. The effects of various influencing factors on the production of carbonate is: cement concentration > urease concentration > settling time > pH value > defatted milk powder concentration. The optimal combination for obtaining CaCO_3 generation per unit volume is: soybean powder concentration of 200 g/L, cementation concentration of 1.50 mol/L, defatted milk powder concentration of 2 g/L, pH of 7, and settling time of 120 hours.

Keywords

EICP, Mineralization Reaction, Optimization, Carbonate Precipitation Amount

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, EICP (Enzyme Induced Carbonate Precipitation)技术在岩土体固化研究中得到广泛应用。EICP 直接从植物中提取脲酶, 促使尿素水解生产碳酸根离子, 与胶结液中的钙离子反应生成碳酸钙沉淀[1]-[3]。

已有的研究表明, EICP 改善土体性能受到碳酸钙生成量、晶体类型、脲酶浓度、胶结液浓度等多种因素的影响。Yan 等[4]通过酸性脲酶与胶结液混合后, 采用上端灌注方式固化试样, 研究表明, EICP 固化试样的 UCS 强度与 CaCO_3 沉淀量直接相关。Lee 等[5]研究了黄豆脲酶诱导碳酸盐沉积(EICP)稳定土体的实用性, 试验结果表明, 当尿素- CaCl_2 溶液浓度小于 1.5 M 时, 固化时间(7、14、21、28 d)对土体强度的提高无显著影响。马强等[6]基于 EICP 技术结合轮胎颗粒, 开展了复合改良黏土的强度特性和机理研究, 结果表明, 随着胶结液浓度增大, CaCO_3 含量逐渐增加, 但转化率逐渐降低。微观结构分析表明 EICP 生成的 CaCO_3 有效增强了轮胎颗粒和土颗粒之间的黏结并填充了孔隙。肖海[7]等利用 EICP 技术对掺磷石膏土壤进行处理, 通过分析试样无侧限抗压强度、应力-应变曲线、破坏形态等来明确 EICP 反应对掺磷石膏土壤的加固性能的影响, 研究表明: 试样无侧限抗压强度增长量与碳酸钙生成量呈显著的指数关系, 表明碳酸钙胶结作用是试样抗压强度增大的主要因素。杜常博等[8]从宏观和微观角度分析了大豆脲酶抑尘剂对石灰石粉尘的固化效果, 结果表明脲酶的活性与尿素浓度和温度密切相关, 当胶结液浓度为 0.8 M 时, 生物抑尘剂的碳酸钙沉淀比最大。生物抑尘剂作用下的碳酸钙生成量显著提高, 抑尘效率得到大幅提升。王欢等[9]利用大豆脲酶开展 EICP 技术处理弱膨胀土, 通过多因素配比正交试验研究脲酶浓度、初始 Ca^{2+} 浓度、酶胶比、尿钙比、养护时间对膨胀土碳酸钙生成率、自由膨胀率的影响及其变化规律, 确定了 EICP 反应液最佳配比。赵轩等[1]研究了颗粒级配、胶结液浓度、胶结比、养护周期和相对密实度对 EICP 固化砂土强度特性的影响, 结果表明, 胶结液浓度在 0.5 mol/L~1.5 mol/L 范围内时, 胶结液浓度越大, EICP 固化砂土的无侧限抗压强度越大。王知乐等[10]通过不同温度与掺量下的 EICP 溶液试验, 确定最优矿化反应参数为: 尿素与氯化钙浓度为 1 mol/L, 温度为 30℃, 壳聚糖掺入量为 5 g/L。

上述学者通过试验研究证明了灌注方式、胶结液浓度、固化时间、脲酶活性、温度、酶胶比、尿钙

比等因素对 EICP 矿化反应、碳酸钙生成量或改善后土体性能有显著的影响, 研究表明, 不同的影响因素在作用于不同土体时, 其改善性能存在差异, 得到的最优矿化条件也不尽相同。因此, 为了消除土体的影响, 单纯研究各因素对碳酸钙生成量以及矿化反应的影响, 本文结合以上研究的影响因素, 采用试管溶液试验, 拟探讨脲酶浓度、胶结液浓度、脱脂奶粉浓度、pH 值和静置时间等不同因素影响下 EICP 矿化反应, 以确定 EICP 最优矿化条件, 为改善不同土体的物理性能和力学性能等奠定理论基础。

2. 材料与方法

2.1. 试样制备

脲酶溶液为大豆脲酶提取液, 将黄豆烘干后粉碎得到豆粉, 过筛加入去离子水配置相应浓度的混合液, 使用磁力搅拌器搅拌 30 min 后, 将混合液在 4000 r/min 的转速下离心 20 min, 从离心管中取出的上清液即为脲酶溶液, 脲酶溶液的浓度用豆粉浓度表示。胶结液由氯化钙溶液和尿素溶液按照等浓度等体积比混合组成。根据试验方案设计, 将 20 ml 对应浓度的胶结液溶液和脱脂奶粉放置 50 ml 试管内进行混合, 调整相应的 pH 值, 然后与相应配比的 20 ml 脲酶溶液进行混合, 控制室内温度为 25℃、湿度为 50%, 在相应的固化时间下静置。到达预定静置反应时间后, 用滤纸对试管内的沉淀物进行过滤, 随后将过滤出来的沉淀物放置在 60℃的烘箱中烘干 24 h。对烘干的沉淀物采用 1 mol/L 的盐酸进行充分酸洗(直至没有气泡产生), 酸洗完成后, 采用 EDTA 方法滴定酸洗溶液中的 Ca^{2+} 离子, 确定试管试验中各试管生成的碳酸钙的 Ca^{2+} 物质的量。

2.2. 试验方案

采用正交试验法, 以碳酸钙生成量为评价指标, 探讨脲酶浓度、胶结液浓度、脱脂奶粉浓度、pH 值、静置时间不同因素影响下 EICP 的矿化优化条件。试验方案影响因子及水平如表 1 所示。共设置 25 组试验, 能够独立评估每个因素对响应变量的影响, 实现在相对较少的试验条件下, 尽可能全面地评估多个因素和水平对碳酸钙生成量的影响。

Table 1. The orthogonal experiment influencing factors and levels of EICP
表 1. EICP 正交试验影响因子及水平

因素 水平	豆粉浓度 (g/L)	胶结液浓度 (mol/L)	脱脂奶粉浓度 (g/L)	pH	静置时间 (h)
1	40	0.50	0	6	24
2	50	0.75	2	7	48
3	67	1.00	4	8	72
4	100	1.25	6	9	96
5	200	1.50	8	10	120

Table 2. The orthogonal experimental scheme and experimental results of EICP
表 2. EICP 正交试验方案及试验结果

因素 试验编号	豆粉浓度 (g/L)	胶结液浓度 (mol/L)	脱脂奶粉浓度 (g/L)	pH 值	静置时间 (d)	CaCO_3 质量 (g)
1	40	0.50	0	6	24	0.599292
2	40	0.75	8	9	48	0.865644

续表

3	40	1.00	6	7	72	1.154192
4	40	1.25	4	10	96	1.431642
5	40	1.50	2	8	120	1.853366
6	50	0.50	6	8	96	0.665880
7	50	0.75	4	6	120	0.987722
8	50	1.00	2	9	24	1.220780
9	50	1.25	0	7	48	1.420544
10	50	1.50	8	10	72	1.764582
11	67	0.50	2	10	48	0.699174
12	67	0.75	0	8	72	0.976624
13	67	1.00	8	6	96	1.265172
14	67	1.25	6	9	120	1.609210
15	67	1.50	4	7	24	1.808974
16	100	0.50	8	7	120	1.143094
17	100	0.75	6	10	24	1.032114
18	100	1.00	4	8	48	1.320662
19	100	1.25	2	6	72	1.631406
20	100	1.50	0	9	96	2.019836
21	200	0.50	4	9	72	1.620308
22	200	0.75	2	7	96	2.075326
23	200	1.00	0	10	120	2.141914
24	200	1.25	8	8	24	2.019836
25	200	1.50	6	6	48	2.463756

3. 结果与分析

3.1. EICP 矿化反映影响因素分析

表 2 列出不同影响因素下 EICP 矿化反应试验结果。以 CaCO_3 生成量为因变量, 采用 SPSS 软件对矿化反应试验结果进行方差分析, 结果见表 3。由表可见, 豆粉浓度和胶结液浓度影响因子主效应显著, 说明在仅考虑其中一个影响因子时, EICP 反应过程中碳酸钙生成量随着豆粉浓度或胶结液浓度的变化而产生显著的变化。而 pH 值、脱脂奶粉浓度以及静置反应时间显著性均 >0.05 , 说明这三个因素对 EICP 反应的碳酸钙生成量影响不显著, 这可能是因为: (1) 试验设计中对胶结液进行 pH 值设置, 与脲酶溶液混合后矿化反应变化发生较快, 弱化了 pH 值对脲酶活性的影响; (2) 脱脂奶粉的加入能够改变碳酸钙的晶型, 使一部分球霏石沉淀转化为方解石, 能够提高固化土体的强度[11], 可能对于碳酸钙的生成量没有显著的促进作用; (3) 当脲酶溶液与胶结液混合后, 可以观察到溶液迅速变成乳白色, 说明有碳酸钙生成, 这时的碳酸钙生成量可能占最终生成量的主要部分, 随着静置时间的增加, 最终碳酸钙生成量的差异不显著。

Table 3. Analysis of variance of CaCO₃ precipitation amount in EICP orthogonal experiment
表 3. EICP 正交试验 CaC₃ 生成量方差分析

因素	III类平方和	自由度	均方	F	显著性
豆粉浓度	2.685	4	0.671	102.811	0.000
胶结液浓度	3.177	4	0.794	121.685	0.000
pH 值	0.077	4	0.019	2.945	0.160
脱脂奶粉浓度	0.034	4	0.008	1.287	0.406
静置时间	0.160	4	0.040	6.140	0.053
误差	0.030	4	0.007		
R ² = 0.995 (调整后 R ² = 0.971)					

3.2. 碳酸钙沉积量分析

对不同影响因素下的碳酸钙生成量采用极差分析法进行分析，结果如表 4 所示。由表可见，胶结液浓度的极差值最大，最大值为 1.0366，其次为豆粉浓度，pH 的极差值最小，最小值仅为 0.111，这与方差分析的结果一致。通过极差数值反映该因素的影响作用，极差越小说明该影响因素对试验结果越不显著，因而根据极差值的大小判断各影响因子对碳酸钙生成量影响的主次顺序为：胶结液浓度 > 豆粉浓度 > 静置反应时间 > pH 值 > 脱脂奶粉浓度。由于胶结液浓度和豆粉浓度对矿化反应影响显著，因而在试验过程中应当充分考虑胶结液与大豆脲酶的添加量对试验结果的影响。相关研究结果表明，不同影响因素的矿化反应条件下，碳酸钙晶体的生成量、晶体尺寸、晶体形态等也不同。Ahenkorah 等[12]研究发现植物脲酶诱导碳酸钙的晶型主要为方解石，少部分为球霏石、文石，晶型受植物脲酶来源、钙源和外加剂等因素的影响。在低胶结液浓度下，CaCO₃ 通常呈叶片状的棱形晶体，随着胶结液浓度增加，CaCO₃ 晶体的尺寸也在增加，并出现球型形态的 CaCO₃ 沉淀[6]。

Table 4. Analysis of the CaCO₃ precipitation amount in EICP orthogonal experiment
表 4. EICP 正交试验 CaCO₃ 生成量分析表

因素 极差	豆粉浓度 (g/L)	胶结液浓度 (mol/L)	脱脂奶粉浓度 (g/L)	pH 值	静置时间 (d)
均值 1	1.1808	0.9455	1.3894	1.4316	1.3361
均值 2	1.2119	1.1874	1.5204	1.4960	1.3539
均值 3	1.2718	1.4205	1.3672	1.4338	1.4294
均值 4	1.4294	1.6225	1.4671	1.3850	1.4915
均值 5	2.0642	1.9821	1.4138	1.4116	1.5470
极差	0.8523	1.0366	0.1532	0.111	0.2109

3.3. 最优矿化条件分析

为了得到 EICP 最优矿化条件，将正交试验结果绘制正交试验效应曲线，如图 1 所示。从图中可以看出，碳酸钙生成量随着豆粉浓度、胶结液农合和静置时间的增加而增加，随着脱脂奶粉浓度和 pH 值的增加呈现先增大后减小的趋势。由此可得到单位体积内获得 CaCO₃ 生成量的最优组合为：豆粉浓度为 200 g/L，胶结液浓度为 1.50 mol/L，脱脂奶粉浓度为 2 g/L，pH 为 7，静置固化时间为 120 h。

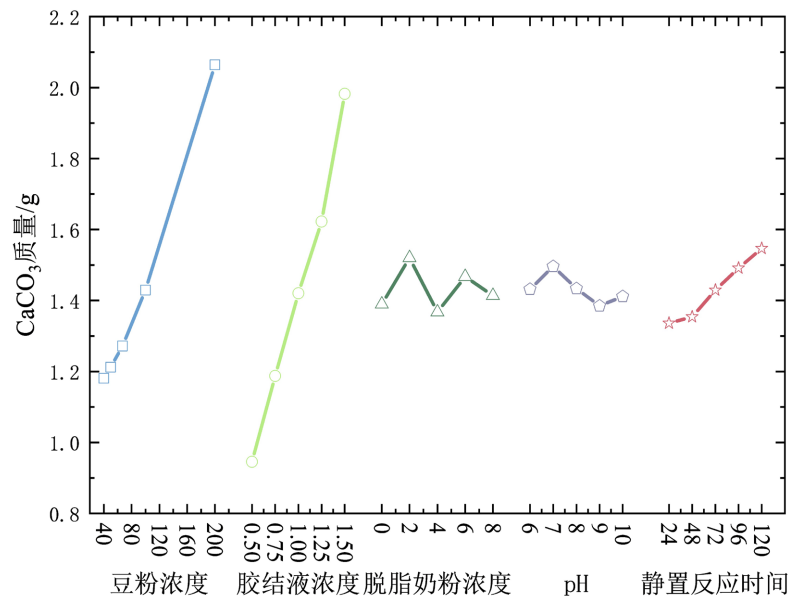


Figure 1. Orthogonal experimental effect curve

图 1. 正交试验效应曲线

4. 结论

(1) 通过正交试验, 分析脲酶浓度、胶结液浓度、脱脂奶粉浓度、pH 值和静置固化时间对碳酸钙生成量的影响, 方差分析结果表明: 豆粉浓度和胶结液浓度影响因子主效应显著, 而 pH 值、脱脂奶粉浓度以及静置时间对 EICP 反应的碳酸钙生成量影响不显著。

(2) 通过极差分析法对各影响因素进行排序, 得到各影响因子对碳酸钙生成量影响的主次顺序为: 胶结液浓度 > 豆粉浓度 > 静置反应时间 > pH 值 > 脱脂奶粉浓度。

(3) 单位体积内获得 CaCO₃ 生成量的最优组合为: 豆粉浓度为 200 g/L, 胶结液浓度为 1.50 mol/L, 脱脂奶粉浓度为 2 g/L, pH 为 7, 静置固化时间为 120 h。

基金项目

国家级大学生创新创业训练计划资助项目(202412715011)。

参考文献

- [1] 赵轩, 刘光宇, 胡天林, 等. EICP 固化砂土强度特性试验研究[J]. 水利与建筑工程学报, 2023, 21(6): 114-121.
- [2] 吴林玉, 缪林昌, 孙潇昊, 等. 植物源脲酶诱导碳酸钙固化砂土试验研究[J]. 岩土工程学报, 2020, 42(4): 714-720.
- [3] 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.
- [4] Yan, Z., Gowthaman, S., Nakashima, K. and Kawasaki, S. (2022) Polymer-Assisted Enzyme Induced Carbonate Precipitation for Non-Ammonia Emission Soil Stabilization. *Scientific Reports*, **12**, Article No. 8821. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-12773-6>
- [5] Lee, S. and Kim, J. (2020) An Experimental Study on Enzymatic-Induced Carbonate Precipitation Using Yellow Soybeans for Soil Stabilization. *KSCE Journal of Civil Engineering*, **24**, 2026-2037. <https://doi.org/10.1007/s12205-020-1659-9>
- [6] 马强, 李蒙, 周鑫隆, 等. EICP 固化轮胎颗粒混合黏土的强度特性及微观机理[J]. 岩土工程学报, 2024, 46(S2): 72-76.

-
- [7] 肖海, 徐萌苒, 夏振尧, 等. 基于 EICP 原理强化掺磷石膏土壤的加固性能[J]. 应用基础与工程科学学报, 2024, 32(5): 1307-1318.
- [8] 杜常博, 陶晗, 易富, 等. 植物源脲酶诱导碳酸钙沉积固化石灰石粉尘试验研究[J]. 材料导报, 2025, 39(2): 67-74.
- [9] 王欢, 张佳伟, 郭合家. EICP 改良膨胀土的物理力学性质试验研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2024, 46(5): 109-116.
- [10] 王知乐, 田雨, 周伟, 等. 壳聚糖联合 EICP 对露天矿排土场边坡抗侵蚀性影响机制[J]. 煤炭学报, 2024, 49(12): 4713-4727.
- [11] 张建伟, 黄小山, 边汉亮, 等. 基于脱脂奶粉联合诱导碳酸钙沉淀技术的古建筑修复加固[J]. 中国科技论文, 2021, 16(10): 1035-1039.
- [12] Ahenkorah, I., Rahman, M.M., Karim, M.R., Beecham, S. and Saint, C. (2021) A Review of Enzyme Induced Carbonate Precipitation (EICP): The Role of Enzyme Kinetics. *Sustainable Chemistry*, **2**, 92-114.
<https://doi.org/10.3390/suschem2010007>