

基于微生物诱导方解石沉淀方法生成生物水泥研究

黄杨丽 徐赞* 龚安 曹乐 鲁吾怡

湖南城市学院 土木工程学院

DOI:10.12238/jpm.v4i4.5844

[摘要] 为满足全球高度发展的建筑配送需求,必须生产更多的水泥。但是,水泥的生产过程能耗高、环境不安全、容易形成裂缝。这些问题是使用微生物诱导碳酸钙沉淀 (MICP) 工艺引入新型建筑生物材料的基本动机。它是在尿素、CaCl₂和巴氏孢子星细菌存在的情况下产生 CaCO₃。细菌由于其负电荷而充当其细胞中 Ca²⁺离子吸引的成核位点,并产生脲酶以促进尿素水解。正确生产的 CaCO₃有助于在具有高无侧限抗压强度和低透水性的每个土壤颗粒之间建立牢固的结合。本文分析使用 MICP 生产生物水泥的研究以及影响该过程的因素,即细菌、pH、胶结溶液、注入和温度。

[关键词] MICP; 方解石沉淀; 生物水泥

Research on Bio-cement Production Based on Microorganism-Induced Calcite Precipitation Method

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

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

[Abstract] To meet the highly developed construction distribution needs around the world, more cement must be produced. However, the production process of cement is energy-intensive, environmentally unsafe, and prone to crack formation. These issues are the basic motivation for the introduction of novel building biomaterials using the Microbial Induced Calcium Carbonate Precipitation (MICP) process. It produces CaCO₃ in the presence of urea, CaCl₂ and Pasteurella bacteria. Bacteria act as nucleation sites for Ca²⁺ ion attraction in their cells due to their negative charge and produce urease to facilitate urea hydrolysis. Properly produced CaCO₃ helps to create strong bonds between each soil particle with high unconfined compressive strength and low water permeability. This article analyzes studies on the production of biocement using MICP and the factors that influence the process, namely bacteria, pH, cementitious solution, injection and temperature.

[Keywords] marine engineering; microbial grouting; repair; concrete structure; applied research

微生物诱导碳酸钙沉淀,简称MICP,是一种利用产脲酶微生物催化尿素分解得到碳酸钙沉淀的生化过程去增强和改善岩土体工程性质的生物方法。它使用尿素分解菌,常使用具有高脲酶活性的巴氏生孢八叠球菌(sporosarcina pasteurii,又称巴氏芽孢八叠球菌或巴氏芽孢杆菌),产生可分解尿素的脲酶,以水解尿素产生碳酸根离子,得到碳酸钙的沉淀,碳酸钙的沉淀有助于土壤颗粒间的结合,提高土体强度,其固化样品具有较好的水稳定性和热稳定性^[1]。

细菌可以在需氧和厌氧的条件下培养,以消耗营养肉汤、碳、氮等营养物质作为生存的能量来源,并在有水的情况下活跃。研究人员尝试使用醋酸钙、硝酸钙、石灰石和蛋壳作为钙离子的低成本来源。此外,一些研究表明,啤酒厂废酵母将成

为细菌的营养来源^[2]。这些都使得MICP技术更加经济实惠。所有细菌都是光合微生物,可以在尿素和钙离子存在的情况下沉淀出碳酸钙,由于巴氏芽孢杆菌对人体无害,因此优选巴氏芽孢杆菌作为MICP主要菌种。由于MICP方法在保护环境(无温室气体排放)方面具有重要作用,并以可持续的方式提高土壤强度,且其成本最低、应用范围广、不受气候影响且易于操作,使其成为更可取的方法^[3]。

MICP是一种建筑生物技术,以自然、简单和可持续的方式改善土壤的强度和刚度等特性,也被称为生物钙化。该过程是将细菌溶液(通常是巴氏孢子星/巴氏芽孢杆菌)引入准备好的土壤基质中,同时存在精心准备的由尿素和钙组成的主要是氯化钙的化学溶液盐中。

1 对于生产作为基础胶结材料 CaCO_3 沉淀物的高效和有效方法, 应控制过程中的各种参数, 例如细菌、土壤、胶结溶液、pH、温度和注入系统。

1.1 细菌

通常, 细菌用于促进尿素水解成二氧化碳和氨, 并且由于其高负电荷而充当其细胞中 Ca^{2+} 收集的成核位点。这种负电荷是由于溶液中的 pH 值升高所致。在各种细菌中, *Sporosarcina pasteurii* 因其高脲酶活性、在 8.5 以上的 pH 值下生长的能力以及对氨效应的相对较好的抵抗力而被优选。它的细胞作为 CaCO_3 形成的成核位点。巴氏孢子的浓度所使用的细菌与沉淀的 CaCO_3 成正比, 细菌越高, CaCO_3 沉淀越高。所有细菌的大小范围在 0.5 和 3.0 μm 之间。但是, 最受青睐的细菌——巴氏孢子星菌的大小为 1 μm 。这些细菌不会影响环境。沉淀大量 CaCO_3 需要 1×10^6 和 1×10^8 细胞之间的细菌浓度。

1.2 土壤条件

土壤孔隙的大小应允许细菌在其中自由移动。它对 MICP 有很大的影响, 当尺寸在 50 到 400 μm 之间时更可取。对于任何沙子、土壤, 在处理前使用去离子水进行清洗, 使其不含盐分和其他杂质。不同类型的土壤沉淀出不同量的 CaCO_3 沉淀或沉积。这种差异是由于沙子或土壤在其温度、尺寸方面的行为需要具有所需的强度和颗粒形状。

1.3 化学溶液

制备的化学溶液对 CaCO_3 沉淀量有很大影响。具有较高量的 Urea- CaCl_2 溶液有助于高效的 MICP 工艺。胶结溶液的有效制备导致在每个间隙或空间中都有更多的方解石沉淀, 并且颗粒的周围反过来又产生了整体强度。

1.4 酸碱度

使用 MICP 工艺的 CaCO_3 沉淀在碱性或弱碱性环境中更有效。一些细菌在酸性条件下或 pH 小于 7 时可以产生 CaCO_3 , 但由于它们对人体有害。在许多研究中, 发现脲酶的最佳 pH 水平为 8。

1.5 温度

在任何应用中, 温度是影响形成的 CaCO_3 的整个过程和效率的基本因素之一。在相同的化学溶液量、作用时间、pH 值但不同的温度下生成的 CaCO_3 不能具有相同的强度; 这是由于沉淀碳酸钙的晶体尺寸不同。因此, 系统中沉淀的 CaCO_3 含量较高并不意味着它具有良好的强度。正如许多研究人员报告的那样, CaCO_3 有效和最大沉淀的最佳温度范围在 20 $^\circ\text{C}$ 和 37 $^\circ\text{C}$ 之间变化, 当温度低于 5 $^\circ\text{C}$ 时没有反应。在室温下, 形成的碳酸钙是一种方解石晶体, 以稳定的形式存在。根据说法, 脲酶活性在 35 $^\circ\text{C}$ 时变得稳定, 但在增加到 55 $^\circ\text{C}$ 左右时下降了近 47%。

2 生物水泥的理化性质

2.1 无侧限抗压强度 (UCS)

UCS 用于测量处理后试样的强度, 并且与在温度、pH、注入系统和浓度等每个工艺参数得到良好控制和有效应用时沉淀的 CaCO_3 量有关。UCS 高度依赖于沉淀的 CaCO_3 在暴露于测试的选定样本中的均匀分布。方解石形式的 CaCO_3 分布不正确或不均匀在样品中形成裂缝并且容易断裂。这种随机分布可能是由于上述工艺参数的使用效率低下。UCS 测试是在生物胶结土壤样品在 50 $^\circ\text{C}$ 下干燥 24 小时后在选定的直径与高度比和恒定的轴向载荷率下进行的。

2.2 方解石含量

方解石含量是通过对方酸化样品进行重量分析以两种方式确定的。首先, 将 10 g 粉末样品在 105 $^\circ\text{C}$ 烘箱干燥 24 h 后即可使用。然后可以在制备的粉末样品中加入 2M 盐酸, 由于方解石和盐酸之间的反应, 二氧化碳会释放出来。残留物将被收集并再次烘干, 酸洗前后的重量损失将用于估计试样中方解石含量的百分比。

2.3 透水性

由于表面存在不溶性方解石, MICP 通过堵塞多孔微裂纹材料来降低混凝土的透水性。样品的透水性与其强度密切相关。具有低透水性导致具有高强度。当氯化钙的方解石形式更多且分布均匀时, 处理过的样品的渗透性降低。因此, 所有土壤/沙粒都被吸引或闭合在一起以填充它们之间的空间。在用去离子水冲洗以去除杂质后, 将在室温下使用恒压头渗透率测试来测量。

2.4 脲酶活性

通过测量溶液每分钟电导率的差异来测试脲酶活性, 它与水解的尿素量成正比。将细菌溶液与尿素溶液混合, 在指定温度下的时间间隔内可以测量电导率。尿素分解活性影响系统内的温差, 这导致尿素分解活性的不同测量。事实上, *Sporosarcina pasteurii* 的尿素分解活性细菌随着温度的升高而增加, 但大多数情况下直到温度低于 50 $^\circ\text{C}$ 。它也受时间的影响; 具有相同的温度但不同的固化时间会给出不同的尿素分解测量值。随着固化时间的增加, 细菌的尿素分解活性降低。

3 结论

MICP 方法是一种自然和生物工艺, 可在极低温度、低成本和环境友好的方式(无温室气体排放)下生产替代建筑生物材料、生物水泥。生物水泥的有效性高度依赖于所产生的 CaCO_3 在所需样品上的均匀分布。所述 *Sporosarcina* 巴氏在 MICP 申请中使用的细菌是水, 对人体无害的健康活性, 并具有生成的氨或铵离子的效果高电阻。使用这种细菌的一个基本缺点是, 它不适用于尺寸小于 1 μm 的沙子、土壤, 这是由于巴氏孢子球菌的大小细菌。MICP 具有多种应用, 例如土壤强度提高、重金属分离、粉尘控制和减少水土流失。本文全面回顾了以往与使用 MICP 生产生物水泥有关的研究以及影响该过程的所有

下转第 157 页

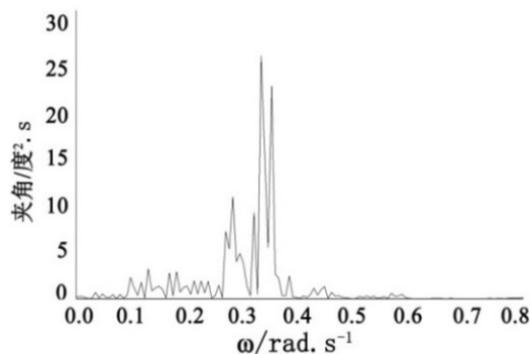


图3 波高 5 m 随机波横摇运动频谱

基于瞬时转换矩阵考虑坐标轴的瞬变性建立了多自由度耦合非线性运动方程。考虑控制航向,对运动方程进行退化。基于势流理论推导波浪力的计算方法,并通过编程实现考虑瞬时位置的波浪力的实时计算。对于随机波利用无理数倍数关系划分波浪谱。最终实现对船舶在随机纵浪中的多自由度耦合下的参数横摇的研究。

3 研究中船舶在纵浪行驶影响动稳性的成果

对传播在波浪中行驶大幅度横摇运动对稳定性产生的影响进行了分析,结合阻尼、非线性的力矩系数,对船舶摇动的影响进行了分析。

研究了船舶在规则纵浪中横摇运动的稳定性,得出了规则纵浪中稳定区域与不稳定区域的分布,分析参数,以取值的方法提高船舶在纵浪上横摇运动的稳定性。

对于船舶在纵浪中的动稳性,要用多尺度法对整个船舶在纵浪中主参数的共振响应进行分析,然后解出答案。分析了各参数对横摇运动稳定性的影响。

在分析船舶的动稳性时,传统的分析方法是将波浪激励转化为白噪声,但是白噪声模型与船舶实际的激励情况差距甚远,所以要建立符合船舶实际运行情况的模型,从而得出符合实际情况的结果。

上接第 154 页

因素,即细菌、pH、胶结溶液、注入和温度。文献中的观察表明,生物水泥的有效性取决于方解石的均匀分布,这是由于胶结溶液与沙子的适当制备和混合而发生的。由于 MICP 的流出物或副产物,水环境可能会被污染。然而,当氨被再加工为农业肥料时,这将被最小化。到目前为止,通过 MICP 方法生产用于不同应用的生物水泥已在微观水平或实验室规模上进行了尝试。然而,一些研究人员在现场规模上的实施很少。然而,就目前的建筑发展而言,还应克服胶凝溶液(尿素和氯化钙)浓度高、细菌培养难工业化等挑战。因此,需要进一步的科学研究来解决上述 MICP 过程中的问题。

[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,潘超钊.MICP 固化土遗址裂隙的剪切强度

4 结束语

统计我国实际的船舶运行状况,很多船舶的纵摇与横摇固有频率的比值接近二时,会发生参数激励主共振,纵浪上船舶动稳性的主要影响因素是参数激励,这种理解让我们对传播的倾覆有了新的认识,参数激励的主要决定因素是由:船舶航行的速度、波幅、波长、船舶重心的位置还有船体的形状组成的。参数激励和非线性分析中所发现的现象,是正常的线性分析中所不存在的。这样的研究结果会对船舶纵浪行驶的动稳性进一步研究提供更加重要的参考信息,实现本次研究的价值。导致船舶倾覆的参数激励只要是两种方式。第一种是船舶在很大的角度横摇时突然进入了混沌运动,这种运动的失衡突然使船舶失去了稳定性,造成了船舶倾覆。第二种是船舶进行的小角度的横摇,突然平稳基础了原有的横摇状况,导致船舶失去稳定性而造成了船舶的倾覆。总的来说,第一种参数激励有比较明显的征兆,但是第二种属于无先兆的倾覆,对于船舶来说有更大的危险性。船舶中的货物移动时可以对船舶的初始倾斜造成一定的影响。这种倾斜会给船舶在纵浪行驶过程中造成非常大的影响,甚至会导致船舶在非常小的参数激励下产生倾覆的事故。

[参考文献]

- [1]胡开业.船舶在波浪中的大幅横摇运动及其运动稳定性研究[D].哈尔滨工程大学,2011.
- [2]李红霞.纵浪和斜浪中船舶非线性运动特性研究[D].天津大学,2008.
- [3]欧珊.船舶在波浪中的非线性横摇研究[D].武汉理工大学,2010.
- [4]黄武刚.船舶在波浪中航行时稳性研究及危险性分析[D].大连理工大学,2010.
- [5]胡开业,丁勇,王宏伟,李积德.船舶在随机纵浪中参数激励横摇稳定性研究[J].船舶力学,2011,Z1:11-16.

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]胡坪伸,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。