

文章编号:1001-4179(2012)03-0076-04

MICP 在建筑材料中的应用研究

袁晓露¹, 周世华²

(1. 三峡大学 土木与建筑学院, 湖北 宜昌 443002; 2. 长江科学院 材料与结构研究所, 湖北 武汉 430010)

摘要:利用微生物在新陈代谢过程中发生的矿化作用,进行诱导形成碳酸钙,称之为微生物诱导碳酸钙沉积(MICP),其生成的碳酸钙沉淀是一种有机-无机合成物,具有优异的粘结性和固结性能。在总结国内外相关资料的基础上,介绍了 MICP 的形成条件与反应过程,分析了 MICP 技术在石灰石、石膏、水泥混凝土等建筑材料中的研究和应用情况,并指出 MICP 在水泥混凝土中应用需选择适当的微生物种类,调整微生物的培育环境和生长空间,并研究新型微生物生长保护措施。

关键词:微生物; 碳酸钙沉积; 建筑材料; 水泥混凝土; MICP

中图分类号: TU5 **文献标志码:** A

水泥混凝土、石灰石、石膏等常用的建筑材料是典型的脆性多孔材料,基体中存在广泛相互连通的毛细孔网络,受外部荷载作用或自身体积不均匀变化的影响会形成大量的微裂缝,这使得这些材料在使用过程中易受到环境介质的侵蚀作用,构成了影响建筑结构工程耐久性的内在因素。

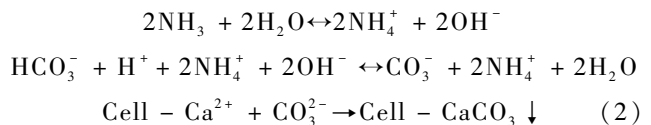
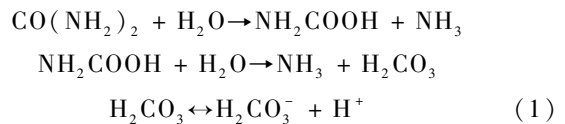
微生物诱导碳酸钙沉积(MICP)是指利用微生物新陈代谢过程中发生的矿化作用诱导生成碳酸钙,其生成的碳酸钙是一种有机-无机合成物,具有优异的粘结性和固结性能^[1-2]。作为一种新颖的环境友好型生物技术,MICP 可被应用于提高石灰石、石膏、混凝土等建筑材料的性能,在材料表面处理、内部结构修复、裂缝修补等方面具有广泛的应用前景。

1 MICP 技术的形成途径

微生物在新陈代谢的过程中,会使环境中的可溶性无机碳浓度和 pH 值提高,在高碱环境下可溶性无机碳发生水解,形成 CO_3^{2-} ;微生物的细胞壁带负电荷,在中性环境下会吸附 Ca^{2+} 等正电荷, Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 反应生成 CaCO_3 沉淀。随着环境中 CaCO_3 浓度的增加,晶核生长^[3-4]。

MICP 在自然界中有多种形成途径:硫酸盐还原菌

的反硫化过程、氨基酸代谢、还原硝酸盐、有机酸脱羧反应以及尿素水解等。其中,尿素水解易于控制,生成碳酸钙沉淀的效率最高^[4-5]。微生物产生的尿素酶会催化尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)水解,生成氨基甲酸(NH_2COOH)和氨(NH_3),氨基甲酸自发水解形成氨和碳酸(H_2CO_3)。随后碳酸和氨进一步分解,得到重碳酸根离子(HCO_3^-)、铵离子(NH_4^+)和氢氧根离子(OH^-),导致环境 pH 值的提高和 CO_3^{2-} 的形成, CO_3^{2-} 再与微生物细胞壁上吸附的 Ca^{2+} 反应生成碳酸钙沉淀。反应过程如式(1)、(2)所示^[6]:



2 研究与应用现状

2.1 石灰石、石膏等非碱性材料

微生物诱导碳酸钙沉积过程中生成的碳酸钙具有优异的粘结性和固结性能,且形成过程自然、环保,已

收稿日期:2011-10-09

基金项目:国家自然科学基金(51109122);水利部公益性行业科研专项经费项目(200901066)

作者简介:袁晓露,女,讲师,博士,主要从事混凝土材料的研究工作。E-mail: yuanxiaolu1980@yahoo.com.cn

被成功应用于增强石灰石、石膏等非碱性材料的性能上,以提高其抗风化能力。

法国 Nantes 大学和古迹研究实验室将 MICP 用于修复 Saint Médard 教堂的 SE 塔^[7]。在修复后的 6 个月和 1 a 内,采用目测、SEM、比色法等试验方法,同时测试了塔面的吸水性、硬度和微生物的生长率,以此评价 MICP 的修复效果。结果显示,微生物诱导生成的碳酸钙结构致密,具有良好的质量和均匀性。

图 1 对比了修复前后塔面的吸水性。与修复前相比,修复后塔面的吸水时间延长,这表明其表面渗透性降低;修复后 1 a 的吸水时间,相对于修复后 6 个月时有明显的下降,这主要是夏季的塔面比冬季干燥的原因。图 2 中,修复后塔面的标准颜色随时间的延长未呈现出显著变化,这表明 MICP 的修复效果具有良好的持久性。

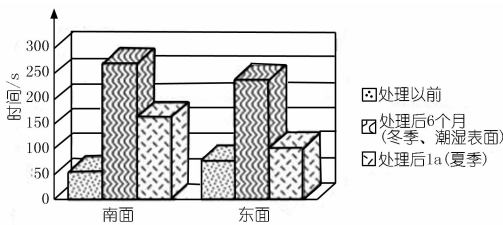


图 1 塔面的吸水性试验结果

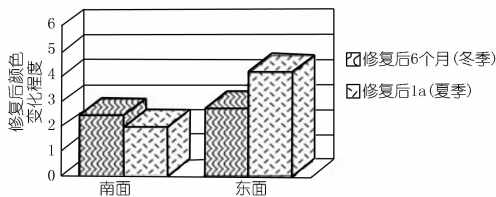


图 2 塔面的比色试验结果

Carlos Rodriguez - Navarro 等应用 MICP 技术来保护观赏石^[8],发现基层石灰石表面覆盖了一层厚 10 ~ 50 μm 、胶凝性的碳酸钙沉淀,且深入内部 1mm,新形成的碳酸钙晶粒强度高,与基层的相容性良好。图 3 所示为其 SEM 分析图。其中(a)图为未经微生物处理的岩石;(b)图显示在岩石基面上形成了钙化的微生物细胞 (cbc) 和针状的球霏石晶体 (vt);(c)图显示在岩石基层上形成了斜方六面体的方解石 (cc');(d)图显示在先前形成的方解石晶体上定向生成的方解石晶体 (cc'e),呈现出择优的晶体学取向。

Jan Dick 等人应用球形芽孢杆菌在石灰石制品中诱导生成了胶凝性的方解石,显著降低了石灰石的毛细吸水率,提高了其抗渗性能^[9]。Severine Anne 等将 MICP 技术应用于石膏制品,使制品表面孔隙率减小,渗透性降低^[10]。C. Jimenez - Lopez 等选用了适当的

培养基刺激石灰石内部的微生物群,来诱导生成碳酸钙沉淀,这种方法比采用微生物接种培养基更方便、简单,避免了大量专业人员和装置的配备^[1]。

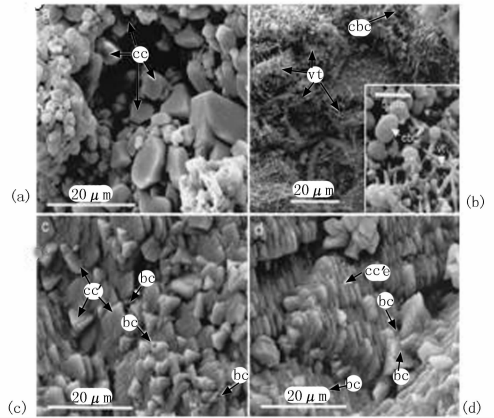


图 3 MICP 的 SEM 分析

2.2 水泥砂浆、混凝土等碱性材料

国内外就 MICP 在水泥混凝土领域中的应用已开展了部分探索性的研究。Willem De Muynck 等采用球形芽孢杆菌,诱导生成了碳酸钙沉淀,显著提高了水泥砂浆的抗渗性、抗冻性和抗碳化性能^[11]。图 4 中对比了经 MICP 和硅烷、丙烯酸酯等无机防水剂处理的砂浆表面的气密性,结果表明,经 MICP 处理的砂浆表面的渗透性显著降低,其性能可与无机防水剂相媲美。V. Ramakrishnan 等试验研究了巴氏芽孢杆菌诱导碳酸钙沉淀对混凝土耐久性的影响。结果显示,混凝土表面形成的一层方解石提高了试件的抗渗性、抗冻性、耐碱性以及抗硫酸盐侵蚀性能,且随微生物浓度增大,混凝土的耐久性能提高^[12]。P. Ghosh 等在水泥砂浆中掺入希瓦氏菌,形成的纤维状填充物改善了水泥砂浆的孔结构(图 5),从而显著提高了试件的抗压强度^[2]。

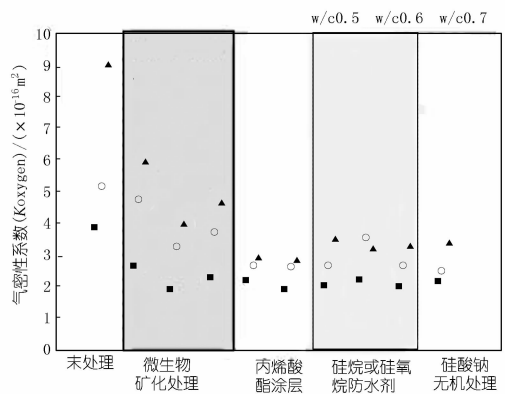


图 4 经不同表面处理的砂浆的气密性系数

3 MICP 在水泥混凝土中应用存在的问题

MICP 技术在水泥混凝土材料中的改性作用是可

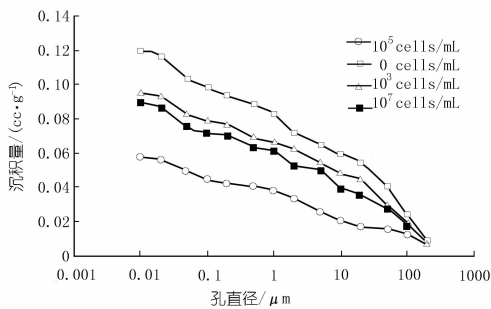


图5 MICP 改性水泥砂浆的孔结构分析

行的,然而受水泥混凝土高碱缺氧环境的影响,研究结论的偶然性较大、重现性不好。Ramachandran 等在应用 MICP 修复混凝土的微裂缝时发现,生成的方解石仅局限于孔隙和微裂缝的表层。作者认为这是由于大多数嗜碱性微生物如巴氏芽孢杆菌、球形芽孢杆菌等的最佳生长条件为 pH 值约为 9 的富氧环境,水泥混凝土的高碱性缺氧环境(通常 pH 值在 12.0 以上),对微生物的生长和代谢是不利的^[4]。Henk M. Jonkers 等在研究中发现,水泥混凝土的高碱性环境,导致微生物存活率下降,碳酸钙沉积的持续性随时间而逐渐减小^[13]。

为保护微生物免受混凝土高碱环境的影响,有研究人员采用了一些有机材料来隔离微生物。如 Kim Van Tittelboom 利用硅胶来固定球形芽孢杆菌营养液^[14];Jeremy L. Day 将巴氏芽孢杆菌固定于聚亚安酯泡沫塑料中^[15]。然而,Sookie S. Bang 等研究表明,采用聚亚安酯固定巴氏芽孢杆菌的方法虽然保护了微生物的代谢过程,提高了碳酸钙沉淀的生成率,但形成的碳酸钙沉淀只是一种简单的堆积,与聚亚安酯间并无化学粘结性,这降低了聚亚安酯泡沫塑料的抗拉强度和弹性模量^[16]。同时 Willem De Muynck 指出,采用聚亚安酯、硅胶等有机材料来保护微生物,会大大降低 MICP 的环保性,而且这种方法会需要大量专业人员工作,这在目前的实际工程中是不可行的^[4]。由此可见,采用有机材料包覆虽然可保护微生物的代谢过程,但诱导生成的碳酸钙却与基材的粘结性不好,形成新的缺陷。因此,为保证 MICP 在水泥基材料中能发挥有效作用,研究新型的微生物生长保护措施是非常必要的。

4 结语

MICP 通过微生物在新陈代谢过程中发生的矿化作用来诱导形成碳酸钙沉淀,是一种新颖的环境友好型生物技术。MICP 可用于改性石灰石、石膏等非碱性材料,增强材料的物理力学性能。与石灰石、石膏等相比,水泥混凝土的高碱缺氧环境和空间限制性,对微生

物的生长、代谢起到抑制作用,成为制约 MICP 技术在水泥基材料中应用的主要因素。因此,在水泥混凝土中引入 MICP 技术,需要选择适当的微生物种类,调整微生物的培育环境和生长空间,研究新型的微生物生长保护措施,为微生物提供一个适宜的生长环境,提高微生物诱导碳酸钙沉淀的形成率。

参考文献:

- [1] Jimenez - Lopez C, Rodriguez - Navarro C. Consolidation of degraded ornamental porous limestone stone by calcium carbonate precipitation induced by the microbiota inhabiting the stone [J]. *Chemosphere*, 2007, 68: 1929 - 1936.
- [2] Ghosh P, Mandal S, Chattopadhyay B D, et al. Use of microorganism to improve the strength of cement mortar [J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35: 1980 - 1983.
- [3] Hammes F, Verstraete W. Key roles of pH and calcium metabolism in microbial carbonate precipitation [J]. *Environmental Science and Bio/Technology*, 2002, 1(1): 3 - 7.
- [4] Muynck W D, Belie N D, Verstraete W. Microbial carbonate precipitation in construction materials: A review [J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36: 118 - 136.
- [5] Muynck W D, Verbeken K. Influence of urea and calcium dosage on the effectiveness of bacterially induced carbonate precipitation on limestone [J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36: 99 - 111.
- [6] Tittelboom K V, Belie N D. Use of bacteria to repair cracks in concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40: 157 - 166.
- [7] G. Le Me'tayer - Levrel, S. Castanier. Applications of bacterial carbonatogenesis to the protection and regeneration of limestones in buildings and historic patrimony [J]. *Sedimentary Geology*, 1999, 126: 25 - 34.
- [8] Carlos Rodriguez - Navarro, Manuel Rodriguez - Gallego. Conservation of ornamental stone by *Myxococcus xanthus* - induced carbonate biomineralization [J]. *Environmental Microbiology*, 2003, 69(4): 2182 - 2193.
- [9] Jan Dick, Wim De Windt, et al. Bio - deposition of a calcium carbonate layer on degraded limestone by *Bacillus* species [J]. *Biodegradation*, 2006, 17: 357 - 367.
- [10] Severine Anne, Olivier Rozenbaum. Evidence of a bacterial carbonate coating on plaster samples subjected to the Calcite Bioconcept biomineralization technique [J]. *Construction and Building Materials*, 2010, 24: 1036 - 1042.
- [11] Muynck W D, Debrouwer D. Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials [J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38: 1005 - 1014.
- [12] Ramakrishnan V, Panchalan R K. Improvement of concrete durability by bacterial mineral precipitation [C] // 11th International Conference on Fracture, Turin (Italy), March 20 - 25, 2005.
- [13] Jonkers H M, Thijssen A. Application of bacteria as self - healing agent for the development of sustainable concrete [J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36: 230 - 235.
- [14] Kim Van Tittelboom, Nele De Belie, et al. Use of bacteria to repair cracks in concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40: 157 - 166.
- [15] Jeremy L. Day, Ramakrishnan V. Microbiologically induced sealant

for concrete crack remediation [C] // Proc. of 16th Engineering Mechanics Conference, Seattle, 2003.

- immobilized *Bacillus pasteurii* [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2001, 28: 404 - 409.

[16] Bang S S, Galinat J K. Calcite precipitation induced by polyurethane

(编辑:郑毅)

Study of MICP and application in construction materials

YUAN Xiaolu¹, ZHOU Shihua²

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Three Gorge University, Yichang 443002, China; 2. Department of Materials and Structures, Changjiang River Scientific Research Institute, Wuhan 430010, China)

Abstract: MICP is the calcium carbonate precipitation resulting from metabolic activities of some specific microorganisms, which is an organic - inorganic compound with the good adhesiveness and consolidation. We introduce the formation conditions and reactive process of MICP based on correlative studies abroad, and analyze the study and application condition of MICP in construction materials including limestone, gypsum and cement concrete and point out that in the application of MICP, appropriate microorganisms varieties should be selected, the breeding circumstance should be adjusted and protecting measures should be developed for the growing of new microorganisms.

Key words: microorganism; calcium carbonate precipitation; construction materials; cement and concrete; MICP

(上接第 58 页)

Discussion on flood forecast method by distributed hydrological model combining with meteorological forecast data: case of real - time flood forecast of Three Gorges region

PANG Shusen, XU Jijun

(Water Resources Department, Changjiang River Scientific Research Institute, Wuhan 430010, China)

Abstract: In order to eliminate the uncertainty of hydrological simulation induced by nonuniformity of basin space, we adopted GBHM distributed hydrological model and the parameters with definite physical meaning to study the real - time flood forecasting method and flood forecasting accuracy of different foreseeable periods using the meteorological forecast information in the Three Gorges region from May to June in 2011. It is shown that the distributed hydrological model combining with the meteorological forecast data can simulate the flood process well. The method can predict a real - time flood process in a certain prediction period, and the flood forecasting precision depends largely on the accuracy of precipitation forecast.

Key words: distributed hydrological model; real - time flood forecast; precipitation forecast; Three Gorges region

(上接第 64 页)

Research on evaluation index system of ecological slope protection effect for hydropower project

HOU Yanmei¹, XU Wennian^{1,2}, XIA Zhenyao^{1,2}, CAI Xianyang¹, ZHAO Juan³

(1. College of Civil Engineering and Architecture, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 2. Engineering Research Center of Eco - environment in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 3. College of Chemistry and Life Science, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

Abstract: Based on the characteristics of ecological restoration slope in the area disturbed by hydropower project construction, an ecological engineering effect evaluation index system is established from 4 aspects of soil and water conservation effect, ecological effect, base material improvement effect and landscape effect. The system contains 15 evaluation indexes. We use AHP to determine the weight of evaluation indexes, and use evaluation system to evaluate the slope ecological effect of each restoration sample. The evaluated results coincide with the in - situ observation, and the evaluation index system has a reliability and popularization value.

Key words: disturbed slope; ecological engineering effect; evaluation index system; analytic hierarchy process; Xiangjiaba Hydropower Station