细菌自愈合技术在混凝土修复中的应用

陈　多
（浙江数智交院科技股份有限公司　杭州　310030）

［摘　要］文章介绍了混凝土自愈合中使用的细菌类型以及它作为愈合剂的应用方式，简要综述了随着细菌的增加混凝土各性能的变化。混凝土中有微裂纹存在，微裂纹会导致有害物质进入混凝土，导致结构劣化。为了避免微裂纹的不良影响，可以采用自修复技术。通过添加脲酶产生的细菌和钙源，可以使方解石在混凝土中沉淀，生物矿化技术能够封闭混凝土中的微裂缝。新生成的微裂缝可以通过混凝土中的水合作用来密封，如通过可以产生尿素的巴斯德芽孢杆菌，枯草芽孢杆菌的尿素分解细菌与钙源一起整合，使碳酸钙沉淀来封闭混凝土中的微裂缝。优化细菌浓度可以更好的改善混凝土中的孔隙结构。相关研究表明，封装方法比直接施用方法具有更好的效果，并且表明使用细菌可以提高混凝土的强度和耐久性。

［关键词］自愈合；微裂纹；细菌；碳酸钙

0　引言

最广泛使用的建筑材料之一是混凝土。混凝土抗拉强度低，抗压强度高，混凝土中不可避免地会出现裂缝，而一旦形成裂缝，可能会缩短混凝土结构的寿命。有各种修复技术可用于修复裂缝，但很多耗时长且费用较为昂贵。自愈合技术是用一些温和的技术来修复混凝土中的裂缝，如在拌和时将具有钙营养源的细菌添加到混凝土中。如果在混凝土中形成裂缝，就会沉淀出碳酸钙来修复裂缝。细菌混凝土的强度将超过普通混凝土，结构混凝土的强度和耐久性可以通过基于方解石沉淀的生物技术方法来增加。

裂缝尺寸大于 0.8mm 更难以修复，但使用细菌产生方解石沉淀可以修复裂缝。替代细骨料添加的轻质骨料将导致细菌基砂浆的强度降低，但细菌轻质砂浆的强度仍大于普通轻质砂浆，这种砂浆可以在需要轻质结构的地方使用。这些轻质骨料是细菌的良好载体，可提高愈合效率和结构耐久性。稻壳灰混凝土中细菌的添加可以提高混凝土的强度性能，因为方解石沉淀可以发生在混凝土的各龄期，在 M50 级混凝土中最多可以增加 24%。通过添加 Sporoscarcina Pasteurii 细菌可以增加粉煤灰混凝土的强度，也会降低孔隙率和渗透性，相较于普通混凝土，使抗压强度增加 22%，吸水量减少 4 倍。

最近，自愈方法已经在修复裂缝形成早期阶段的裂缝方面展现出良好的效果。图 1 说明了在混凝土中应用胶凝材料可能的自愈机制。生物技术和纳米技术的最新进展发现，细菌可以采用不同的钙源来沉淀方解石以改善混凝土的性能（如耐久性）。本研究的目的是总结在细菌自愈合混凝土方面的研究进展。

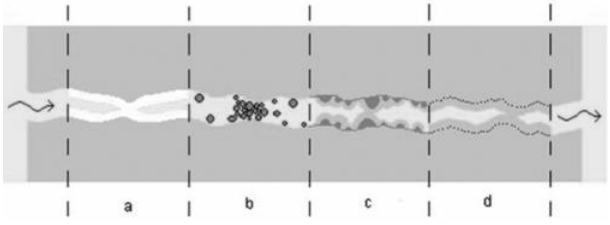


图 1　水泥材料可能的自我修复机制

1　自愈合方法和机理

1.1　自愈合方法

收稿日期：2021-01-11
作者简介：陈多（1993-　），男，助理工程师，主要从事室内原材料检测和室外监督抽检工作。

一个完美的自愈合系统应该能感觉到损伤或裂缝，而这些损伤或裂缝会导致愈合剂的释放。自愈合技术是修复混凝土微裂缝的良好途径。自修复技术对混凝土表面微裂缝的修复具有良好的效果。细菌的加入会在混凝土裂缝上形成一个能产生碳酸钙沉淀的透水层。

混凝土是一种高碱性材料，添加的细菌要能够承受碱环境。微生物诱导碳酸钙沉淀有助于填补微裂缝，并将其他材料（如混凝土中的砂、砾石）结合起来。微生物参与方解石沉淀可以提高混凝土的耐久性。在高碱性环境中，球形芽孢杆菌能将尿素转化成铵和碳酸盐，生成碳酸钙沉淀。混凝土中小于 0.2 mm 的裂缝可由混凝土自身填充。但如果裂缝超过 0.2mm，那么混凝土就无法自我修复，而形成有害物质的通道。在自愈合混凝土中，任何裂缝的形成都会导致细菌从冬眠期开始活化。通过细菌的代谢活动，在自愈合过程中，碳酸钙沉淀到裂缝中使裂缝愈合，一旦裂缝完全填满碳酸钙，细菌就回到冬眠阶段。未来如果有裂缝形成，细菌就会被激活并填充这些裂缝。细菌作为一种持久的愈合剂，这种机制被称为微生物诱导的碳酸钙沉淀（MICP）。

许多细菌可以根据表 1 中给出的代谢途径介导碳酸钙的形成。据报道，与自养过程相比，碳酸钙沉淀在异养过程中含量更丰富。自养生物是从简单物质中产生碳水化合物等复杂有机化合物的有机体，通常利用光（光合作用）或化学反应（化学合成）产生的能量；而异养生物是不能固定碳以形成自身有机化合物并需要有机碳源来生长的有机体。微生物产生碳酸钙形成覆盖细菌细胞的矿层。

表 1　细菌碳酸钙沉淀的不同代谢途径

自养细菌	异养细菌				
非甲基营养的产甲烷作用	同化途径	异化途径			
	尿素分解	有机碳的氧化			
含氧光合作用		有氧		厌氧	
		处理方式	受体	处理方式	受体
含氧光合作用	氨基酸的氨化	呼吸作用	O_2	NOx 减少	NO_3^-/ NO_2^-
		甲烷氧化	CH_4/O_2	硫酸盐减少	SO_4^{2-}

工程上研究最多的途径可能是在细菌尿素酶的帮助下细菌对尿素的分解。作为代谢的一个组成部分，细菌产生尿素酶，它催化尿素转化为碳酸盐和铵，从而导致细菌周围的酸碱度和碳酸盐浓度增加。这些成分进一步水解成氨（NH_4^+）和碳酸（CO_3^{2-}），从而形成碳酸钙。尿素 $CO(NH_2)_2$ 水解成碳酸盐（CO_3^{2-}）和铵（NH_4^+）的尿素酶的制备过程如下。

$$CO(NH_2)_2+H_2O\rightarrow NH_2COOH+NH_3 \quad (1)$$

$$NH_2COOH+H_2O\rightarrow NH_3+H_2CO_3 \quad (2)$$

$$H_2CO_3H\leftrightarrow CO_3-+H^+ \quad (3)$$

$$2NH_3+2H_2O\leftrightarrow 2NH_4^++2OH^- \quad (4)$$

$$HCO_3^-+H^++2NH_4^++2OH^-\leftrightarrow CO_3^{2-}+2NH_4^++2H_2O \quad (5)$$

细菌的细胞壁带负电荷，细菌从环境中吸取阳离子，与 Ca^{2+} 一起沉积在细胞表面。Ca^{2+} 离子与 CO_3^{2-} 反应在作为成核位点的细胞表面沉淀碳酸钙。图 2 显示细菌细胞壁上碳酸钙沉淀。

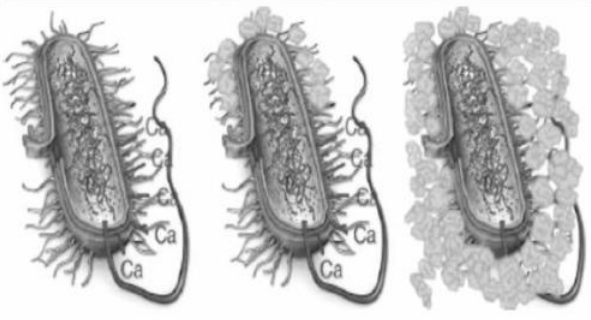


图 2　细菌细胞壁上形成碳酸钙

一些微生物有能力通过尿素分析沉淀碳酸钙。文献揭示了细菌的某些应用。枯草芽孢杆菌可以通过轻集料和石墨纳米板提高混凝土的强度。对稻壳灰混凝土中的 Aerius 芽孢杆菌进行了研究，发现其提高了混凝土的耐久性。在混凝土中使用巨芽孢杆菌，抗压强度增加了24%，球形芽孢杆菌在混凝土中沉积碳酸钙也提高了混凝土的耐久性[7]。粉煤灰混凝土中使用的巴氏孢子菌通过自愈作用提高了粉煤灰混凝土的强度和耐久性。在硅灰混凝土中使用的巴氏孢子菌，通过自愈合作用，硅灰混凝土的强度和耐久性有了提高。用球形芽孢杆菌细菌对混凝土表面进行了处理并检测结果，表明细菌碳酸盐沉淀可用作混凝土的替代表面处理。

1.2 自愈合机理

根据文献，自愈合剂可通过直接施用和包封两种方法应用于混凝土。以往文献表明，通过将细菌直接掺入轻质集料（LWA）和石墨纳米板（GNP）中在混凝土中应用愈合剂，发现 GNP 作为细菌的良好载体化合物，对裂缝的愈合有较好的效果。采用直接法寻找强度最佳细菌浓度，最佳浓度为 30×10^5 cfu/ml。另一种方法是用细菌溶液浸渍轻集料，然后将其封装在聚合物涂层中，以提高混凝土的自愈整体性能。图 3a 说明了通过集成用于材料自愈的愈合剂的微封装方法的自愈方法。一旦裂缝使嵌入的微胶囊破裂，愈合剂就会通过毛细血管运动释放到裂缝表面。此时，该愈合剂与嵌入的催化剂结合，活化聚合，使附近裂缝闭合。图 3b 显示典型破裂微胶囊的图像。通过封装进行的自愈合能提供高质量自愈合的能力，可以愈合的裂缝宽度范围更广，并且在早期就能对基体中的裂缝有反应。另一种水凝胶包封方法，含水凝胶包埋的细菌孢子的标本，无论是沉淀量还是裂纹愈合量都显示有自修复效果。

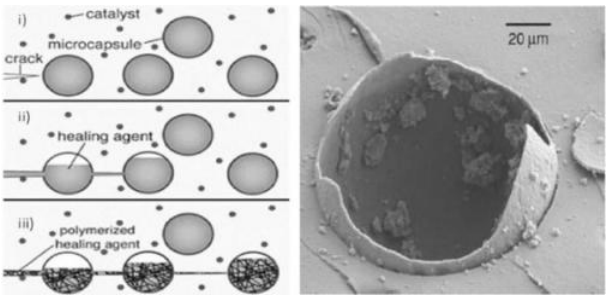


图 3　（a）微胶囊方法的简单过程：（i）基质中形成裂缝；（ii）释放愈合剂的过程；（iii）裂缝愈合过程；（b）显示微胶囊破裂的 ESEM 图像[13]

研究了将雪瓦氏菌直接应用于混凝土中的方法，结果表明，28 天内水泥砂浆抗压强度提高了 25%。从文献中看，由于碱性环境中细菌的均匀分布和保护作用，包封法在裂缝闭合和碳酸钙沉淀量方面具有良好的自愈效果。使用该方法修复裂缝的方法、宽度和深度如表 2 所示。表 3 列出了使用细菌和封装进行愈合的主要优缺点。

表 2　自愈合技术和修复效果

途径	裂缝深度和宽度
微型封装	填充最大深度 35 毫米的裂缝
细菌直接应用	最大深度为 27.2 毫米
细菌包封	最大裂缝宽度为 0.970 毫米

表 3　自愈合技术对比

方法	优点	缺点
细菌直接应用	生物活动和无污染自然的方式	应采取措施保护混凝土中的细菌；要满足许多先决条件
封装	1. 根据要求释放愈合剂 2. 对抗多种损害措施的潜在有效性	1. 浇筑复杂 2. 自愈合剂可能释放困难

2　细菌对混凝土性能的影响

2.1 水化动力学

根据所提供的钙源在混凝土中添加细菌孢子粉，可以加快或延迟混凝土的凝结时间。细菌的营养物质以乳酸钙、硝酸钙和甲酸钙的形式提供。乳酸钙的加入可以延缓混凝土的凝结时间，甲酸钙和硝酸钙的加入可以加快混凝土的凝结时间。

2.2 抗压强度

采用方解石沉淀生物技术提高了结构混凝土的强度。由于水泥砂浆具有渗透性，微生物细胞在初始养护期间获得了良好的营养。但这些细胞需要适应新的环境。由于水泥的高酸碱度，细菌细胞有可能在初期缓慢生长，并在固化期适应高酸碱度条件。在细胞生长过程中，方解石沉淀在细胞表面和水泥砂浆基质中，这可能是由于介质中存在各种离子。这使得水泥砂浆的空隙率和渗透性降低。如果基质中的许多孔隙一次被堵塞，营养物质和氧气流向细菌细胞的流动就会停止。在合适时，细胞会死亡或变成内孢子，这使微生物细胞能提高混凝土的抗压强度。通过在混凝土中引入浓度为 30×10^5cfu/ml 的杆菌，高等级混凝土中方解石的沉淀量高于低等级混凝土，因此高等级混凝土比低等级混凝土具有更高的强度。最高等级的50MPa 混凝土的最大强度发展率高达 24%。用10%的粉煤灰代替水泥，包括 10^5cells/ml 的巴氏散菌，由于微生物细胞表面的碳酸钙沉积，结构粉煤灰混凝土的抗压强度提高了 20%。添加到硅灰混凝土中的细菌由于碳酸钙的沉淀而提高了混凝土的抗压强度。利用 XRD、SEM 对混凝土进行微观结构分析，证实混凝土中存在碳酸钙。28 天养护后，含巴氏疏干杆菌和枯草芽孢杆菌（2×10^9cells/ml）的混凝土的抗压强度比无细菌混凝土高 20%。

用不同浓度的 10%、20%和 40%的粉煤灰代替水泥，与对照试样相比，细菌细胞砂浆抗压强度提高了 19%、14%和 10%。GNP 是细菌均匀分布的良好载体化合物，具有最大的裂纹愈合效率。随着枯草芽孢杆菌和 GNP 的加入，由于微生物沉淀碳酸钙，混凝土各龄期抗压强度均有所提高。与对照水泥砂浆相比，活性孢子粉掺入水泥砂浆中 28 天抗压强度提高。$CaCO_3$ 在细胞表面和水泥砂基质孔隙中的沉积堵塞了砂浆中的孔隙，并通过芽孢杆菌属物种提高了抗压强度。表 4 给出所用细菌的详细信息、细菌浓度和抗压强度值，这些可因提供给细菌的钙源而异。

表 4 各种细菌及其抗压强度

编号	细菌	抗压强度	细菌浓度
1	芽孢杆菌 CT-5	抗压强度比对照混凝土高 40%	5×10^7cells/mm^3
2	巨大芽孢杆菌	在 50Mpa 的最等级混凝土中，最大强度发展率达到 24%	30×10^5cfu/ml
3	枯草芽孢杆菌	与具有轻质骨料的混凝土试样相比，抗压强度提高了 12%	2.8×10^8cells/ml
4	芽孢杆菌	与使用 10%剂量的 RHA 的对照相比，细菌混凝土中的抗压强度增加 11.8%	10^5 cells/ml
5	巴斯德芽孢八叠球菌	抗压强度比对照混凝土高 35%	10^5 cells/ml
6	AKKR5	与对照混凝土相比，抗压强度增加 10%	10^5 cells/ml
7	希瓦氏菌属	与对照砂浆相比，水泥砂浆抗压强度提高 25%	100，000 cells/ml

2.3 透水性

在压力梯度下导致混凝土退化的侵蚀性物质的渗透性由渗透率决定，渗透率是描述混凝土耐久性的基本属性。这取决于水泥基材料的孔隙网络特征，由孔隙、弯曲度、比表面积、尺寸分布、连通性和微裂缝来量化。影响参数包括水灰比、粒径分布、硬化水泥基材料的龄期和侵蚀性物质的侵入。混凝土中的碳酸钙沉积导致混凝土试件吸水率和渗透性降低。研究表明，在粉煤灰混凝土中添加 S. pasteuri 细菌会导致混凝土的多孔性和渗透性降低。混凝土中的细菌浓度为 10^5cells/ml 时，吸水率降低了四倍。

在细菌混凝土中，孔隙中充满了细菌沉淀的碳酸钙。由于微生物方解石沉积，添加了巨型芽孢杆菌及其营养素的立方体比对照标本吸收的水少三倍以上。由于添加了芽孢杆菌产生方解石沉淀，导致吸水性和多孔性降低，进而增加了混凝土结构的耐久性。28 天时，所有对

照水泥袋房过滤粉尘混凝土样品显示出高至中等渗透性，但 AKKR5 细菌（10^5 cells/ml）混凝土样品显示出高至低渗透性，因为碳酸钙填充了孔隙。由于微生物沉淀，再生骨料的质量得到改善，这将减少再生骨料的吸水率。

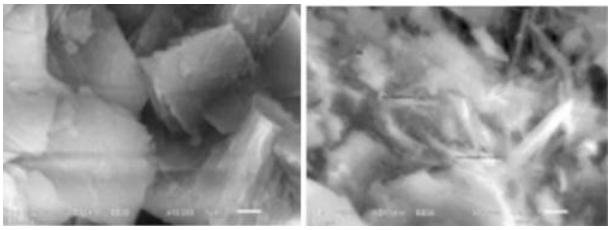
2.4 氯离子渗透性

氯离子侵蚀钢筋是导致混凝土结构劣化的最普遍的环境破坏之一。氯离子进入混凝土的速率主要取决于混凝土的内部孔隙结构。而孔隙结构取决于其他因素，如配合比设计、养护条件、水化程度、辅助胶凝材料的利用以及施工质量。快速氯离子渗透试验是通过监测通过样品的电流量来进行的，根据穿过样品的电荷，定性评级由混凝土的渗透性组成。在混凝土中加入细菌可以提高混凝土抗氯离子渗透的能力。结果表明，与不含细菌的混凝土相比，含细菌混凝土中库仑的平均数量减少了 11.7%。此外还观察到，使用少量的巴氏杆菌和枯草芽孢杆菌可降低混凝土中氯离子的渗透性，并改善硫酸盐暴露混凝土的质量下降趋势。在混凝土中加入 Aerius 芽孢杆菌可以降低通过对照和 RHA 混凝土试件的总电荷。细菌混凝土显示了在所有养护龄期通过的最小电荷。细菌混凝土试件在 7 天、28 天和 56 天时通过的电荷比正常混凝土减少了 55.8%、49.9% 和 48.4%。在 10% 硅灰混凝土中加入具有最佳细菌浓度（10^5 cells/ml）的 Spacious Pasteuri，显示出良好的抗氯离子快速渗透能力（380 库仑）。据观察，在所有粉煤灰混凝土中，使用浓度为 10^5 cells/ml 的巴氏孢子杆菌时，氯离子渗透性减少最显著；而使用 30% 粉煤灰混凝土的混凝土仅导致 762 库仑穿透量。

2.5 微观结构

用扫描电镜观察了砂浆和混凝土中方解石的析出，发现与方解石晶体有关的杆状细菌。由于这种沉积，混凝土的抗渗性得到了改善，因为这种沉积起到了阻止有害物质进入样品的作用。在混凝土中加入细菌可以通过矿物沉淀改善混凝土的微观结构。通过扫描电镜、能谱仪和 X 射线衍射分析证实了这一点。研究人员指出，与其他比例的细菌和混凝土中没有细菌相比，添加 30×10^5 cfu / ml 浓度的巨大芽孢杆菌细菌能产生最大重量的沉淀钙（38.76%）。

SEM 分析显示不同的方解石晶体嵌入细菌。观察到方解石以碳酸钙的形式存在，因为在样品中发现了大量的钙，并且这通过使用 EDX 和 XRD 分析证实。它可以增加混凝土的耐久性。图 4 显示了对照混凝土和细菌混凝土的 SEM 图像，能发现细菌混凝土中的方解石晶体。由于碳酸钙在孔隙中的沉积，添加细菌改善了 RHA 混凝土的强度，这通过 SEM 得到证实。

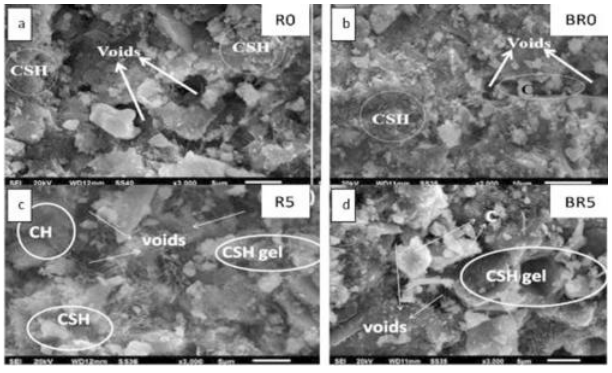


（a）对照混凝土（b）10%硅粉混凝土中的细菌方解石沉淀

图 4 SEM 图像

图 5 显示了普通混凝土和细菌 RHA 混凝土的 SEM 图像。可以清楚地看到，在细菌混凝土中，空隙被方解石填充。

显微结构结果证实了在测试样品的裂缝内碳酸钙的沉积，随着碳酸钙沉积量的增加，吸水率，氯离子渗透率和酸进入量减少。



（a）对照混凝土（b）10%硅粉混凝土中的细菌方解石沉淀[9]

图 5 SEM 图像

3 应用

在商业上引入这一概念之前需要进行大规模的示范研究。此外，需要解决营养培养基优

化的问题。混凝土的收缩，腐蚀和碳化特性尚待详细研究。对上述特性的彻底检查将揭示微生物自愈合混凝土的实时行为。尽管该概念在实验室中显示出有希望的结果，但其在保护较大混凝土构件方面的效率需要在非理想温度范围，高盐浓度和后期混凝土构件下进一步测试。只有通过对自愈效率及其可变性的深入了解才能实现精确的使用寿命估算，这是在商业上推广这一概念的关键。

4 结论

这项工作的重要性在于理解、使用产生脲酶的细菌分离物，如枯草芽孢杆菌，芽孢杆菌物种以治愈混凝土中的裂缝。研究回顾了可用于治疗裂缝的不同类型的细菌。研究发现，细菌对波特兰水泥砂浆立方体和混凝土的抗压强度有积极作用。使用细菌的优点降低了水渗透性和氯离子渗透性。使用“微生物混凝土”可以是一种替代的高质量混凝土密封剂，它具有成本效益，环境友好，并提高建筑材料的耐久性。

参考文献

[1] Tziviloglou E, Wiktor V, Jonkers H M, et al. Bacteria-based self-healing concrete to increase liquid tightness of cracks [J]. Construction and Building Materials, 2016, 122: 118-125.

[2] Siddique R, Singh K, Singh M, et al. Properties of bacterial rice husk ash concrete [J]. Construction and Building Materials, 2016, 121: 112-119.

[3] Andalib R, Majid M Z A, Hussin M W, et al. Optimum concentration of Bacillus megaterium for strengthening structural concrete [J]. Construction and Building Materials, 2016, 118: 180-193.

[4] Chahal N, Siddique R, Rajor A. Influence of bacteria on the compressive strength, water absorption and rapid chloride permeability of fly ash concrete [J]. Construction and Building Materials, 2012, 28 (1): 351-356.

[5] Van Tittelboom K, De Belie N, De Muynck W, et al. Use of bacteria to repair cracks in concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40 (1): 157-166.

[6] Khaliq W, Ehsan M B. Crack healing in concrete using various bio influenced self-healing techniques [J]. Construction and Building Materials, 2016, 102: 349-357.

[7] Wang J, Dewanckele J, Cnudde V, et al. X-ray computed tomography proof of bacterial-based self-healing in concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 53: 289-304.

[8] Chahal N, Siddique R, Rajor A. Influence of bacteria on the compressive strength, water absorption and rapid chloride permeability of fly ash concrete [J]. Construction and Building Materials, 2012, 28 (1): 351-356.

[9] Chahal N, Siddique R, Rajor A. Influence of bacteria on the compressive strength, water absorption and rapid chloride permeability of fly ash concrete [J]. Construction and Building Materials, 2012, 28 (1): 351-356.

[10] De Muynck W, Cox K, De Belie N, et al. Bacterial carbonate precipitation as an alternative surface treatment for concrete [J]. Construction and Building Materials, 2008, 22 (5): 875-885.

[11] De Muynck W, Debrouwer D, De Belie N, et al. Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials [J]. Cement and concrete Research, 2008, 38 (7): 1005-1014.

[12] 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 (10): 1980-1983.

[13] Vijay K, Murmu M, Deo S V. Bacteria based self healing concrete - A review [J]. Construction and Building Materials, 2017, 152: 1008-1014.

[14] Nosouhian F, Mostofinejad D, Hasheminejad H. Concrete durability improvement in a sulfate environment using bacteria [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2015, 28 (1): 04015064.

[15] Achal V, Pan X, Özyurt N. Improved strength and durability of fly ash-amended concrete by microbial calcite precipitation [J]. Ecological Engineering, 2011, 37 (4): 554-559.

[16] Achal V, Mukerjee A, Reddy M S. Biogenic treatment improves the durability and remediates the cracks of concrete structures [J]. Construction and Building Materials, 2013, 48: 1-5.

[17] Siddique R, Nanda V, Kadri E H, et al. Influence of bacteria on compressive strength and permeation properties of concrete made with cement baghouse filter dust [J]. Construction and Building Materials, 2016, 106: 461-469.