

文章编号:1007-9629(2022)08-0853-07

脲酶诱导碳酸钙沉淀技术改良传统三合土的性能

董 瑾, 刘效彬*

(江苏师范大学 历史文化与旅游学院, 江苏 徐州 221116)

摘要:采用扫描电镜、X射线衍射等研究了脲酶诱导碳酸钙沉淀(EICP)技术对三合土性能的影响。结果表明:随着豆粉质量浓度的增大,脲酶活性呈近似线性增长,其最适宜的环境pH值为3~11,当环境pH值为12时,脲酶活性急剧下降;与三合土空白样相比,脲酶改性三合土14 d碳化深度提高了94%~112%,28 d抗压强度提高了68.0%~103.0%,耐候性提高了150%~200%,60 d表面硬度提高了15.0%~18.3%;三合土空白样产生的碳酸钙晶体松散,脲酶的掺入使三合土中出现了长条状晶体和团簇状晶体,且随着豆粉质量浓度的增大,团簇状晶体相对增多,长条状晶体相对减少,使三合土的各项性能逐渐提高。

关键词:古建筑修复;三合土;脲酶诱导碳酸钙沉淀;改良;性能

中图分类号:TU52

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.08.012

Performance of Traditional Tabia Improved by Enzyme Induced Calcite Precipitation Technology

DONG Jin, LIU Xiaobin*

(School of History Culture and Tourism, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China)

Abstract: The effect of enzyme induced calcite precipitation (EICP) technology on the properties of tabia was studied by means of scanning electron microscope and X-ray diffractometry. The results show that urease activity increases approximately linearly with increasing of soybean powder mass concentration, and its optimum pH value is 3–11. When the pH value is 12, the activity drops sharply. Compared with the control sample of tabia, the carbonization speed of tabia modified with urease increases by 94%–112% in 14 days, the compressive strength increases by 68%–103% in 28 days, the weather resistance increases by 150%–200%, the surface hardness increases by 15.0%–18.3% in 60 days. The calcium carbonate crystals produced by the control sample of tabia are loose. After adding urease, long-strip crystals and cluster-like crystals appear in the tabia, and with the increase of soybean powder mass concentration, the cluster-like crystals increase relatively, and the long-strip crystals decrease relatively, the performance of tabia also gradually improves.

Key words: ancient building restoration; tabia; enzyme induced calcite precipitation; improve; performance

三合土是由石灰、黏土和砂按一定比例混合而成的建筑材料,是古代一项重要的技术成就。最早在周原遗址的影壁、地面等多处发现三合土^[1],可见西周时期人们已学会拌和三合土并将其应用于房屋建设中。而今保存下来的三合土建筑有统万城遗址、开

元寺佛塔等,这些历史建筑历经百年,大多存在裂缝、外墙鼓闪、坍塌等现象,亟需修复保护。但使用现代水泥等无机材料和现代高分子有机聚合物修复古建筑,其缺点不断暴露^[2]。传统三合土兼容性好但存在固化速率慢、耐候性差、初期强度低等缺陷,在实

收稿日期:2021-05-31; 修订日期:2021-07-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51608236)

第一作者:董瑾(1996—),女,江苏淮安人,江苏师范大学硕士生。E-mail: dongjin19961121@163.com

通讯作者:刘效彬(1982—),男,河南周口人,江苏师范大学副教授,硕士生导师,博士。E-mail: 11204063@zju.edu.cn

际工程应用中效果较差.目前学界对三合土的研究多集中在对古代三合土的配比成分进行检测及仿制等方面,运用现代科技手段改良传统三合土的研究相对较少^[3-6].

近年来,国外学者基于微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)技术,提出了脲酶诱导碳酸钙沉淀(EICP)的新思路,其原理是直接利用脲酶水解尿素产生碳酸根,再与外源钙离子结合生成碳酸钙,从而起到固化的作用. Almajed等^[7-9]将MICP、EICP技术应用于砂土加固、粉尘排放等领域,均取得了良好的固化效果.本文将EICP技术在古建筑修复领域进行拓展,研究了脲酶的基本特性,将脲酶掺入三合土中,测试其机械性能及耐候性等,并对其微观机理进行分析,以期提高三合土性能,优化传统技术,推动传统三合土在古建筑保护中的实际应用.

1 试验

1.1 脲酶配制与脲酶活性测定

黄豆蕴含丰富的脲酶,常见易得、经济便利,适合工程大量应用,因此本文选取市售黄豆作为脲酶来源.用高速万能粉碎机将黄豆粉碎,过125 μm筛筛出豆粉.配制不同质量浓度的豆粉溶液,用锥形瓶装置,锡纸密封;然后将豆粉溶液置于回旋振荡器中,振荡3 h后放入4℃冰箱,冷藏静置24 h;接着装入离心管,使用离心机以4 500 r/min离心15 min,提取上层清液,所得溶液即为脲酶溶液.

根据文献^[10],在1.1 mol/L的27 mL尿素溶液中加入3 mL脲酶溶液,待两者充分混合后,测试混合溶液在1.8 min时的电导率 σ_1 、 σ_8 .脲酶活性 U_A 计算式^[10]为:

$$U_A = \frac{\sigma_8 - \sigma_1}{7} \times 11.11 \times 10 \quad (1)$$

1.2 脲酶活性的影响研究

脲酶活性对EICP过程起着至关重要的作用.用脲酶活性 U_A 除以豆粉质量浓度 ρ_s 得到单位质量浓度脲酶的活性,以此来表征脲酶溶液的提取效率.pH值是影响脲酶活性的重要因素,由于三合土中含有氢氧化钙,因此在探究pH值对脲酶活性的影响时,用稀盐酸和氢氧化钙溶液调节溶液pH值,以此来模拟三合土环境.试验方法为:预先将1.1 mol/L尿素溶液的pH值调至3、4、5、6、7、8、9、10、11、12,然后取27 mL调节好pH值的尿素溶液,加入3 mL质量浓度为100 g/L的豆粉溶液,计算不同pH值下的脲酶活性.

1.3 基于EICP技术改性三合土的制备

黏土取自江苏省徐州市铜山区柳泉镇后八丁村,经测试其液限为39.03%(质量分数,本文涉及的液限、比值等除特殊说明外均为质量分数或质量比),塑限为20.10%,塑性指数为18.93;砂为市售河砂;氢氧化钙购自国药集团化学试剂有限公司,分析纯.试样制备过程为:先将黏土敲碎,用蒸馏水反复浸泡、松散、沉淀,去除杂质及可溶盐,接着将土自然风干后敲碎,再过500 μm筛得到试验用黏土;将砂分别过1 000、500 μm筛,取1 000~500 μm筛中间砂样作为试验用砂.根据体积比 $\varphi(\text{灰}) : \varphi(\text{黏土}) : \varphi(\text{砂}) = 1 : 2 : 4$,将石灰、黏土、砂混合,再加入一定量的蒸馏水充分搅拌混合,使土样的含水率为16%~18%.用捣棒在40 mm×40 mm×40 mm的钢制模具夯实土样后脱模,得到三合土试样(空白样).根据体积比 $\varphi(\text{灰}) : \varphi(\text{黏土}) : \varphi(\text{砂}) = 1 : 2 : 4$,将石灰、黏土、砂混合,再加入1.0 mol/L尿素、0.5 mol/L氯化钙和豆粉溶液混合,其中豆粉溶液与胶结液(尿素+氯化钙)的质量比为1:9,将其充分搅拌混合,使土样的含水率为16%~18%.用捣棒在40 mm×40 mm×40 mm的钢制模具夯实土样后脱模,得到脲酶改性三合土试样.根据豆粉的质量浓度 $\rho_s = 0、10、20、40、60 \text{ g/L}$,将脲酶改性三合土试样分别记为MT0(空白样)、MT10、MT20、MT40、MT60.将各试样分别养护至龄期 $t = 7、14、28、60 \text{ d}$,取出后进行测试.

1.4 试验方法

采用1%酚酞的乙醇溶液进行碳化深度测试.将三合土试样用切割机从中间切开,用吹气球吹去切割面的浮土,再在其表面滴加酚酞乙醇溶液,已发生碳化的部分呈无色,未发生碳化的部分呈紫红色.用游标卡尺测量边缘至未碳化部分的距离 d ,即碳化深度,每个试样测量3次,结果取平均值.

采用LX-D-2型指针式邵氏硬度计对三合土试样表面进行硬度测试.将三合土试样放在水平桌面上,测量其硬度,每个试样测量7次,结果取平均值.

无侧限抗压强度测试采用高泰QT-136PC型精密材料测试机,控制压缩速率为0.2 mm/min,试样的抗压强度为其破坏时仪器的最高读数,每组测试3个试样,结果取平均值.

耐候性试验步骤为:对 $t = 28 \text{ d}$ 的三合土试样进行外观检查,并记录其原始状况;接着放入蒸馏水中浸泡,浸泡水面应至少高出试样顶面20 mm,浸泡12 h后取出,并用拧干的湿毛巾轻轻擦去试样表面水分,

放入 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中冷冻12 h;取出放入水中融化12 h.循环重复以上操作并观察样品表面变化情况,当该组3个试样中有2个出现边角脱落时,终止试验并记录循环次数 n .

敲击 $t=28\text{ d}$ 的试样外表层,并将敲下来的碎块研磨成粉末,用布鲁克D8 Advance型X射线粉末衍射仪(XRD)进行微观分析.将上述粉末样品表面喷金后,用日立SU8010型场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品进行微观形貌分析.

2 结果与讨论

2.1 脲酶活性的影响因素

2.1.1 豆粉质量浓度

脲酶活性与豆粉质量浓度的关系见图1.由图1可见:随着豆粉质量浓度的增大,脲酶活性也随之提高,且近似线性增长;在豆粉质量浓度为 10 g/L 时,单位质量浓度的脲酶活性达到了峰值,这说明其提取效率较优.考虑到实际应用的经济效益,在脲酶改良三合土性能研究中,本文选取 $\rho_s=10,20,40,60\text{ g/L}$ 的豆粉溶液.

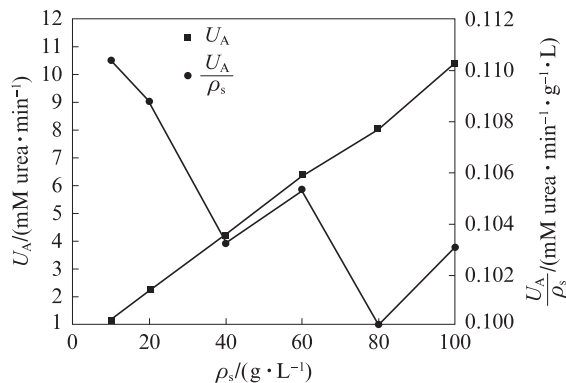


图1 脲酶活性与豆粉质量浓度的关系

Fig. 1 Relationship between urease activity and mass concentration soybean powder

2.1.2 pH值

由于三合土中含有氢氧化钙,因此在加入脲酶时必须要考虑酸碱环境对脲酶活性的影响.脲酶活性与pH值的关系见图2.由图2可见:当 $\text{pH}=3$ 、 $\rho_s=100\text{ g/L}$ 时,脲酶活性达到了峰值(12.36 mM urea/min); $\text{pH}=4\sim 5$ 时,脲酶活性略有下降; $\text{pH}=6\sim 11$ 时,脲酶活性比较稳定;当 $\text{pH}=12$ 时,脲酶活性迅速下降.由此可见,在制备脲酶改性三合土试样时,控制其pH值在 $10\sim 11$ 左右,脲酶活性不会因三合土环境而发生较大改变.在实际工程应用时应避免脲酶在pH值超过12的环境中失活.

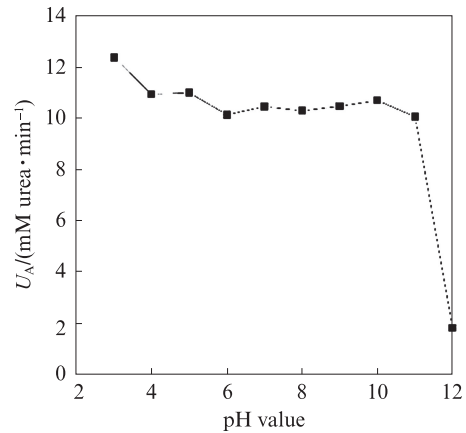


图2 脲酶活性与pH值的关系

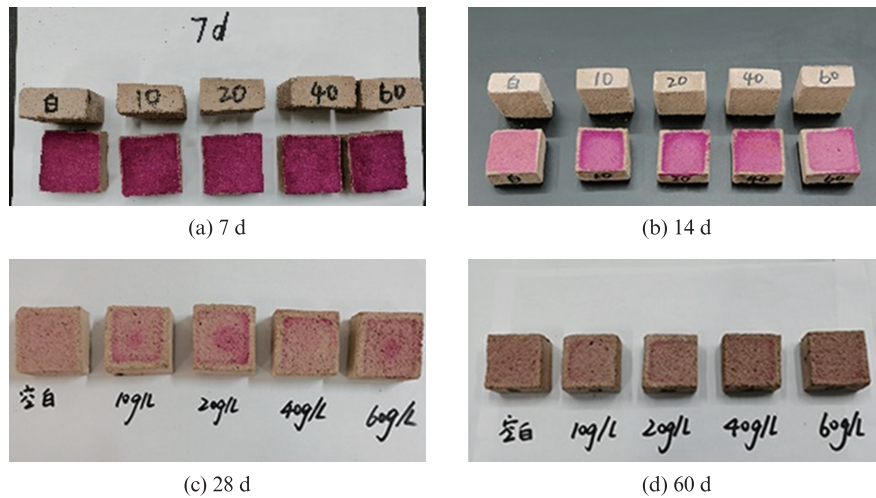
Fig. 2 Relationship between urease activity and pH value

2.2 改性三合土的性能

2.2.1 碳化深度

碳化深度是衡量三合土内部消石灰是否发生碳化反应生成碳酸钙的重要标准.三合土的碳化试验现象见图3(从左到右的试样分别为MT0、MT10、MT20、MT40、MT60).由图3可见:龄期为7 d时,所有三合土试样的切割面都呈紫红色,可见7 d碳化时间过短,还不足以使三合土内部发生碳化反应;龄期为14 d时,5个试样的外边缘部分均发生了碳化,且空白样的碳化深度低于脲酶改性三合土试样;龄期为28 d时,5个试样的切割面紫红色均较7、14 d龄期试样变浅且面积减少,但核心区域颜色较边缘偏深,表明经过28 d养护后试样的碳化面积增大,不止边缘碳化,里面也开始碳化,但核心部分仍未碳化完全;龄期为60 d时,5个试样的紫红色都很浅,但仍能看出脲酶改性三合土试样的碳化深度高于空白样;脲酶改性三合土试样切割面的紫红色均略深于空白样,推测是由于尿素水解产生铵根离子,使得试样呈碱性环境,滴加了酚酞乙醇试剂之后,使其紫红色略深^[11].

三合土碳化深度随龄期的变化见图4.由图4可见:无论是脲酶改性三合土还是空白样,龄期为7~14 d时,其碳化速率最快;随着龄期的增加,三合土试样的碳化速率慢慢降低,这是由于随着碳化反应的进行,三合土试样表面形成了碳酸钙沉淀,使空气中的二氧化碳不易渗入土体内部,因此碳化速率降低^[4];脲酶改性三合土试样的碳化深度均高于空白样,尤其是龄期为14 d时,脲酶改性三合土碳化深度比空白样提高了94%~112%.在实际工程应用时,可以有效解决传统三合土初期固化速率慢的问题.



(a) 7 d

(b) 14 d

(c) 28 d

(d) 60 d

图3 三合土的碳化试验现象

Fig. 3 Phenomenon carbonation test of tabia

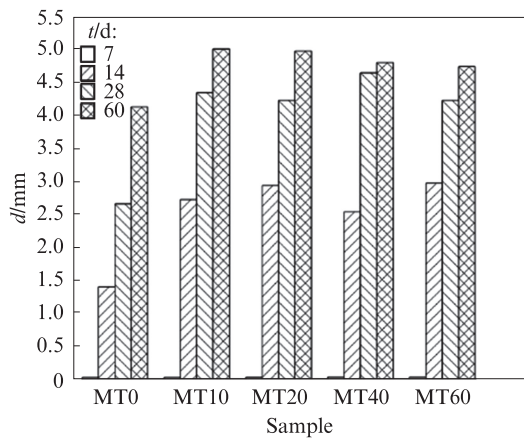


图4 三合土碳化深度随龄期的变化

Fig. 4 Variation of carbonation depth of tabia with ages

2.2.2 表面硬度

表面硬度是指物体表面抵抗变形或损伤的能力,是衡量土体性能的重要指标.三合土表面硬度与龄期的关系见图5.由图5可见:随着龄期的增加,三

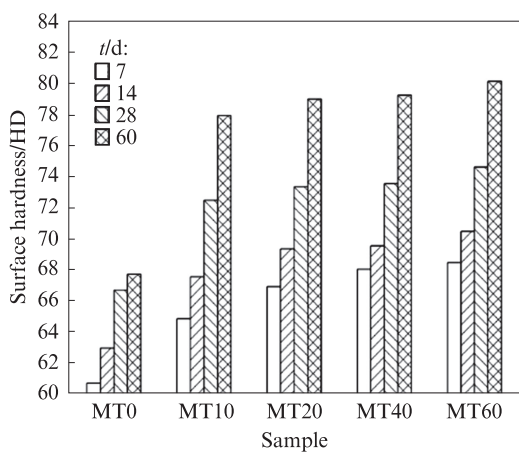


图5 三合土表面硬度与龄期的关系

Fig. 5 Relationship between surface hardness and age of tabia

合土试样的表面硬度均逐渐增大;脲酶改性三合土试样的表面硬度均高于空白样,且随着豆粉质量浓度的增大,其表面硬度也逐渐增大;龄期为60 d时,脲酶改性三合土试样的表面硬度较空白样提高了15.0%~18.3%.

2.2.3 无侧限抗压强度

无侧限抗压强度是反映土综合性能的指标之一.三合土抗压强度与龄期的关系见图6.由图6可见:随着龄期的增加,三合土的抗压强度也随之提高;与空白样相比,脲酶的掺入显著提高了三合土的抗压强度;7 d时,脲酶改性三合土抗压强度均在1 MPa以上;28 d时,脲酶改性三合土的抗压强度比空白样提高了68.0%~103.0%;60 d时,脲酶改性三合土的抗压强度比空白样提高了56.9%~78.9%;随着豆粉质量浓度的增大,脲酶改性三合土的抗压强度提高;在龄期14~28 d时,脲酶改性三合土的抗压强度增长

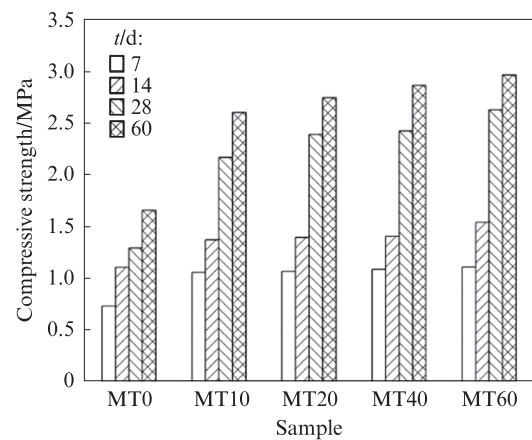


图6 三合土抗压强度与龄期的关系

Fig. 6 Relationship between compressive strength and age of tabia

速率最快,随着龄期的进一步增加,其抗压强度增长速率降低,这是由于前期EICP的作用,生成了大量碳酸钙,使得试样强度迅速提高,但随着碳酸钙的增多,空气中的二氧化碳不易渗入土体内部,碳化反应速率变慢,致使脲酶改性三合土抗压强度的涨幅稍有降低,但仍远高于空白样^[4].

2.2.4 耐候性

抗冻融循环能够很好地反映三合土的耐候性,三合土的抗冻融循环次数见图7.由图7可见,龄期为28 d时,与空白样相比,脲酶改性三合土抗冻融循环次数增加了150%~200%.试验过程中:空白样在第1次冻融循环时已出现细小的缝隙,第2次时其边角出现脱落;MT10在第5次冻融循环时边角出现脱落;MT20、MT40、MT60均在第6次冻融循环中才出现边角脱落现象,可见其耐候性远高于传统三合土.

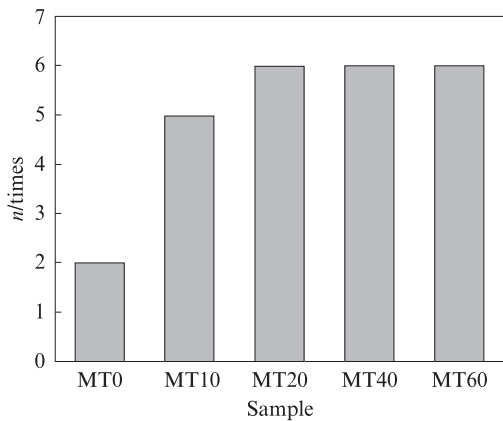


图7 三合土的抗冻融循环次数
Fig.7 n of freeze-thaw cycles of tabia

2.3 微观作用与机理分析

龄期为28 d的三合土XRD图谱见图8.由图8可见,所有三合土试样的主要物相均为二氧化硅和碳酸钙,且碳酸钙的晶型为方解石.由此可见,龄期为

28 d时,由于三合土试样表层与空气充分接触,无论是脲酶改性三合土还是空白样均发生了碳化反应,这也佐证了2.2.1中碳化反应的试验结果.由于在无水型中方解石是最稳定且重要的形态^[12],因此随着碳化反应的进行,三合土试样的表面硬度以及抗压强度等性能均得到显著提高.

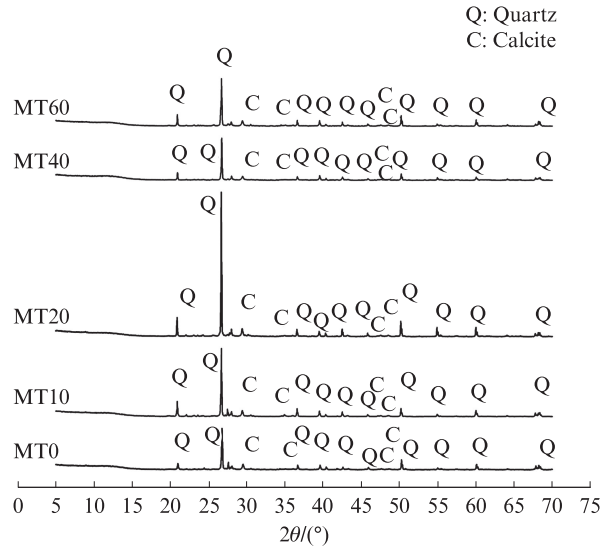


图8 龄期为28 d的三合土XRD图谱
Fig.8 XRD patterns of tabia samples curing for 28 d

龄期为28 d的三合土SEM照片见图9.由图9可见:空白样靠吸收空气中的二氧化碳产生碳酸钙,但碳酸钙晶体少于脲酶改性三合土,且分布密度低,排布松散,虽然偶有团聚在一起,但团聚得并不紧密,无法与脲酶改性三合土相提并论;脲酶调控了碳酸钙的晶体形态,脲酶改性三合土试样表面出现了大面积长条状以及少量团簇状晶体,且随着豆粉质量浓度的增加,试样表面长条状晶体相对减少,而团簇状晶体相对增多;经EICP技术改性三合土试样产生的长条状晶体表面都有多个圆球形突起,且晶体参

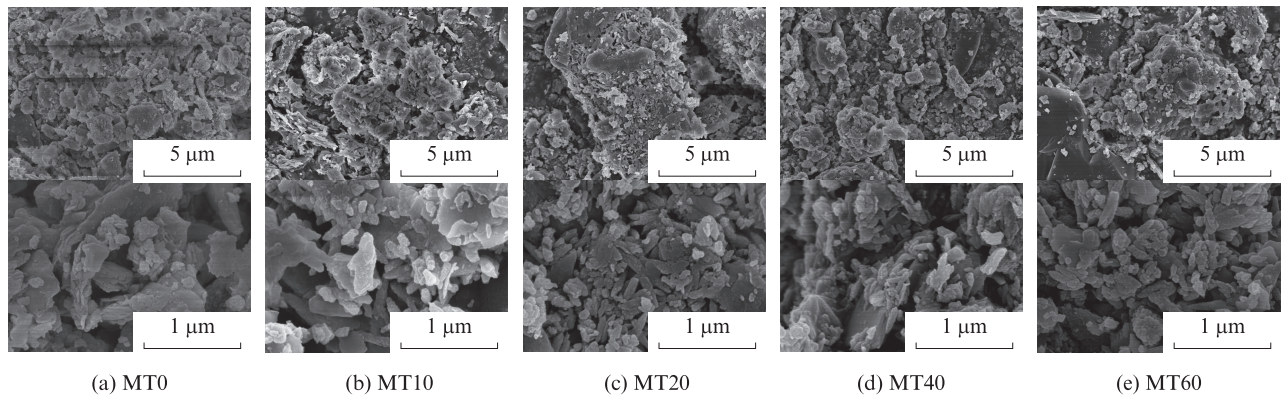


图9 龄期为28 d的三合土SEM照片
Fig.9 XRD images of tabia samples curing for 28 d

差不齐、犬牙交错,产生的团簇状晶体由多个小圆球紧密聚集而成.MT10、MT20试样产生的大量长条状晶体相互交错,而MT40、MT60试样在产生长条状晶体的基础上,其团簇状晶体逐渐增多,由团簇状晶体与长条状晶体结构相辅相成,使得脲酶改性三合土的结构更加致密.这也从微观层面解释了随着豆粉质量浓度的增大,脲酶改性三合土各方面性能均逐渐提高的原因.

从矿化机理分析,EICP技术改良传统三合土通过脲酶水解尿素产生碳酸根离子,而碳酸根离子又与空气中的二氧化碳、三合土中的氯化钙和氢氧化钙反应生成了更多的碳酸钙;而传统三合土只单纯依靠空气中的二氧化碳与土体里的氢氧化钙反应,因此其碳化速率要明显低于脲酶改性三合土试样.随着掺加的豆粉质量浓度的增大,脲酶活性提高,其水解尿素的能力增强,产生的碳酸根离子增多,导致生成的碳酸钙也随之增多,这也从EICP反应机理的角度解释了三合土的各方面性能随着豆粉质量浓度的增大逐渐提高的原因.另外,脲酶属于蛋白质,其含有的氨基活性官能团与三合土中的无机颗粒之间会发生静电、交联等作用,使经EICP改性的三合土抗压强度、表面硬度以及耐候性等性能远优于传统三合土^[12-13].

3 结论

(1)脲酶活性随豆粉质量浓度的增大基本呈线性增长.脲酶活性最适宜的pH值为3~11.pH值为12时,脲酶活性急剧下降,在实际工程应用时应避免其在pH值超过12的环境中失活.

(2)脲酶诱导碳酸钙沉淀(EICP)技术显著提升了三合土的碳化速率、表面硬度、抗压强度和耐候性,且三合土的各项性能随着豆粉质量浓度的增大而提高.与三合土空白样相比,脲酶改性三合土的14 d碳化深度提高了94%~112%,60 d表面硬度提高了15.0%~18.3%,28 d耐候性提高了150%~200%,28 d抗压强度提高了68.0%~103.0%.

(3)三合土发生碳化反应生成方解石型碳酸钙.脲酶调控了生成碳酸钙的形貌,使得脲酶改性三合土出现了长条状晶体和团簇状晶体.长条状和团簇状晶体相辅相成,使得三合土的结构更加致密,且随着豆粉质量浓度的增大,团簇状晶体相对增多,长条状晶体相对减少,三合土的性能也逐渐提高.

(4)EICP技术适于实际工程应用,能缓解温室效应,绿色环保;便捷易操作,无需特殊养护,且其

7 d抗压强度均在1 MPa以上,极大改善了传统三合土固化速率慢、耐候性差、初期强度低等缺陷.但后续还需进行改性三合土墙体的极限承载力、变形破坏特征以及实际三合土建筑修复工程测试等研究.

参考文献:

- [1] 陈全方.周原西周建筑基址概述(上)[J].文博,1984(1):5-12. CHEN Quanfang. Summary of Zhouyuan West Zhou building base site (Part 1)[J]. Relics and Museology, 1984(1):5-12. (in Chinese)
- [2] 杨钻,程晓辉.劣化古建砖石砌体的微生物注浆加固试验研究[J].工业建筑,2015,45(7):48-53. YANG Zuan, CHENG Xiaohui. Experimental study of deteriorated historic masonry structures reinforced by microbial grouting method[J]. Industrial Construction, 2015, 45(7):48-53. (in Chinese)
- [3] 李乃胜,张治国,王德发.天津大沽炮台海字炮台和威字炮台“三合土”研究[J].文物保护与考古科学,2008(2):46-51. LI Naisheng, ZHANG Zhiguo, WANG Defa. Primary study on the “Sanhe Tu” from the Haizi and Weizi emplacements in Tianjing Dagu site [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2008(2):46-51. (in Chinese)
- [4] 纪晓佳,宋茂强,庞苗.糯米浆三合土的物理力学性能试验研究[J].建筑技术,2013,44(6):540-543. JI Xiaojia, SONG Maoqiang, PANG Miao. Experimental study on physical and mechanical properties of sticky rice-lime mortar[J]. Architecture Technology, 2013, 44(6):540-543. (in Chinese)
- [5] 郑焯.中国传统建筑材料三合土的成分分析检测方法研究[D].杭州:浙江大学,2016. ZHENG Ye. Analysis and detection methods for the composition of Chinese traditional tabia[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016. (in Chinese)
- [6] 李新明,路广远,张浩扬,等.石灰偏高岭土改良粉砂土强度特性与微观机理[J].建筑材料学报,2021,24(3):648-655. LI Xinming, LU Guangyuan, ZHANG Haoyang, et al. Strength characteristics and micro-mechanism of lime-metakaolin modified silty soil[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(3):648-655. (in Chinese)
- [7] ALMAJED A A. Enzyme induced carbonate precipitation (EICP) for soil improvement [D]. Phoenix: Arizona State University, 2017.
- [8] HAMDAN N, KAVAZANJIAN E. Enzyme-induced carbonate mineral precipitation for fugitive dust control[J]. Géotechnique, 2016, 66(7):546-555.
- [9] 刘士雨,俞缙,刘文强,等.基于MICP的珊瑚砂砂浆裂缝自修复新型细菌载体[J].建筑材料学报,2021,24(4):687-693. LIU Shiyu, YU Jin, LIU Wenqiang, et al. New bacterial carrier for the crack self-healing in coral sand mortar based on MICP[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(4):687-693. (in Chinese)
- [10] VAN PAASSEN L A. Biogrout, ground improvement by

- microbial induced carbonate precipitation [D]. Delft: Delft University of Technology, 2009.
- [11] 赵茜. 微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)固化土壤实验研究[D]. 北京:中国地质大学, 2014.
- ZHAO Qian. Experimental study on soil improvement using microbial induced calcite precipitation (MICP)[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2014. (in Chinese)
- [12] 刘惠. 天然及合成高分子有机物对三合土中碳酸钙结晶的影响 [D]. 青岛:中国海洋大学, 2014.
- LIU Hui. Influence of the natural and synthetic organic materials on the crystallization of calcium carbonate[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014. (in Chinese)
- [13] LIU D G, CHENG H H, CHANG P R, et al. Biomimetic soy protein nanocomposites with calcium carbonate crystalline arrays for use as wood adhesive[J]. Bioresource Technology, 2010, 101 (15):6235-6241.