



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102531432 A

(43) 申请公布日 2012.07.04

(21) 申请号 201210011841.3

(22) 申请日 2012.01.16

(71) 申请人 东南大学

地址 210096 江苏省南京市四牌楼 2 号

(72) 发明人 钱春香 荣辉 李龙治

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 冯慧

(51) Int. Cl.

C04B 9/00 (2006.01)

C04B 28/30 (2006.01)

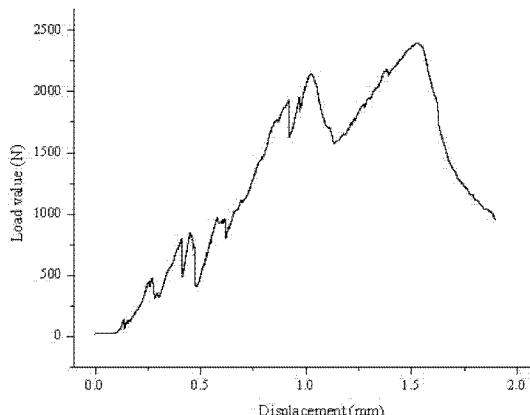
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

微生物胶凝材料及利用其胶结砂粒形成菱镁矿的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种微生物胶凝材料及利用其胶结砂粒形成菱镁矿的方法。所述的微生物胶凝材料由嗜碱微生物菌液和混合溶液组成，其中嗜碱微生物菌液和混合溶液的体积比为 1:1，所述的嗜碱微生物菌液为巴氏芽孢杆菌 Sporosarcinapasteurii 菌液，所述混合溶液为尿素和 MgCl₂·6H₂O 的水溶液等体积混合后组成的混合溶液。按富勒最紧密堆积方法配制两级配为 0.15mm 以下和 0.15~0.30mm 的砂 70~90g，然后放入试模中；将微生物胶凝材料中的嗜碱微生物菌液通过蠕动泵由下往上分别交替注入试模中，连续注入 10~15 天，试模中的砂粒胶结形成菱镁矿。其抗压强度高达 4.0MPa。



1. 一种微生物胶凝材料,其特征在于,所述的微生物胶凝材料由嗜碱微生物菌液和混合溶液组成,其中嗜碱微生物菌液和混合溶液的体积比为 1:1,所述的嗜碱微生物菌液为巴氏芽孢杆菌 *Sporosarcina pasteurii* 菌液,所述混合溶液为尿素和 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 的水溶液等体积混合后组成的混合溶液,其中尿素溶液浓度为 $1\sim3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶液浓度为 $1\sim3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的微生物胶凝材料,其特征在于,所述的嗜碱微生物菌液为将菌株巴氏芽孢杆菌 *Sporosarcina pasteurii* 接种到牛肉膏、蛋白胨培养基中,每升培养基含有蛋白胨 4~6g、牛肉膏 2~4g,并控制 pH 为 6~8,于 30~37℃下培养 16~24h 得到含有巴氏芽孢杆菌 *Sporosarcina pasteurii* 的菌液。

3. 一种利用权利要求 1 或 2 所述的微生物胶凝材料胶结砂粒形成菱镁矿的方法,其特征在于,按富勒最紧密堆积方法配制两级配为 0.15mm 以下和 0.15~0.30mm 的砂 70~90g,然后放入试模中;将微生物胶凝材料中的嗜碱微生物菌液以流速为 4~6ml/min,混合溶液流速为 10~20ml/min 的速度,通过蠕动泵由下往上分别交替注入试模中,连续注入 10~15 天,试模中的砂粒胶结形成菱镁矿。

4. 根据权利要求 3 所述的利用微生物胶凝材料胶结砂粒形成菱镁矿的方法,其特征在于,富勒级配公式 $P = (d/D)^n$ 中的 n 值取为 1/2, P 为小于粒径 d 的百分数, d 为筛孔尺寸, D 为颗粒最大粒径。

5. 根据权利要求 3 所述的利用微生物胶凝材料胶结砂粒形成菱镁矿的方法,其特征在于,嗜碱菌液是由下往上注入试模,注满后在 20~30℃下静置 1~3h,待嗜碱菌液完全渗出后,再将混合溶液由下往上注入试模中,,注满后在 20~30℃下静置 1~3h,待混合溶液完全渗出后,再重新注入嗜碱菌液,循环交替,直至 24h 后无渗出。

微生物胶凝材料及利用其胶结砂粒形成菱镁矿的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型胶凝材料,具体地说涉及到一种利用微生物诱导形成的菱镁矿进行胶结砂颗粒的方法。

背景技术

[0002] 目前,用于胶结松散颗粒的材料是硅酸盐水泥、石灰、石膏、水玻璃以及环氧树脂等人造化学材料。这些材料除环氧树脂外,其余材料都存在着污染环境、破坏生态的影响。其中,硅酸盐水泥是最常用的胶结材料,2010年我国水泥产量达到18.68亿吨,占世界水泥产量的一半以上。水泥生产过程的高能耗、高污染以及石灰石资源的限制已成为影响可持续发展的重大问题。因此,急需寻找可部分代替传统水泥的新型胶结材料,缓解硅酸盐水泥的生产压力,开拓新的应用领域。

发明内容

[0003] 技术问题:本发明针对上述存在的问题,提供了一种微生物胶凝材料及利用其胶结砂粒形成菱镁矿的方法。利用微生物诱导生成具有胶结特性的菱镁矿,在菱镁矿作用下,可以将松散砂颗粒胶结成为一个整体。

[0004] 技术方案:一种微生物胶凝材料,所述的微生物胶凝材料由嗜碱微生物菌液和混合溶液组成,其中嗜碱微生物菌液和混合溶液的体积比为1:1,所述的嗜碱微生物菌液为巴氏芽孢杆菌 *Sporosarcina pasteurii* 菌液,所述混合溶液为尿素和MgCl₂·6H₂O的水溶液等体积混合后组成的混合溶液,其中尿素溶液浓度为1~3 mol·L⁻¹, MgCl₂·6H₂O溶液浓度为1~3 mol·L⁻¹。

[0005] 所述的嗜碱微生物菌液为将菌株巴氏芽孢杆菌 *Sporosarcina pasteurii* 接种到牛肉膏、蛋白胨培养基中,每升培养基含有蛋白胨4~6g、牛肉膏2~4g,并控制pH为6~8,于30~37℃下培养16~24h得到含有巴氏芽孢杆菌 *Sporosarcina pasteurii* 的菌液。

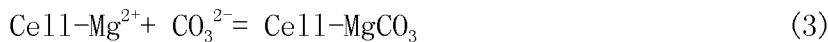
[0006] 一种利用所述的微生物胶凝材料胶结砂粒形成菱镁矿的方法,按富勒最紧密堆积方法配制两级配为0.15mm以下和0.15~0.30mm的砂70~90g,然后放入试模中;将微生物胶凝材料中的嗜碱微生物菌液以流速为4~6ml/min,混合溶液流速为10~20ml/min的速度,通过蠕动泵由下往上分别交替注入试模中,连续注入10~15天,试模中的砂粒胶结形成菱镁矿。

[0007] 富勒级配公式P=(d/D)ⁿ中的n值取为1/2,P为小于粒径d的百分数,d为筛孔尺寸,D为颗粒最大粒径。

[0008] 嗜碱菌液是由下往上注入试模,注满后在20~30℃下静置1~3h,待嗜碱菌液完全渗出后,再将混合溶液由下往上注入试模中,注满后在20~30℃下静置1~3h,待混合溶液完全渗出后,再重新注入嗜碱菌液,循环交替,直至24h后无渗出。

[0009] 利用微生物诱导形成的菱镁矿进行胶结砂颗粒的机理是:嗜碱性微生物在生长繁殖过程中产生的脲酶,不断分解混合溶液中的尿素形成CO₃²⁻,并释放到微生物细胞表面,同

时混合溶液中存在的 Mg^{2+} , 吸附到带有负电荷的微生物细胞表面, 以微生物细胞表面作为成核位点, 从而形成具有胶结性质的菱镁矿。由微生物诱导形成的菱镁矿在松散颗粒之间充当桥梁作用, 从而把松散颗粒胶结成为整体。整个反应如式(1)~式(3)所示。



有益效果:

本发明充分利用自然界微生物资源, 利用生物矿化作用形成的具有胶结性质的菱镁矿将松散砂颗粒胶结成为具有优良力学性能的整体。该方法使用的胶凝材料, 环境清洁, 成本低廉, 属于真正意义上的环境友好型胶凝材料。同时, 由于所得菱镁矿是在微生物有机质调控下生成, 比一般化学法制得的菱镁矿具有更优良性能, 从而可获得优良性能的微生物基材料。

附图说明

- [0011] 图 1 为利用微生物诱导形成的菱镁矿胶结而成的砂柱荷载与位移关系。
- [0012] 图 2 为利用微生物诱导形成的菱镁矿胶结而成的砂柱扫描电镜图像。
- [0013] 图 3 为利用微生物诱导形成的菱镁矿胶结而成的砂柱能谱分析图。
- [0014] 图 4 为利用微生物诱导形成的菱镁矿胶结而成的砂柱 X 射线衍射分析图。

具体实施方式

[0015] 本发明所用的巴氏芽孢杆菌 *Sporosarcina pasteurii* 来源于 German Collection of Microorganisms and Cell Cultures (DSMZ), 代码为 33。试模可以采用 30ml、50ml、60ml、100ml 注射器的一种, 或者是 $\phi 150 \times 150mm$ 的塑料试模均可。

[0016] 一种利用微生物诱导形成的菱镁矿进行胶结砂颗粒的方法, 按照如下方法制备:

(1) 制备微生物菌液: 将菌种巴氏芽孢杆菌 *Sporosarcina pasteurii* 接种到牛肉膏、蛋白胨培养基中, 每升培养基含有蛋白胨 4~6g、牛肉膏 2~4g, 并控制 pH 为 6~8, 于 30~37℃ 下培养 16~24h, 取出即可得菌液;

(2) 配制混合溶液: 将浓度为 1~3 mol·L⁻¹ 的尿素溶液和浓度为 1~3mol·L⁻¹ 的 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 等体积混合后, 得混合溶液;

(3) 称取砂: 按富勒最紧密堆积方法配制两级配为 0.15mm 以下和 0.15~0.30mm 的砂 70~90g, 然后装入特定试模中;

(4) 将第一步制备的菌液和第二步配制的混合溶液按体积比为 1:1 的比例通过蠕动泵分别注入第三步配制好的砂中, 控制菌液流速为 4~6ml/min, 混合溶液流速为 10~20ml/min, 连续注入 10~25 天, 即可成功胶结砂颗粒。

[0017] 上述步骤(3)中所述的富勒级配公式中的 n 值取为 1/2。

[0018] 上述步骤(3)中所述的特定试模是指 30ml、50ml、60ml、100ml 注射器的一种, 或者是 $\phi 150 \times 150mm$ 的塑料试模。

[0019] 上述步骤(4)中所述菌液和混合溶液分别注入砂粒的方法是: 首先用蠕动泵连接装有砂颗粒的试模底部, 然后以 4~6ml/min 的速率从下往上注入菌液, 注满后在 20~30℃ 下

静置 1~3h, 待菌液完全渗出后, 再以 10~20ml/min 的速率由下往上注入混合溶液, 注满后在相同温度下静置 1~3h, 待混合溶液完全渗出后, 再按上述注入菌液的方式注入菌液, 交替循环, 直至所注入溶液在 24h 后无渗出, 即成功胶结砂颗粒。

[0020] 实施例 1

(1) 称取 5g 蛋白胨、3g 牛肉浸膏和 1000ml 蒸馏水配制培养基, 调节 pH 为 7.0, 灭菌烘干后, 将巴氏芽孢杆菌接种至配制好的培养基中, 在 30℃ 下进行振荡培养, 振荡频率为 170r/min, 培养 24h;

(2) 配置尿素溶液浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度为 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液;

(3) 分别称取粒径为 0.15mm 以下的砂 56.56g 和 0.15~0.3mm 的砂 23.44g, 分 3 次装入 60ml 的一次性注射器中, 在每次装入过程中敲打注射器外部, 以使装入的砂紧密堆积, 紧密空隙率为 43.1%;

(4) 用蠕动泵连接注射器底部, 以 5ml/min 的速率注入菌液, 注满后静置 2h, 待菌液完全渗出后, 再以 15ml/min 的速率注入混合溶液, 注满后静置 2h, 待混合溶液完全渗出后, 再按上述注入菌液的方式注入菌液, 交替循环, 15 天后成功胶结砂。

[0021] 图 1 显示的是砂柱荷载与位移的关系。

[0022] 在扫描电子显微镜下观察利用微生物胶结形成的砂柱表面形貌及能谱分析, 结果(见图 2 和 3)说明砂柱中除了已知存在的 Si、O、Mg、Cl 元素外, 还新出现了 C 元素。

[0023] 对利用微生物胶结而成的砂柱进行 X 射线衍射分析, 结果(见图 4)说明所得胶结物质为菱镁矿。

[0024] 实施例 2

(1) 称取 4g 蛋白胨、4g 牛肉浸膏和 1000ml 蒸馏水配制培养基, 调节 pH 为 6.0, 灭菌烘干后, 将巴氏芽孢杆菌接种至配制好的培养基中, 在 30℃ 下进行振荡培养, 振荡频率为 170r/min, 培养 16h;

(2) 配置尿素溶液浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液;

(3) 分别称取粒径为 0.15mm 以下的砂 63.63g 和 0.15~0.3mm 的砂 26.37g, 分 3 次装入 60ml 的一次性注射器中, 在每次装入过程中敲打注射器外部, 以使装入的砂紧密堆积, 紧密空隙率为 42.8%;

(4) 用蠕动泵连接注射器底部, 以 4ml/min 的速率注入菌液, 注满后静置 1h, 待菌液完全渗出后, 再以 10ml/min 的速率注入混合溶液, 注满后静置 1h, 待混合溶液完全渗出后, 再按上述注入菌液的方式注入菌液, 交替循环, 15 天后成功胶结砂。

[0025] 实施例 3

(1) 称取 6g 蛋白胨、4g 牛肉浸膏和 1000ml 蒸馏水配制培养基, 调节 pH 为 8.0, 灭菌烘干后, 将巴氏芽孢杆菌接种至配制好的培养基中, 在 30℃ 下进行振荡培养, 振荡频率为 170r/min, 培养 24h;

(2) 配置尿素溶液浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度为 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液;

(3) 分别称取粒径为 0.15mm 以下的砂 49.49g 和 0.15~0.3mm 的砂 20.51g, 分 3 次装入 60ml 的一次性注射器中, 在每次装入过程中敲打注射器外部, 以使装入的砂紧密堆积, 紧密空隙率为 42.6%;

(4) 用蠕动泵连接注射器底部, 以 6ml/min 的速率注入菌液, 注满后静置 3h, 待菌液完

全渗出后，再以 20ml/min 的速率注入混合溶液，注满后静置 3h，待混合溶液完全渗出后，再按上述注入菌液的方式注入菌液，交替循环，15 天后成功胶结砂。

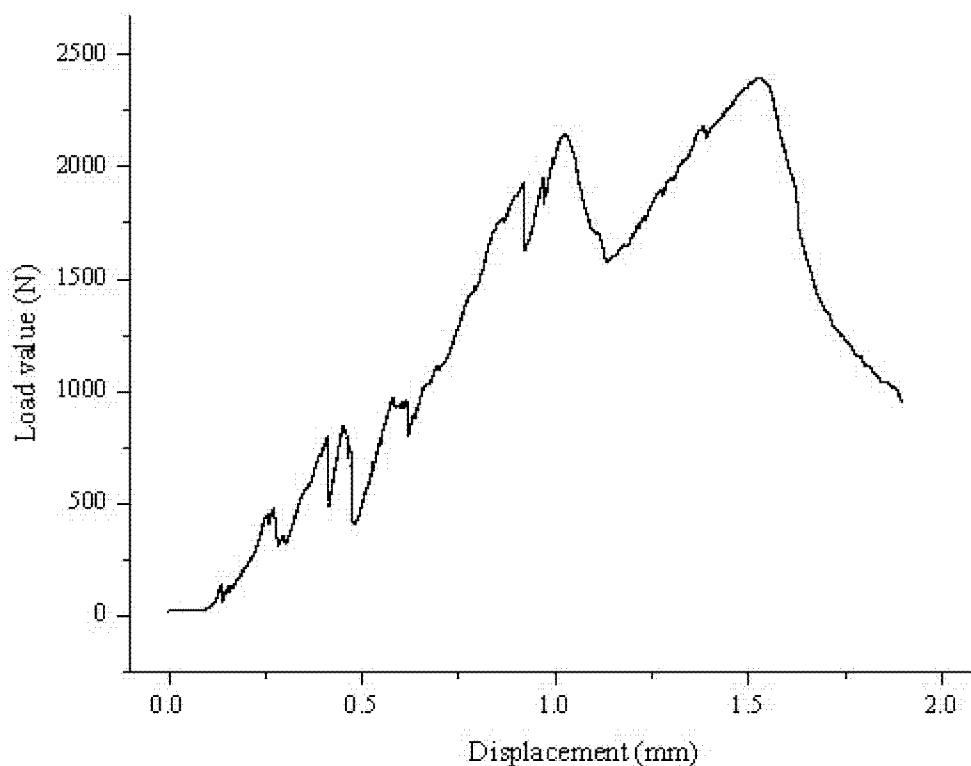


图 1

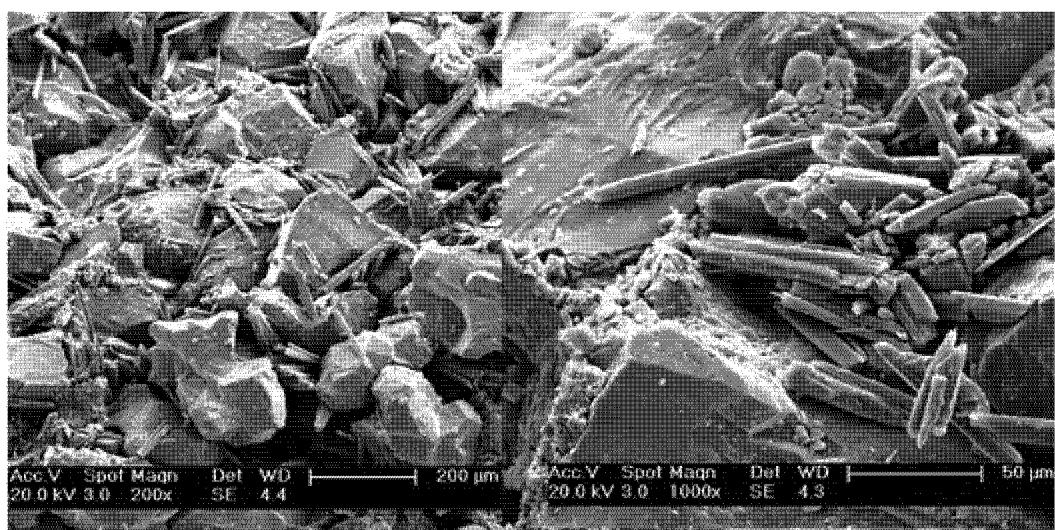


图 2

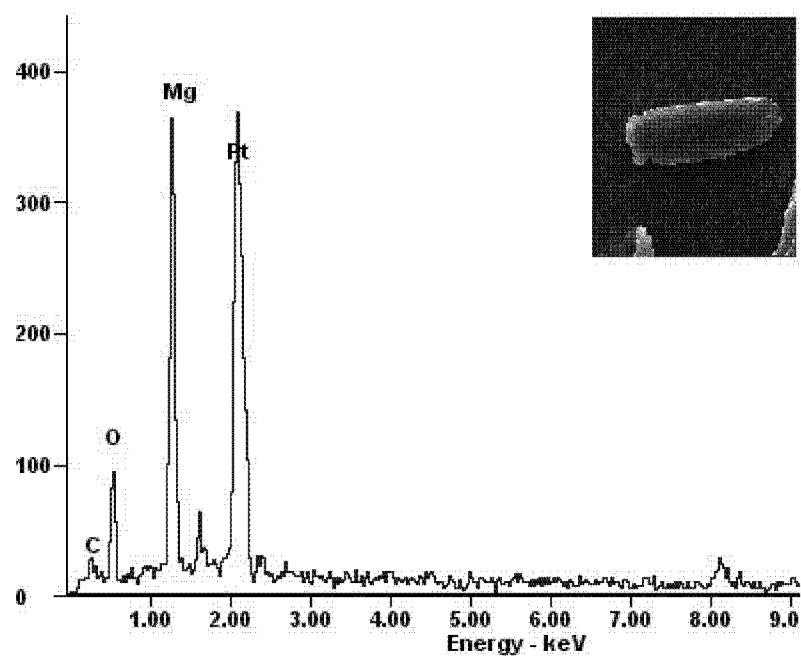


图 3

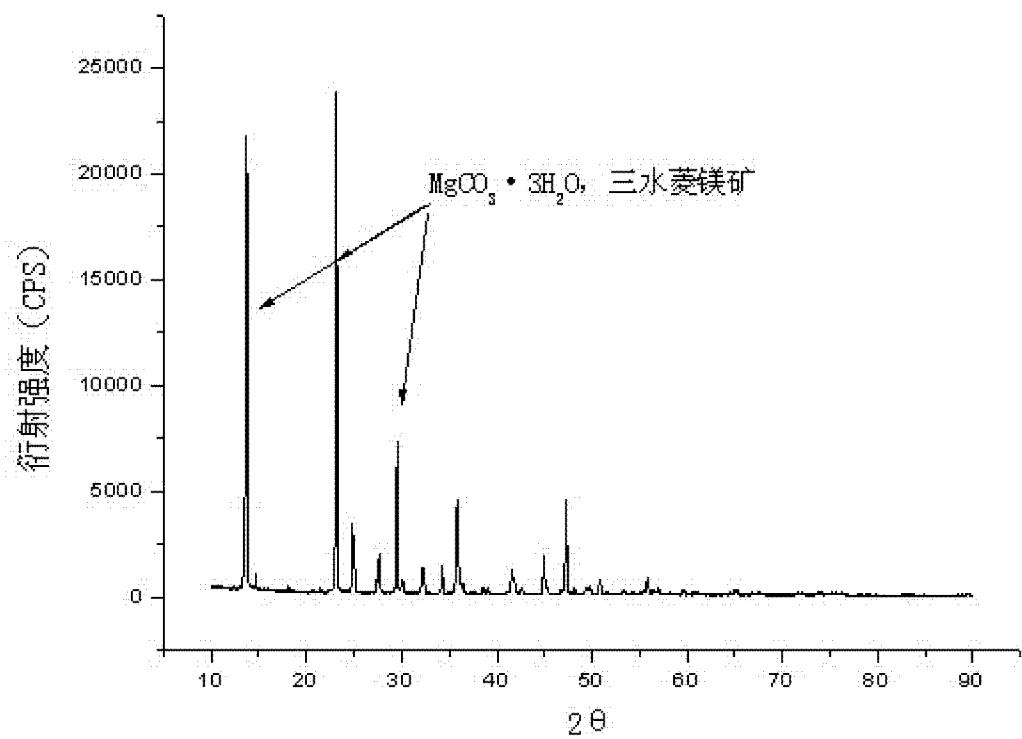


图 4