



## 主题

混凝土的生物侵蚀 (MIC)介绍

混凝土的生物侵蚀机理

混凝土的生物侵蚀特性

混凝土的生物侵蚀检测及预测

混凝土的生物侵蚀预防

新加坡深隧道排污系统混凝土防生物侵蚀案例简介



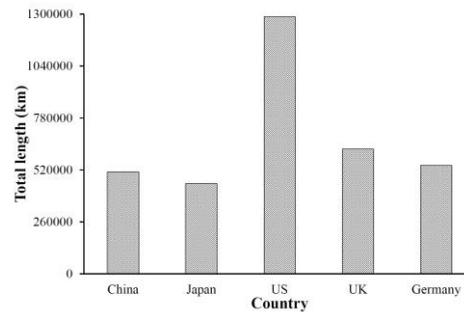
## 混凝土的生物侵蚀 (MIC)介绍

MIC = Microbiologically Induced Corrosion 微生物引起的腐蚀



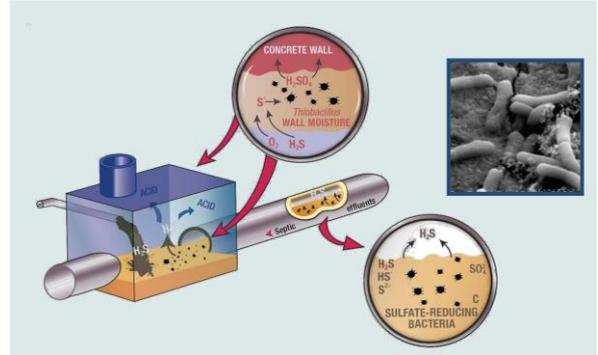
## 混凝土的生物侵蚀 (MIC)介绍

- 微生物引起的混凝土腐蚀是全球面临的难题；
- 全球主要国家（美国，英国，德国，中国及日本）的混凝土排污管道总长可绕地球10圈还多。
- 估计20年内美国需要3900亿美元维修费，德国每年要花4亿5千万欧元，英国则需要8千5百万。
- 卫生及环境问题。



## 混凝土的生物侵蚀 (MIC)介绍

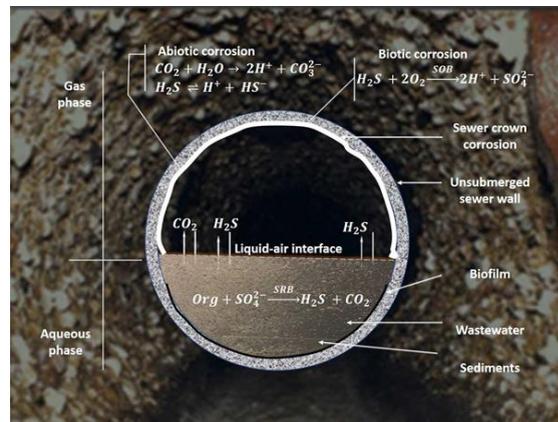
- 微生物引起的混凝土腐蚀是一个非常复杂的生物、化学、物理化学和电化学过程；
- 混凝土的使用寿命从设计的100年减少到20-30年，有的甚至只有不到10年。
- 虽然研究了一个多世纪，仍是一个受争议的课题。
- 虽然发表了很多有价值的结果，但还不足以改变现有的施工方法及解决防生物侵蚀的问题。



## 混凝土的生物侵蚀 (MIC)机理

不同的学者将混凝土的生物侵蚀分成几个不同的阶段，普遍为大家接受的是4个生物及化学反应的过程；

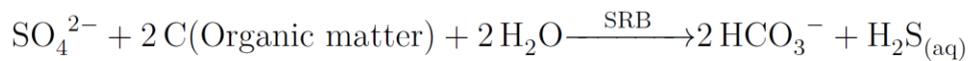
- 在废水中生成硫化氢；
- 硫化氢气体的辐射和积聚；
- 硫酸的生成；
- 混凝土材料的侵蚀。



## 混凝土的生物侵蚀 (MIC)机理

### 一, 硫化氢水溶液的形成

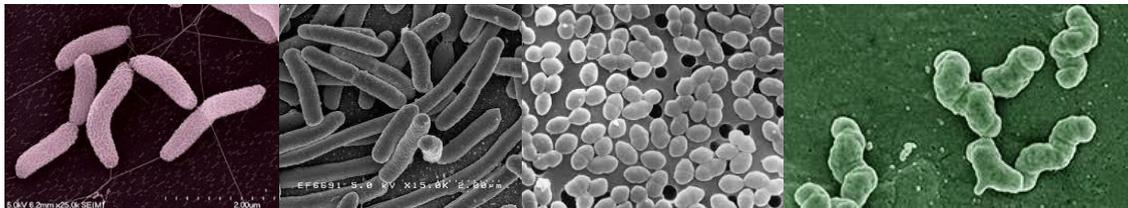
- 混凝土的生物侵蚀始于水性的硫化氢  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  的形成。下水道废水中存在各种硫化物, 例如含硫酸盐和硫的有机化合物, 如蛋白质和氨基酸; 对于生活废水, 硫的主要来源是硫酸盐 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 其浓度的变化范围为 40-200 mg/L。
- 硫酸盐可以由SRB (减硫细菌) 还原成硫化物,
- SRB 依靠可用的有机物质作为食物 (电子供体), 包括已经存在于污水中或由污水中形成的易于生物降解的有机物, 发酵的碳水化合物、蛋白质和脂质等, 并利用硫酸盐作为终端电子受体。



## 混凝土的生物侵蚀 (MIC)机理

### 一, 硫化氢水溶液的形成

- 报道最多的 SRB减硫细菌为脱硫醇家族 (desulfuricans)。
- 其他有报道的SRB物种还有变形菌(proteobacteria), 厚壁菌(firmicutes)和硝基螺菌门(nitrospira)以及一种硫酸盐还原古菌 (phylum of sulfate reducing archaea)。



## 混凝土的生物侵蚀 (MIC)机理

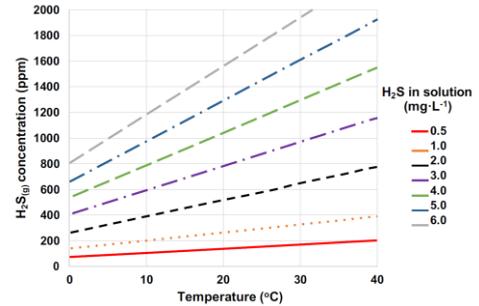
### 二, 硫化氢气体的辐射和积聚

- 水性硫化氢在废水中形成后, 随着浓度的增加, 部分硫化氢会释放到气相。H<sub>2</sub>S(aq) 的释放受以下因素的严重影响: 废水的 pH 值, 气相和液相两者之间的平衡条件, 以及温度和湍流。
- H<sub>2</sub>S(aq) 从液相到气相的转变受亨利(Henry)定律控制 (在封闭条件下)

$$S_g = kP_g$$

$S_g$  是 H<sub>2</sub>S(溶液) 的浓度;  $P_g$  是 H<sub>2</sub>S(气相) 的分压,  $k$  是适用的亨利定律常数。

- 温度和溶解的 H<sub>2</sub>S(aq) 溶质 是最重要的影响两相浓度的因素。
- 气态 H<sub>2</sub>S(g) 从下水道释放后将开始在下水道顶部积聚, 一般来说, 较高的气态 H<sub>2</sub>S(g) 浓度会导致较高的腐蚀程度。
- 气态 H<sub>2</sub>S(g) 的积累取决于水道网络的通风条件。废水管道中的湍流是另一个重要的影响因素, 因为 H<sub>2</sub>S(g) 的释放会随着水-空气界面的表面积增加而加剧。



## 混凝土的生物侵蚀 (MIC)机理

### 三, 硫酸的生成

- 当气态 H<sub>2</sub>S(g) 进入混凝土表面的湿膜后, 会发生一系列非生物 (化学) 和生物反应。
- 当 H<sub>2</sub>S 气体与污水流上方潮湿的下水道表面接触时, 一部分 H<sub>2</sub>S 会与溶解的氧气 (O<sub>2</sub>) 结合, 直接形成硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。
- 但一般来说, 大部分 H<sub>2</sub>S 会分解成元素硫 S。这是硫杆菌属细菌 Thiobacillus bacteria 家族 (SOB 硫氧化细菌的一种) 的能量来源; 它们能将元素硫氧化, 它们的代谢废物是 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。
- 生成的硫酸会降低生物膜的 pH 值并腐蚀混凝土。“微生物引起的腐蚀”(MIC: Microbiologically Induced Corrosion) 的名称正因此而来。

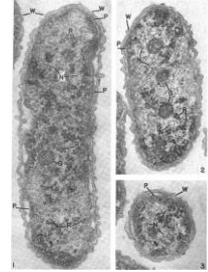


# 混凝土的生物侵蚀 (MIC)机理

## 三, 硫酸的生成

➤ 三阶段

- I. 新浇筑混凝土的初始 pH 值在 12.5-13.5 的范围内, 这对于 SOB 的繁衍和生长来说太高了。只有当 pH降低到 ~ 9时, 微生物群落 (例如 SOB) 才能繁衍。pH值的降低和混凝土的碳化及硫化氢气体在混凝土表面与溶解的氧气反应有关。
- II. 当混凝土表面的 pH 值降低至 9时所谓的第 2 阶段开始。一系列 微生物群落 (SOB) 在足够的水分、养分和氧气的条件下开始在混凝土表面上繁衍。这时的细菌主要为嗜中性硫氧化细菌(neutrophilic sulfur oxidizing bacteria NSOB), 如硫杆菌(*Thiobacillus thioparus*)。这过程中产生的酸与混凝土发生反应, 导致表面 pH 值进一步降低。随着 pH 值逐渐减少, 许多其他 NSOB 也开始在混凝土表面变得活跃, 结果混凝土表面的pH值将进一步降低。
- III. 当 pH 值降至 4-5 时, NSOB 的活性逐渐受到抑制。这时嗜酸性硫氧化细菌 (acidophilic sulfur oxidizing bacteria ASOB) 开始在混凝土表面繁衍, 表明最具破坏性的阶段 (第 3 阶段) 的开始。原因是 ASOB 可以直接将 H<sub>2</sub>S 氧化成 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 这会导致混凝土严重损坏。因为强酸 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的形成, ASOB 的活性进一步降低了 pH低至 1-2。



*Thiobacillus thioparus*



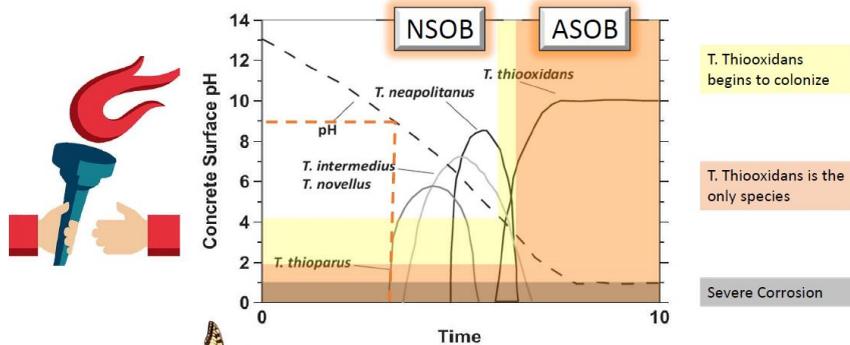
*Acidithiobacillus thiooxidans*



# 混凝土的生物侵蚀 (MIC)机理

## 三, 硫酸的生成

### Succession of Bacteria



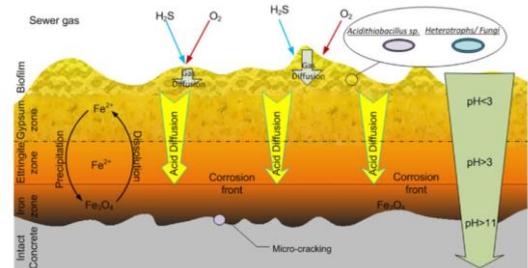
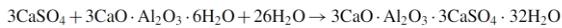
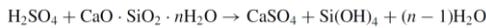
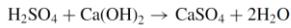
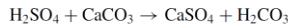
House, M. Wiess, J. (2014). Review of Microbially Induced Corrosion and Comments on Needs Related to Testing Procedures. 4th International Conference on the Durability of Concrete Structures.



# 混凝土的生物侵蚀 (MIC) 机理

## 四, 混凝土材料的侵蚀

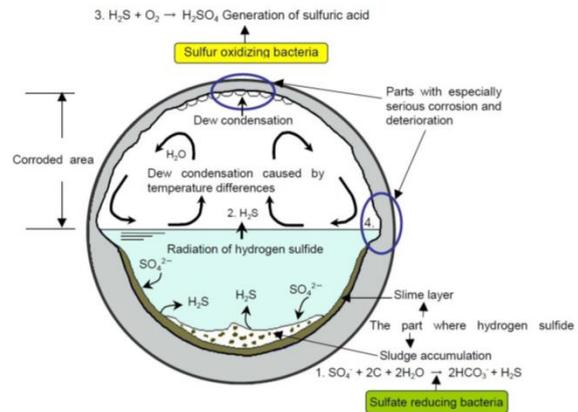
- ▶ 波特兰水泥是生产混凝土最常用的水泥。由于它的高碱性，硬化的混凝土暴露在酸性条件下很容易被降解；
- ▶ 由SOB细菌生成的  $H_2SO_4$  将与水泥水化产物发生反应。这种反应可以从氢氧化钙和碳酸盐的溶解开始；
- ▶ 溶解性较差的水化产物例如钙硅酸盐水合物也会脱钙，但只是附属反应；
- ▶ 石膏的形成是反应的产物之一；
- ▶ 形成的石膏还可进一步与铝酸盐相反应，生成钙矾石是与形成有关的一个重要后果；
- ▶ 这些产品可能是体积膨胀，最终可能导致混凝土的破坏。



## 混凝土的生物侵蚀特性

### 一, 侵蚀部位

- ▶ 混凝土下水管道的腐蚀往往分布不均。根据US EPA, 最严重的腐蚀通常在检修孔的拱腹处, 因为在这个部位, 气流和管道材料之间的剪切力最大；
- ▶ 在管道的横截面中, 通常腐蚀最严重的区域位于顶部和污水水平面周围的部分；
- ▶ 顶部腐蚀率高的原因是温差, 即混凝土管壁通常比废水温度低。被墙壁冷却下来的空气向下移动, 暖空气从中心上升。导致硫化氢气体  $H_2S(g)$  的移动速率在顶部达到最大；
- ▶ 关于污水水平面周围的部分快速腐蚀, 是由于含酸冷凝物沿管壁迁移下来, 而且这些地区产生的糊状腐蚀产品不断被废水冲刷走, 留下裸露的新表面被进一步侵蚀。



# 混凝土的生物侵蚀特性

## 二, 侵蚀速率

- 腐蚀速率对于设计下水道结构具有重要的实际意义，基于一些必要的假设，它可以用来确定结构的使用寿命。
- 文献报道中报道的腐蚀速率差距很大，这不奇怪，因为影响腐蚀速率的因素实在太多了；
- 表中是文献中报告的一些平均腐蚀率的比较。

H <sub>2</sub> S(g) (ppm)	Test Condition (Exposure Medium)	Concrete/Mortar	Corrosion Rate (mm·year <sup>-1</sup> )	Reference					
0.1-50	Site conditions	Concrete	2.5-10	US EPA (1991)	40-100	Site conditions	Concrete (Sil. Ag.)	9-12	Wells and Melchers (2014a)
N.A.	Site conditions	Concrete	1.3	Morton <i>et al.</i> (1991)	0.1-367	Site conditions	Concrete (OPC (C3A-free) + FA)	1-10	Grengg <i>et al.</i> (2015)
N.A.	Site conditions	Concrete (OPC, GGBS and FA cements)	0.8-1.0	van Mechelen and Polder (1991)	250	Lab (artificial solution)	Concrete (OPC or GGBS cement + polymer)	up to 5.7	Vincke <i>et al.</i> (1999)
5-400	Site conditions	Concrete	1.4, 4.3-4.7	Mori <i>et al.</i> (1992)	100	Lab (sewage)	Mortar (OPC)	2.1-3.8	Ismail <i>et al.</i> (1993)
5-400	Site conditions	Mortar	5.7-32		250	Lab (artificial solution)	Mortar (OPC + polymer or silica fume)	1.6-4.3	Vincke <i>et al.</i> (2002)
25-300	Demonstration plant	Mortar	7.6		N.A.	Lab (0.5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Mortar (OPC + polymer or silica fume)	up to 2.7	
40-75	Full-scale experimental sewer	Concrete (OPC + Sil. Ag.)	>7.5	Alexander & Fourie (2011)	400	Lab (sewage)	Mortar	6.1	Mori <i>et al.</i> (1992)
		Concrete (OPC + Cal. Ag.)	3.1			Lab (artificial solution)		3.8	
		Concrete (CAC + Sil. Ag.)	1.9		2-4	Lab (sewage)	Concrete (OPC)	10	Æsøy <i>et al.</i> (2002)
		Concrete (CAC + Cal. Ag.)	0.6		15-25	Lab (sewage)	Concrete (OPC)	14	
		Concrete			-	Lab (2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Concrete (OPC)	~10-57 ~57-81 ~2-20 ~16-57	Kawai <i>et al.</i> (2005)
0-1000	Pilot reactors	Concrete	3.1	Vollertsen <i>et al.</i> (2008)		Lab (0.06 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Mortar (OPC)		
10-50	Site conditions	Mortar	4	Okabe <i>et al.</i> (2007)					
10-50	Site conditions	Mortar	3-6.6	Satoh <i>et al.</i> (2009)					
50-550	Site conditions	Concrete	12	Wells <i>et al.</i> (2012)	50-550	Lab (artificial solution)	Concrete (OPC)	0.08-0.21	Gutiérrez-Padilla <i>et al.</i> (2010)
2	Site conditions	Concrete	1-2		0-50	Lab (sewage)	Concrete	0.7-1.2	Jiang <i>et al.</i> (2015)
		Concrete	5						
		Concrete	0.6-6.5	Wells and Melchers (2014a)					
		Concrete	3.7-12.7						

Notes: 1. 'N.A.' indicates information not available/identified; 2. Abbreviations: OPC – ordinary Portland cement; GGBS – ground granulated blast-furnace slag; FA – fly ash; CAC – calcium aluminate cement; Sil. Ag. – siliceous aggregate; Cal. Ag. – calcareous aggregate; C/A – cement notation for 3 C/A C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



# 混凝土的生物侵蚀特性

## 二, 侵蚀速率

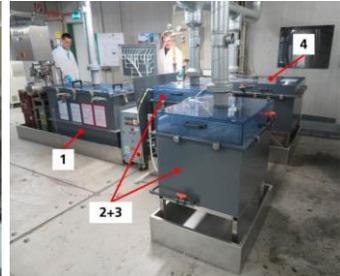
- 与现场测量相比，小规模实验室能控制影响腐蚀速率的相关参数，例如温度，相对湿度 (RH)、细菌、硫化物水平（或所用硫源的浓度）和混凝土/砂浆成分。
- 不过，应该注意到不同的实验室，所建立的测试条件可能会有很大差异。这将不可避免地导致所得结果不具可比性。
- 腐蚀速率可以用不同的方式表示，例如重量损失、抗压强度下降或动态弹性模量的变化，其中重量损失用得最多。
- 为了能够比较和评估在不同实验室获得的结果，迫切需要标准化混凝土 MIC 的测试方法。



Hamburg Simulation Chamber



Kiwa GmbH



Fraunhofer UMSICHT Test Protocol



# 混凝土的生物侵蚀特性

## 三，水泥品种

### SCM

- 水泥类型对下水道混凝土的性能有重要影响。值得注意的是，使用不同类型的矿物添加剂(SCM)可能对降低 MIC 有很大益处。
- 大部分研究是通过在实验室将砂浆/混凝土样品暴露于矿物酸中进行的，总的来说，添加 SCM 在不同程度上减少了混凝土的腐蚀。
- SCM能有效抵抗矿物酸的原因右归因于毛细孔尺寸和体积缩小，降低渗透性（致密结构），降低氢氧化钙含量及改进硬化水泥和骨料之间界面过渡区。
- 然而，值得注意的是，**当暴露于生物条件**时与普通 OPC 样品相比，SCM 可能并不总是显示出优势，有研究报告指出在生物条件下含有 GGBS 的混凝土样品的腐蚀增加了。也有现场测试结果，由 OPC、GGBS 和 FA 水泥制备的混凝土样品在早期（即最多 23 个月）有一些差异，但暴露 35 个月后的深度并没有发现有太大的不同。
- 需要进一步的研究来澄清在生物腐蚀下SCMs 对混凝土腐蚀的影响。



# 混凝土的生物侵蚀特性

## 三，水泥品种

### 高铝水泥

- 在南非弗吉尼亚实验下水道中测试 12 年后混凝土管段的腐蚀
- 左图：硅酸盐水泥和硅质骨料混凝土试验段被严重腐蚀，在某些地方，已可以见到后面的土壤。
- 右图：含有 CAC 和硅质骨料的试验段，仅水线处出现10-15mm腐蚀，其他部位无明显腐蚀迹象。



# 混凝土的生物侵蚀特性

## 三，水泥品种

### 高铝水泥

➢ 高铝水泥混凝土优越的抵抗生物侵蚀的关键机制为：

- ✓ **大中和能力 (或高碱度)**， 根据报道， 一克 CAC 可以比一克 OPC 中和多 40% 的酸。 有学者认为当 pH 值大于 4 时， OPC 的中和能力实际上比 CAC 更高； 而在 pH 值低于 4 时， CAC 的中和能力由于氧化铝凝胶  $Al(OH)_3$  的溶解， 因此要高得多。 高中和能力表明需要更多的生物酸来消耗相同的胶凝材料的用量。 也就是说， CAC 混凝土可以持续更长时间 (即 更好的耐用性)。
- ✓ **氧化铝凝胶的沉淀**， CAC 的水化产物包括铝酸钙水化物和氧化铝凝胶 ( $Al(OH)_3$  或三水铝石)。 当 pH 值高于 4 时， 氧化铝凝胶对酸侵蚀相当惰性。 当表面 pH 值降至 10 以下时， 铝酸钙水合物将开始解离， 导致更多氧化铝凝胶沉淀， 只要 pH 值不降低到低于 4， 氧化铝凝胶可以形成耐酸屏障， 这减缓了生物酸的攻击。
- ✓ **抑菌作用**， 当 pH 值降低到低于 4 时， 氧化铝凝胶不再稳定， 会发生溶解。 在溶解过程中， 释放出铝离子， 铝离子会积聚在薄的生物膜中。 一旦浓度达到临界值， 即 300-500 ppm 时， 细菌 (SOB) 将达到“停滞”状态并停止氧化硫。 这时不再产生酸， pH 值将停止进一步下降

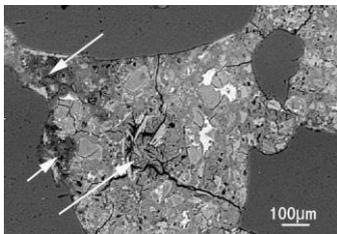


# 混凝土的生物侵蚀特性

## 三，水泥品种

### 抗硫酸盐水泥

- 抗硫酸盐水泥是一种专门的水泥， 用于抵抗暴露于腐蚀性硫酸盐环境中的混凝土的侵蚀， 这种水泥的铝酸三钙  $C_3A$  ( $3CaO \cdot Al_2O_3$ ) 含量很低。 研究表明， 暴露在硫酸一定时间后， 用抗硫酸盐水泥制备的混凝土样品与用 OPC 制备的混凝土样品没有太大的差别。
- 硫酸盐侵蚀和硫酸侵蚀之间存在重大差异， 受硫酸腐蚀的混凝土， 除了与硫酸根离子发生化学反应外， 还必须考虑氢离子的作用。 与硫酸盐侵蚀相比， 由硫酸侵蚀引起的混凝土侵蚀要严重得多。



15% Sulphuric acid attack on high-strength concrete after 20 weeks



## 混凝土的生物侵蚀特性

### 三、水泥品种

#### 地聚混凝土

- 研究表明，地聚混凝土（或碱活化材料）与波特兰水泥系统相比，它具有更好的耐酸性；
- 与依赖硅酸钙水化作用的波特兰水泥不同，地聚混凝土通过硅铝酸盐的溶解、胶凝和缩合形成，最终通过共享氧原子建立由 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 和 $(\text{AlO}_4)^{5-}$ 四面体连接的三维网络。
- 如前所述，在酸侵蚀下，从水合波特兰水泥浆中去除钙是导致混凝土材料性能损坏的主要原因。然而，对于地聚混凝土，其低初始渗透率与典型的化学成分（例如低 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 比率），使得在脱钙后也会留下一层连贯的铝硅酸盐凝胶，结果，阻碍了酸的进一步进入，有助于提高地聚混凝土的耐酸性；
- 不过关于地聚混凝土和微生物（细菌）之间相互作用的研究非常有限，这可以部分解释为什么迄今为止，地聚混凝土在污水管道方面的应用范围非常少。



## 混凝土的生物侵蚀特性

### 四、混凝土骨料种类

- 根据化学成分的不同，骨料会影响由生物酸引起的混凝土的腐蚀速率。通常使用两种类型的骨料，即硅质型（其中就氧化物而言，主要成分是 $\text{SiO}_2$ ，例如花岗岩和辉长岩）和钙质类型（其中氧化物的主要成分是 $\text{CaO}$ ，例如石灰石和白云石）。
- 现场条件下的研究（或全面实验）表明，钙质骨料在降低暴露于下水道环境中的混凝土的MIC腐蚀方面具有有益作用
- Pomeroy 报告了在两个检修孔之间的旁路管线中放置 5 个实验混凝土管 7 年后的结果，与花岗岩骨料管道相比，带有石灰石骨料的管道腐蚀不太明显
- 骨料类型对腐蚀速率的影响归因于混凝土的“碱度”，与含硅质骨料的混凝土相比，含钙质骨料具有更高的碱度，尤其考虑到骨料在混凝土中的超过60%的比例。基本上高碱度提供更多的物质与生成的生物酸反应，从而减缓腐蚀速率。

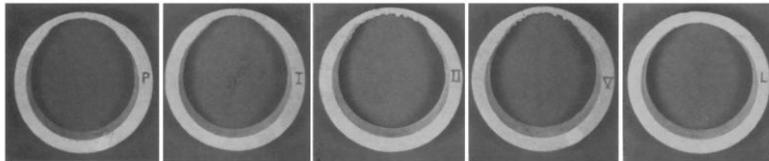
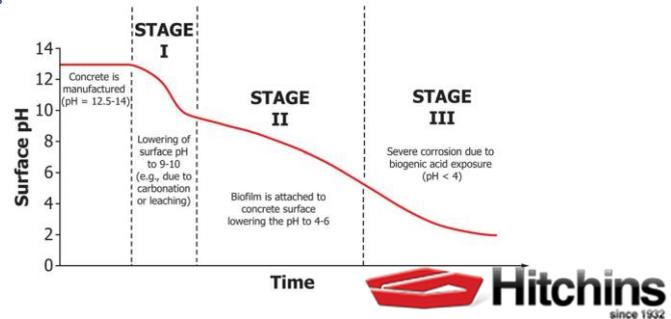


Figure 9: Sections of concrete pipes exposed to septic tank effluent for 7 years. Notation on the pipes (cement type according to ASTM C150): P - Type II cement with pozzolan and granite aggregates; I - Type I cement and granite aggregates; II - Type II cement and granite aggregates; V - Type V cement and granite aggregates; L - Type II cement and limestone aggregates, adapted based on [106].



## 混凝土的生物侵蚀检测及预测

- 在实验室中复制MIC是一种测试及评价水泥基材料受生物侵蚀机理的一种方法。然而，MIC的复杂性使得在实验室复制MIC并设计简单的测试技术非常困难。
- 实验中需要用到微生物，这就需要有微生物学方面的知识，这更进一步增加实验的可变性，要重复一样的实验条件难度更大。
- 最常用的是生物酸化试验，在这些试验中，酸化培养基是通过细菌活性实现的，因此，它们更真实地代表了现场条件。它们旨在模拟MIC的所有三个阶段；即：pH 值降低（第一阶段），生物膜附着pH 值降低（第二阶段），以及在低 pH 值下快速腐蚀（阶段 III）。
- 由于还没有公认的混凝土MIC标准测试方法，学者们尝试了多种方法来评价混凝土暴露在下水道条件下的性能。ASTMC1894-2019 提供了一个简单的指南，但并没有给出具体的测试细节。
- 测试方法可分为几大类：
  - ❑ 实验室模拟测试，
  - ❑ 全尺寸实验和现场暴露测试
  - ❑ 使用无机酸或硫酸盐溶液的化学测试，



## 混凝土的生物侵蚀检测及预测

### 一，实验室模拟测试 - 生物酸化测试

- 在生物酸化测试中，酸化培养基是通过细菌活性实现的；因此，它们更真实地代表了现场条件。
- 一些生物酸化测试用控制繁殖箱模拟现场条件和及MIC的主要腐蚀阶段，其中 $H_2S$ 的产生是由细菌活动实现的。酸化是将 $H_2S$ 转化为硫酸的结果。
- 由于 $H_2S(g)$ 是SOB生产硫酸的前体，非常有毒，即使在低浓度它对人类健康也构成直接威胁，因此，安全问题是设计这些实验时需要考虑首要问题。
- 理想的加速腐蚀条件需要控制温度、充足的营养和湿度。
- 综合以上考虑，设计模拟的MIC繁殖箱实验室系统基本上需要定制，而且操作繁琐，耗时。
- 繁殖室可以建造成不同的尺寸和配置，只要它们可以提供生物酸化生长所需的条件并满足相关的安全要求
- 但由于可重复性、成本和安全性，不建议将其用于标准化测试方法。



# 混凝土的生物侵蚀检测及预测

## 一, 实验室模拟测试 - 生物酸化测试

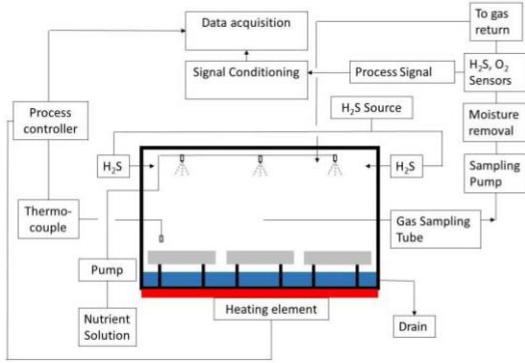


Table 7 Constituents of growth medium developed to support the simultaneous growth of all four *Thiobacillus* species.

Constituent (chemical formula)	constituent	Concentration(g/L)
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	Disodium phosphate	1.2
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Monopotassium	1.8
$\text{FeCl}_3$	Ferric chloride	0.02
$\text{MnSO}_4$	Manganese(II)sulfate	0.02
$\text{MgCl}_2$	Magnesium chloride	0.5
$\text{NH}_4\text{Cl}$	Ammonium chloride	1.0
Yeast Extract	Yeast Extract	1.0
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sodium thiosulfate	10.0

ASTM C1894-2019 推荐的设置是Purdue大学的硕士论文

### 快速模拟箱测试-Purdue 大学



# 混凝土的生物侵蚀检测及预测

## 一, 实验室模拟测试 - 生物酸化测试



- 最初的汉堡室是根据对德国的下水道腐蚀的现场观察开发的, 它是混凝土MIC 的最代表性实验室测试。
- 60x11x7 cm的混凝土样品 储存在 10 厘米的水中, 混凝土试样上部预先锯成小立方体 (1.8x1.8x2 cm) 用于采样和监测。
- 模拟室内气态硫化 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  的浓度控制在 $10 \pm 1$  ppm, 实验在  $30^\circ\text{C}$  和 RH 高于95%的环境下进行。
- 培养好的硫氧化细菌 (SOB), 即硫杆菌Thiobacillus, 并从天花板的喷嘴喷洒到混凝土样品上。室内腐蚀率 估计是现场观察到的8倍

Hamburg Simulation Chamber

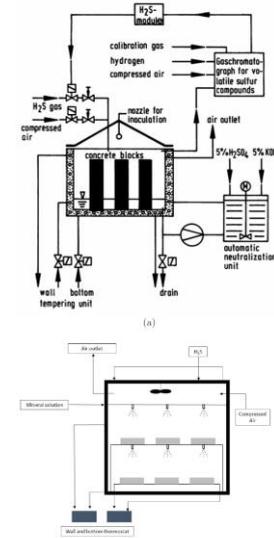
### 快速模拟箱测试-Hamburg



## 混凝土的生物侵蚀检测及预测

### 一，实验室模拟测试 - 生物酸化测试

- 改进的汉堡模拟箱用来评估砂浆样品，可放置179个2x2x2厘米的砂浆试块（与原汉堡室中的混凝土样品相比）。
- 改进后的模拟箱中H<sub>2</sub>S(g)的浓度控制在 10 ± 5 ppm。温度也控制在30°C，室内的RH为98%。
- 营养液和硫杆菌是从喷嘴喷出的。
- 改进后的模拟中的腐蚀速率是为现场观察的24倍



a) Hamburg Chamber原型, b) 改进型 

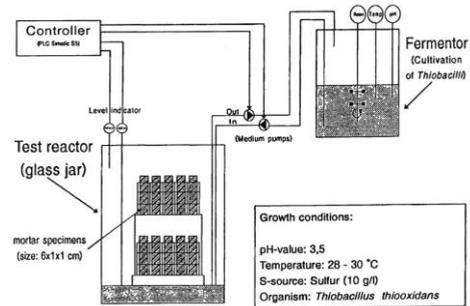


### 快速模拟箱测试-Hamburg

## 混凝土的生物侵蚀检测及预测

### 一，实验室模拟测试 - 生物酸化测试

- 硫杆菌细菌是在发酵罐中pH值为3.5的酸性溶液中培养的，
- 测试样品储存在温暖 (28-30°C) 和潮湿的反应器中。每小时将细菌溶液喷到样品表面上5分钟。
- 与原来的汉堡反应箱相比，海德堡反应箱的测试时间要短得多，即3-5个月 vs 1年



Heidelberg 模拟箱



### 快速模拟箱测试-Heidelberg



## 混凝土的生物侵蚀检测及预测

### 一，实验室模拟测试 - 台式生物浸渍试验

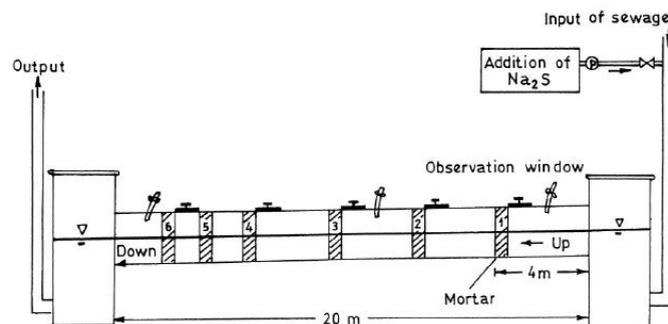
- 在台式生物浸渍试验中，生物酸化是通过 SOB 实现的，它可以将元素硫或硫代硫酸盐转化为硫酸而无需  $H_2S$  气体的使用。
- 测试可以在模拟的受控制的细菌菌株的溶液中，或从下水道获得的活性污泥样品中的细菌介质中进行。
- 将水泥基样品浸入或暴露于上述的介质中。
- 细菌被喷洒到样品表面，而不是在溶液中，这样可以加强细菌附着。
- 因为没有用到  $H_2S$ ，测试比加速模拟箱更安全，更容易操作。
- 这方法涉及使用可以消耗元素硫或硫代硫酸盐的细菌，而不是  $H_2S$ ，以达到生物酸化混凝土的暴露环境。
- 这些测试不需要一个模拟箱，并且可以在几周内完成。
- 使用在实验室培养的细菌的生物浸渍试验适用于模拟阶段 II 和 III，因为溶液的 pH 值可以控制在每个阶段相应的范围内。
- 生物安全达到 I 级的实验室可以在实验室中培养细菌菌株生长。



## 混凝土的生物侵蚀检测及预测

### 二，全尺寸实验和现场暴露测试

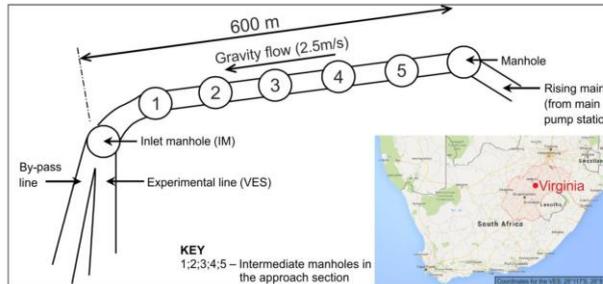
- 全尺寸实验为研究 MIC 现象提供了可能接近现场条件。最著名的实验是南非的弗吉尼亚实验下水道，该研究中获得的价值很高，在此研究基础上发表了南非的下水道结构指南。
- Mori 等人建造了一个长 20 m，直径 15 cm 的示范工厂。温度控制在  $12-30^{\circ}$  之间， $H_2S(g)$  浓度为 25-300 ppm。污水被泵入管道和砂浆样品被放置在管道中 4-8 厘米的污水中。



## 混凝土的生物侵蚀检测及预测

### 二，全尺寸实验和现场暴露测试

- 南非在弗吉尼亚建了一个实验下水道，是真正的“现场”实验室。因为这个实验管道连接到城市下水道网络。
- 下水道的实验部分，直径880 mm 及65 m 长，由不同混凝土（即不同的粘合剂和骨料）的管段制成。
- 1988 年首次投入运营，此后一直监测混凝土管道的变化。
- 极具腐蚀性的  $H_2SO_4$  环境 ( $pH < 1.00$ )，平均白天  $H_2S$  浓度在夏季达到 86 ppm，在冬季达到 20 ppm，夏季日温高达  $35^\circ C$ ，冬季偶尔会达到  $27^\circ C$ 。



## 混凝土的生物侵蚀检测及预测

### 三，使用无机酸或硫酸盐溶液的化学测试

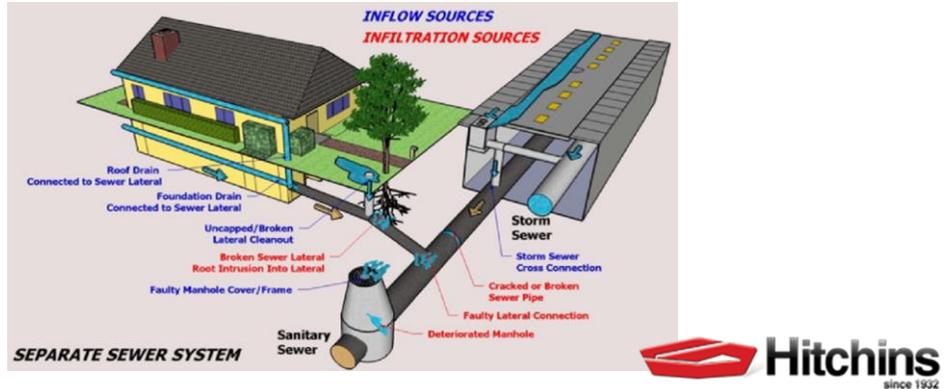
- 由于生物硫酸已被确定下水道混凝土腐蚀的主要的酸品种，使用矿物硫酸的化学测试被广泛采用。
- 通常将样品浸入一定浓度的无机硫酸中，然后定期从酸中取出样品以测试某些参数，包括质量损失、酸渗透深度、几何形状和抗压强度的变化、表面粗糙度、显微镜检查等。
- 因为生物侵蚀测试相当复杂，可能需要更长的时间才能找到不同材料的区别，使用矿物硫酸的浸泡提供了一种相对简化的方法来研究混凝土材料在第三阶段的腐蚀。
- 然而，需要注意的是，无机硫酸浸入测试通常无法完全模拟MIC引起的混凝土腐蚀，此外，由于缺乏标准化，难以比较不同研究的结果，这或许可以部分解释文献中报道中结果的巨大差异，甚至相互矛盾的结果。
- ASTM C1894-2019推荐用ASTM C267 来进行硫酸浸渍试验。
- ASTM C267 Test Methods for Chemical Resistance of Mortars, Grouts, and Monolithic Surfacing and Polymer Concretes。然而，该标准不是为生物侵蚀混凝土而制定的，限制了测试结果的可比性，测试方法不严谨会影响到测试的结果。该标准需要改进样品体积与酸溶液的比例及酸溶液的更新频率。



## 混凝土的生物侵蚀预防

➤ 因为混凝土的 MIC 侵蚀问题本身很复杂，涉及多个学科，应从总体的角度来考虑降低下水道中混凝土的 MIC 侵蚀的风险。一般来说，主要预防措施可以分为三类：

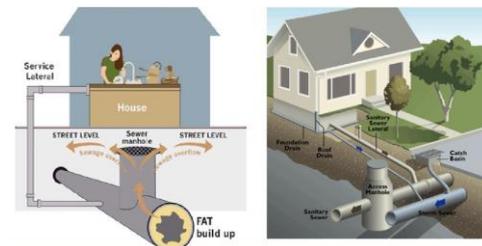
- 改进下水道设计方案；
- 控制下水道的侵蚀环境，特别是硫化物水平；
- 提高混凝土的性能。



## 混凝土的生物侵蚀预防

### 一，改进下水道设计方案 - 水力设计

- 水力设计可能影响硫化物生成的因素包括：污水的流速和停留时间，包括形成湍流的结构和厌氧条件。
- 流速是 MIC 的一个非常重要的设计因素。在一定程度上，高流速有利于降低 MIC，因为高流速可以增强大气扩散使更多氧气进入废水，从而增加溶解氧 (DO) 水平。增加的 DO 水平会加剧溶解的硫化物  $H_2S(aq)$  的氧化，因此污水中的  $H_2S(aq)$  含量降低，从而降低硫化物堆积的可能性。
- 但是，如果速度太高，它可以导致湍流，从而增加溶解的  $H_2S(aq)$  从废水中的释放到下水道的顶部空间，从而促进混凝土的 MIC。
- 另外，流速太高，可能引起其他与混凝土结构耐久性问题相关的问题，例如。磨损/侵蚀将导致混凝土厚度逐渐减少。
- 相反当废水处理流速停滞或非常缓慢时，将提供足够的时间将硫酸盐细菌还原为  $H_2S$  气体。
- 因此，如果可能，设计参数应尽量减少废水流的缓慢流动。设计应预见到可能产生和收集  $H_2S$  的区域，并应尽量减少此类区域，并在这类区域使用更耐酸的建筑材料。



# 混凝土的生物侵蚀预防

## 一，改进下水道设计方案 – 通风设计

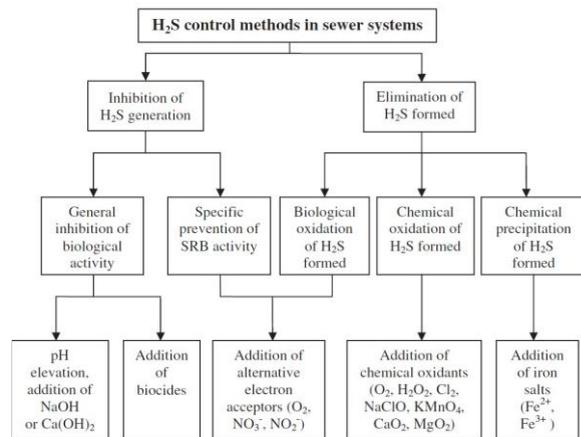
- 通风有助于减少下水道结构中的混凝土腐蚀。现场检查发现，密封的人孔中混凝土的腐蚀强度与穿孔的人孔相比更为严重；
- 但在井盖和入口风和压差作用进行通风效果相当有限。
- 另一方面，下水道系统的主动通风不切实际且成本高，因此仅适用于泵站和干井以维持安全的工作环境。
- 另外，排出的空气必须经过过滤或其他方式清洁以去除有毒和有气味的气体。



# 混凝土的生物侵蚀预防

## 二，控制下水道的侵蚀环境

- 在酸侵蚀混凝土之前，下水道中已经发生了三个重要的 MIC 步骤，即废水中硫化物的形成；硫化物从废水中的释放；释放的硫化物（在 SOB 的存在下）生成生物酸；
- 因此，控制硫化物的形成和堆积，然后释放到气相是有效的减轻混凝土腐蚀的方法；
- 图中总结了控制下水道环境中硫化物的典型策略，包括改变废水中的氧化还原条件、抑制 SRB 的活性、化学去除硫化物等。



## 混凝土的生物侵蚀预防

### 二，控制下水道的侵蚀环境 - 抑制 SRB 的活动

- 有许多策略可以将氧气引入废水流中以对流出物进行曝气，并杀死或防止将  $\text{SO}_4^{2-}$  还原为  $\text{H}_2\text{S}$  气体的厌氧细菌的生长；
- 将压缩空气或氧气引入废水流中可能会增加废水流的溶解氧，从而使厌氧细菌无法繁殖。这将最大限度地减少这些细菌在将  $\text{SO}_4^{2-}$  还原为  $\text{H}_2\text{S}$  时可能产生的  $\text{H}_2\text{S}$  气体。
- 添加过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ——  $\text{H}_2\text{O}_2$  会在下水道中逐渐分解，产生水和溶解氧。氧气的产率是加入的  $\text{H}_2\text{O}_2$  重量的 47%。虽然相对昂贵，但使用方便，可能适用于减少腐蚀所需的氧气量不大的情况。
- 添加高锰酸钾 - 这是另一种氧化剂，这也能向废水中添加氧气。
- 研究也发现硝酸盐的存在会增加废水的氧化还原电位，因此发现在缺氧环境中，硝酸盐会比硫酸盐优先被还原，从而减少了硫化物的生成。



Typical Hydrogen Peroxide Storage Tank and Feed Equipment



## 混凝土的生物侵蚀预防

### 三，提高混凝土的性能

- 使用辅助胶凝材料、替代水泥系统（例如铝酸钙水泥和地质聚合物）和钙质骨料；
- 使用聚合物来改性混凝土混合物，例如苯乙烯丙烯酸酯、丙烯酸树脂、苯乙烯丁二烯、乙烯基共聚物和聚对苯二甲酸乙二醇酯，使用聚合物的目的之一类似于添加辅助水泥材料，即旨在降低混凝土的渗透性并阻止侵蚀性物质的进入；
- 衬里或涂层可充当隔离层，以防止混凝土与腐蚀性下水道环境接触。其中，用于防止混凝土腐蚀的衬垫/涂层包括 PVC 衬垫、水泥砂浆涂料和煤焦油涂料；环氧树脂、聚氨酯和丙烯酸树脂和聚酯基聚合物；高密度聚乙烯 (HDPE) 衬垫。衬里和涂层的有效性在很大程度上取决于施工的质量以及是否建立全密封系统。
- 现代（大型）下水道隧道设计通常需要牺牲混凝土层。顾名思义，牺牲混凝土没有结构用途，当结构达到使用寿命时，可以完全“牺牲”；设计牺牲混凝土的一个主要目的是消耗下水道中产生的生物酸，从而保护其后面的结构混凝土；
- 可以添加对与 MIC 相关的细菌活动具有有效抑制作用的化学品（例如 SOB）或抗菌（杀菌）剂，以提高下水道混凝土的性能



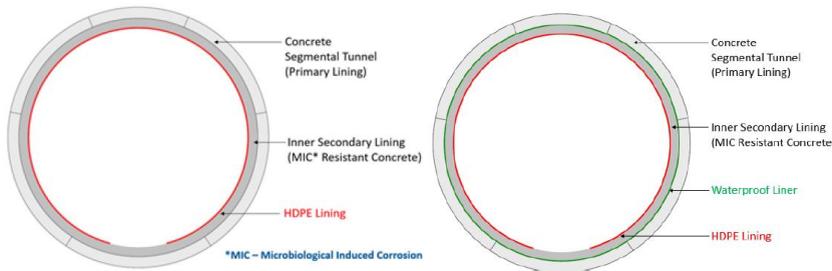
## 新加坡深隧道排污系统混凝土防生物侵蚀案例简介

DTSS 使用深层隧道下水道通过重力将用过的水输送到位于沿海地区的集中水回收厂 (WRP)。处理后的废水进一步净化为超洁净、高品质的再生水，称为新生水，或通过排水口排放到大海。



## 新加坡深隧道排污系统混凝土防生物侵蚀案例简介

额外的抗微生物腐蚀 (MIC) - 抗腐蚀混凝土层及高密度聚乙烯 (HDPE) 用来防止细菌和其他微生物以及气态烟雾对混凝土腐蚀；对于跨海隧道部分，在结构混凝土层及额外的混凝土保护层之间增设了防水膜层，可最大限度地减少隧道内的进水。这些衬里确保隧道的较长使用寿命。



Cross- section of deep tunnel

Cross- section of deep tunnel segment which undercross the sea





END OF PRESENTATION

THANK YOU!

[jinping@concrete.org.sg](mailto:jinping@concrete.org.sg)

