

海水环境中硫氧化菌对混凝土性能的影响

刘志华^{a,b}, 甘立钦^a, 刘德娥^{a,b}, 荣辉^{a,b*}

(天津城建大学 a.材料科学与工程学院 b.天津市建筑绿色功能
材料重点实验室, 天津 300384)

摘要: **目的** 探究硫氧化细菌及其生物膜对混凝土宏观性能和微观结构的作用效果以明确硫氧化细菌对混凝土性能的影响规律。**方法** 将混凝土试样半浸泡于含有微生物的海水中, 利用光学显微镜和紫外光密度(OD)分析不同龄期生物膜厚度、膜内微生物数量变化, 观察测定混凝土不同龄期的外观形貌、抗压强度、质量以及通过电通量法分析混凝土抗氯离子渗透能力表征混凝土宏观性能, 利用热分析仪、X 射线衍射仪、压汞仪分析混凝土微观结构。**结果** 生物膜的生长、发育和脱落具有周期性规律, 且膜内微生物数量与生物膜厚度呈正相关。120 d 时无菌组混凝土电通量达到 793.1 C, 有菌组混凝土电通量仅为 173.4 C, 180 d 时仅无菌对照组的混凝土出现开裂, 240 d 时有菌混凝土和无菌混凝土的质量损失率分别为 0.79%、1.20%, 有菌混凝土的抗压强度增加了 6.9%, 而无菌混凝土的抗压强度降低了 7.1%; 有菌组混凝土石膏生成量和 C-S-H 凝胶损失量均小于无菌混凝土, 使得有菌组混凝土孔隙率比无菌组混凝土低了 1.193 5%。**结论** 附着在混凝土的气液固界面的硫氧化细菌逐渐形成生物膜, 膜厚度以及膜内微生物数量发生周期性变化, 生物膜会降低 SO_4^{2-} 的传质效率从而减缓混凝土的劣化。

关键词: 硫氧化细菌; 生物膜; 混凝土; 微观结构; 宏观性能

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)11-0280-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.11.022

Effect of Sulfur-oxidizing Bacteria on Concrete Properties in Seawater Environment

LIU Zhi-hua^{a,b}, GAN Li-qin^a, LIU De-e^{a,b}, RONG-hui^{a,b*}

(a. School of Materials Science and Engineering, b. Tianjin Key Laboratory of Building Green Functional Materials, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China)

ABSTRACT: Microbial corrosion is a widespread problem in nature, and the construction industry is included, particularly in microbial-rich areas such as sewage treatment facilities and marine buildings. Microbial growth in different environments will have different significant effects on the microstructure and macroscopic properties of concrete, but there appears to be no published literature on the effects of sulfur-oxidizing bacteria on concrete properties in a seawater environment.

In this study, concrete specimens were semi-submerged in seawater containing microorganisms, and the changes in biofilm thickness and the number of microorganisms within the film at the gas-liquid-solid interface of concrete at different corrosion

收稿日期: 2022-09-22; 修订日期: 2023-02-27

Received: 2022-09-22; Revised: 2023-02-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978439); 天津市杰出青年科学基金项目(22JCJQJC00020)

Fund: National Natural Science Foundations of China(51978439); Tianjin Outstanding Young Scholars Science Fund Project(22JCJQJC00020)

引文格式: 刘志华, 甘立钦, 刘德娥, 等. 海水环境中硫氧化菌对混凝土性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(11): 280-290.

LIU Zhi-hua, GAN Li-qin, LIU De-e, et al. Effect of Sulfur-oxidizing Bacteria on Concrete Properties in Seawater Environment[J]. Surface Technology, 2023, 52(11): 280-290.

*通信作者(Corresponding author)

ages was analyzed with an optical microscopy and ultraviolet optical density (OD). The evolution of the surface morphology of concrete was recorded with a general video camera, a VHX-600e ultra-deep field microscope, a YAW-2000J pressure tester and scales to test the changes in compressive strength and mass of concrete specimens, and a NJ-DTL-6 concrete chloride ion electric flux tester was used to measure the electric flux of concrete specimens. Samples were also taken at the gas-liquid-solid interface of the concrete specimens and the microstructure of the concrete was analyzed and tested with a Q600 simultaneous thermal analyzer, a Rigaku ultima-V1 X-ray diffractometer, a Tensor 27 Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and an Auto Pore V 9600 mercury compression meter.

A cyclical pattern of growth, development and shedding of biofilms could be found, starting at around 30 days, entering a rapid development phase after 60 days, maturing to a peak thickness of 2 200 μm at 120 days and then starting to shed until the next growth cycle at 150 days, with a positive correlation between the number of microorganisms in the membrane and the thickness of the biofilm. The results of the macroscopic properties of the concrete showed that the electric flux of the concrete in the sterile group reached 793.1 C at 120 days, while the electric flux of the concrete in the bacterial group was only 173.4 C. At 180 days, the concrete in the sterile control group cracked with a crack width of 0.11 mm, while no cracks were produced in the concrete in the bacterial test group. The compressive strength of the bacterial concrete increased by 6.9% while that of the aseptic concrete decreased by 7.1%. The results of the micro-structural tests on the concrete showed that the gypsum production and C-S-H gel loss of the concrete in the bacterial group were less than that of the aseptic concrete, and the porosity of the concrete in the bacterial group was 1.193 5% lower than that of the aseptic concrete. It can be concluded that sulfur-oxidizing bacteria attached to the gas-liquid-solid interface of the concrete gradually form biofilms, with periodic changes in the thickness of the film and the number of microorganisms within it. Sulfur-oxidizing bacteria and their biofilm have a protective effect on the microstructure of the concrete. The negatively charged nature of the sulfur-oxidizing bacteria repels the migration of SO_4^{2-} from the medium to the concrete and the dense nature of the biofilm also leads to a reduction in the mass transfer efficiency of SO_4^{2-} , thus slowing down the erosion of SO_4^{2-} into the concrete.

KEY WORDS: sulfur-oxidizing bacteria; biofilm; concrete; microstructure; macroscopic properties

自然界中微生物腐蚀涉及范围很广, 建筑业也被囊括其中, 尤其在污水处理设施、海洋建筑等微生物富集区问题较为严重^[1-5], 占全球总腐蚀损失的 20% 以上^[6]。混凝土的腐蚀是一个复杂的过程, 在此过程中, 多种环境因素与胶凝材料之间发生化学反应, 并受到微生物活动的影响^[7]。关于微生物对混凝土的腐蚀早有研究, 1900 年 Olmsteadt 和 Hamlin 首次报道了洛杉矶污水管中遭到快速腐蚀的现象^[8], 1945 年 Parker^[2-3]在墨尔本最早报道污水管道混凝土的腐蚀与微生物有关, 并成功地从腐蚀产物里分离出了硫杆菌。后来的研究发现^[9-12], 微生物引起的混凝土腐蚀 (MICC) 会导致混凝土质量损失、结构损坏, 并缩短基础设施的使用寿命, 其腐蚀速率在 1~10 mm/a 之间, 使得美国下水道基础设施的预期寿命从 50 a 以上缩短到 10 a 以下^[13]。研究表明, 下水道系统中约 40% 的混凝土失效可直接归因于微生物引起的腐蚀^[8], 全球下水道更换和维修费用每年超过 1 亿美元^[14-15]。

在污水管道中发现了许多不同的微生物^[16], 它们在下水道的界面上形成生物膜, 如管壁、沉积物等^[17]。在富氧条件下, 硫氧化细菌 (SOB) 是腐蚀混凝土污水管道的主要微生物^[18], 其代谢产物在污水管道腐蚀中发挥主要作用。在厌氧条件下, 管道底部沉积物中的硫酸盐被硫酸盐还原菌 (SRB) 催化生成 H_2S , 当

浓度较高时, 大量 H_2S 排放到下水道中的气相中^[19-20], 混凝土表面的 pH 值因碳化和 H_2S 中和作用降至约 9^[21-22]。在这个 pH 值下, 嗜中性硫氧化细菌 (NSOB) 可以附着在混凝土表面并形成生物膜^[23]。在有氧条件下, NSOB 将气态 H_2S 转化为 H_2SO_4 ^[24], 并进一步降低混凝土的表面 pH 值^[25-26]。当达到酸性条件 (pH 值约为 2) 时, 嗜酸性硫氧化菌 (ASOB) 成为主要的腐蚀微生物^[27]。它可以将生物膜中的 H_2S 氧化为 H_2SO_4 ^[28-29]。 H_2SO_4 在生物膜中生成, 与混凝土中的水泥产物局部反应, 形成石膏和钙矾石, 导致混凝土快速腐蚀^[30]。此后众多学者关于微生物对混凝土的腐蚀做了大量的研究, 但研究一般集中在污水管道的厌氧环境下进行, 还没看到海洋混凝土表面的好氧菌及兼性厌氧菌对混凝土作用的相关文献。

混凝土工程暴露于海水中 1 h 以后就会有有机物质和微生物附着, 24 h 后微生物开始大量繁殖, 并在表面生成微生物膜^[31]。一旦这些微生物和有机分子等形成生物膜^[32-33], 一方面, 一些微生物如所有的真菌、硝化细菌和假单胞菌等自身的次级代谢产物 (一般都是氨基酸和其他的酸类等) 会对混凝土进行腐蚀, 改变混凝土表面形貌, 加快混凝土的中性化速率等, 并将混凝土中的 Ca、Si、Fe、Mg 和 Mn 浸出, 且真菌的钻孔能力和蓝细菌与地衣菌丝向底质的刺入, 会

以机械作用在矿物结构上；另一方面，微生物膜的存在会释放胞外聚合物（EPS）等表面活性物质^[34-36]，导致水蒸气扩散进入混凝土中方式的变化，同时还改变了毛细血管吸收水分的能力，同样也改变了 Cl^- 扩散进入混凝土内部的方式^[37]。硫氧化细菌是海洋中典型的好氧菌^[38-39]，易附着在水泥基材料表面。罗伟文等^[40]发现 *T.t* 细菌（氧化硫硫杆菌）导致海砂混凝土部分水化产物分解，主要腐蚀产物为二水石膏以及少量钙矾石。Estokova 等^[41]认为，*T.t* 菌代谢生成的生物硫酸比化学硫酸更具有腐蚀性，能显著降低混凝土的力学性能。Lv 等^[42]研究发现假交替单胞菌（菌株 B18）和马氏副球菌（菌株 B23）对离子进出砂浆有抑制作用。菌株 B23 比菌株 B18 更能减少 Cl^- 、 Mg^{2+} 在砂浆中的渗透和羟基离子向外部扩散。砂浆表面覆盖有杆状细菌生物膜可以降低离子对砂浆的渗透作用，提高位于潮汐地带的钢筋混凝土结构的耐久性。Rong 等^[43]通过研究硫氧化细菌对砂浆的作用，发现其生物膜能降低硫酸根的传质效率。而混凝土在海洋工程中应用广泛，具有较大骨料粒径，其界面过渡区比砂浆更为薄弱，研究硫氧化细菌对混凝土作用效果和影响劣化规律更具有工程实际意义。然而，似乎还没有关于在海水环境中硫氧化细菌对混凝土性能影响相关文献发表。

本文通过模拟海水环境，探究了硫氧化细菌在混凝土表面的附着过程及其生物膜特征，阐明了硫氧化细菌对混凝土腐蚀过程中宏观性能（质量损失和抗压强度以及抗氯离子渗透能力）变化的影响，并辅以混凝土微观结构的变化，以此明确微生物在海洋环境下对混凝土性能的影响。

1 试验

1.1 原材料

1.1.1 混凝土试样

水泥采用唐山市丰润区顺鑫水泥有限公司 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥。砂子采用细度模数为 2.8 的天然河砂。粗骨料采用级配良好且粒径区间在 9.5~

25 mm 的石子。矿物掺合料采用天津宪雨混凝土工程有限公司的粉煤灰和矿粉。减水剂采用萘系高效减水剂。拌和水为实验室干净自来水，水胶比为 0.3，具体配合比见表 1。混凝土试样尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm，经振动成型，装入模具中并覆盖塑料薄膜防止水分蒸发，24 h 后拆模放置于(25±2) °C，相对湿度≥90%条件下养护至 28 d。

1.1.2 微生物培养

腐蚀试验的微生物为硫氧化菌，培养基成分如表 2 所示。硫氧化菌以培养基体积分数 2%接种于灭菌的培养基中，随后置于 30 °C、转速 150 r/min 恒温振荡培养箱中培养 4 d 后待用。

1.2 方案

腐蚀试验组是将混凝土试块放入培养至对数期的菌液中进行，为半浸状态，如图 1 所示。硫氧化细菌的生物膜在气-液-固界面生长，因此每个混凝土试块分为暴露在空气、气-液-固界面、液体介质三部分。腐蚀龄期分别为 15、30、45、60、75、90、120、150、180、210、240 d，每组设置 3 个试块。对照组试块则放入灭菌后的培养基中，用相同的方法进行处理和分析。在每个龄期取样以表征生物膜的性能（生物膜外观厚度、化学成分）和混凝土的宏观性能（外观形貌、质量、抗压强度、抗氯离子渗透），最后对混凝土腐蚀产物的矿物组成和微观结构的变化进行分析。

1.3 方法

1.3.1 生物膜特征

1.3.1.1 生物膜厚度

根据 Stewart 等^[44]的方法测量生物膜的厚度，其原理如图 2 所示。首先选定观察倍数，对生物膜对焦获得清晰图像，并记录此时显微镜微调刻度数。然后微调旋钮调节物镜对基底表面进行对焦获得清晰图像，记录微调刻度数。两次成像微调刻度差值，校正后为该点位生物膜厚度。每个样测量 10 个不同位点，10 个点位的平均值即为生物膜厚度。

表 1 混凝土配合比
Tab.1 Concrete mix proportion

kg/m ³						
Cement	Sand	Gravel	Mineral powder	Fly ash	water	water reducer
225	721	1 129	90	135	135	4.95

表 2 培养基成分
Tab.2 Medium composition

g/L										
NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	CaSO ₄	CaCO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	CaCl ₂	MnSO ₄	Na ₂ S ₂ O ₃	KH ₂ PO ₄	FeCl ₃
21	2.54	1.54	2.43	0.1	0.1	0.03	0.02	6	1.8	0.02

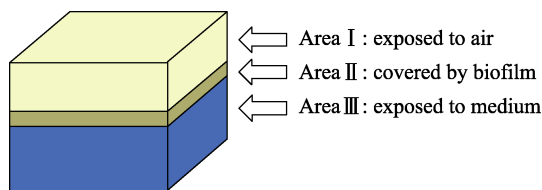


图 1 混凝土试样浸泡示意图
Fig.1 Soaking schematic diagram of concrete samples

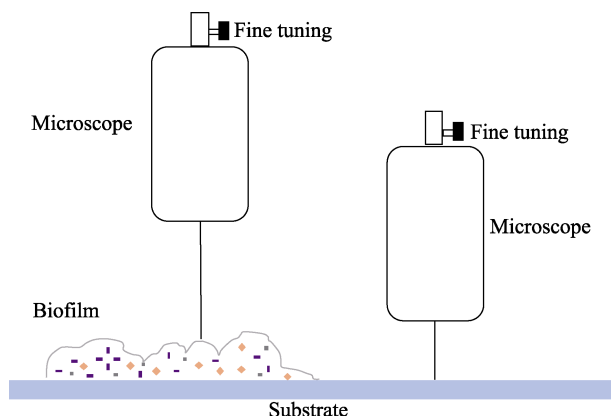


图 2 生物膜厚度测量
Fig.2 Measurement of biofilm thickness

1.3.1.2 生物膜官能团

采用 Bruker 生产的 Tensor27 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对混凝土表面形成的生物膜官能团进行分析。

1.3.1.3 生物膜内细菌数量

用 PBS 溶液清洗混凝土样品后浸泡在无水甲醇中固定生物膜, 然后蒸馏水冲洗除去甲醇。晾干后, 用 1% 结晶紫浸染 15 min, 染色后的样品在无水乙醇中浸泡 15 min 以洗脱结晶紫。通过 OD590 测定乙醇中结晶紫的浓度, 结晶紫的浓度来表征生物膜中的细菌数量。

1.3.2 混凝土宏观性能

1.3.2.1 外观形貌演变

使用普通摄像机、VHX-600e 型超景深显微镜记录混凝土表面形貌的演变以及利用扫描电子显微镜观察气液固界面处的微观形貌。

1.3.2.2 质量变化率

将标准养护 28 d 的混凝土试样在浸泡菌液前称量记为质量 M_1 , 将浸泡至各龄期的试样取出称量记为质量 M_2 , 两者差值 $(M_2 - M_1)$ 与浸泡前的质量 M_1 的比值 R 得到砂浆试样质量变化率, 如式 (1) 所示。

$$R_m = (M_2 - M_1) / M_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中: R_m 是质量变化率, %; M_1 是腐蚀前混凝土质量, g; M_2 是腐蚀后混凝土质量, g。

1.3.2.3 抗压强度

按照 GB/T 50081—2019《混凝土物理力学性能试验方法标准》使用 YAW-2000J 型压力试验机, 加载速度为 0.5 MPa/s, 测试混凝土试样的抗压强度并

计算浸泡后混凝土试样的抗压强度变化率, 如式 (2) 所示。

$$R_f = (f_2 - f_1) / f_1 \times 100\% \quad (2)$$

式中: R_f 是抗压强度变化率, %; f_1 是腐蚀前混凝土抗压强度, MPa; f_2 是腐蚀后混凝土抗压强度, MPa。

1.3.2.4 抗氯离子渗透能力

采用 NJ-DTL-6 型混凝土氯离子电通量测定仪, 测量混凝土试样 6 h 内的电通量来表征混凝土试样的抗氯离子渗透能力。

1.3.3 混凝土微观结构

1.3.3.1 物相分析

采用 Rigaku ultima-V1 型 X 射线衍射仪进行矿物组成分析, 扫描步长为 $0.02^\circ(2\theta)$, 扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围选取 $10^\circ \sim 45^\circ(2\theta)$ 。采用 Q600 型同步热分析仪分析砂浆矿化产物量, 由室温 25°C 升温到 800°C , 升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 保护气氛。采用 Tensor27 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对混凝土试样官能团进行分析。

1.3.3.2 孔结构

采用美国 Michael Instruments 的全自动压汞仪 MicroActive AutoPore V 9600 测试龄期为 240 d 时对照组和试验组混凝土微观孔结构。压汞仪参数: 低压 3~210 kPa, 高压 0.21~242 MPa, 可测孔径范围为 3.6 nm~400 μm , 最大压力 60 000 psia。

2 结果与讨论

2.1 生物膜特征

2.1.1 生物膜厚度

由于试验组在 30 d 时开始附着少量的生物膜, 故从 15 d 利用显微镜测量各龄期生物膜厚度, 结果如图 3 所示。

由图 3 可见: 试验组的生物膜在 30 d 时厚度为 100 μm , 60~90 d 生物膜厚度增长速度较快, 这是因为附着在混凝土上的硫氧化细菌快速繁殖, 分泌了大量 EPS 并不断叠加增长, 使得生物膜厚度快速增加所致; 90~120 d 生物膜厚度增长速度缓慢, 120 d 时已经趋于成熟, 生物膜厚度达到第一个峰值 2 200 μm , 而 120~150 d 附着在混凝土表面的生物膜开始脱落, 其厚度锐减至 600 μm 。这是因为随着生物膜的成熟老化及自身重力原因, 导致生物膜出现部分脱落。150~240 d 生物膜的生长发育进入新的周期, 其厚度先快速增加后逐渐趋于缓慢, 在 240 d 时生物膜厚度达到最高值 2 900 μm , 这是因为部分脱落的生物膜为细菌聚集形成新的生物膜提供了附着空间。

通过对比发现, 对照组的气液固界面处膜状物质的厚度远小于试验组, 在 240 d 时其厚度仅为 105 μm ,

原因是对照组在后期会形成杂菌,从而导致对照组中也形成了微量的生物被膜。

本文中试验是在室温、静态环境下进行的,若改变条件,例如高温或低温抑制微生物的活性、流体速度产生的剪切力能破坏生物膜、高掺量矿粉/粉煤灰混凝土不利于微生物的黏附,生物膜脱落的时间会发生变化。

游离微生物黏附在材料表面这是生物膜的形成必要过程,影响微生物黏附的因素可分为微生物自身、材料因素和环境因素三大类。微生物自身因素主要包括细胞外附属物和细胞外聚合物;材料因素主要包括粗糙度、疏水性以及电荷;环境因素主要包括流速、pH 和温度。而上述三大类因素则影响生物膜脱落。增加混凝土表面粗糙度使生物膜和混凝土接触的比表面积增大、增加液态介质中的溶解氧提高微生物活性、控制(适当降低)微生物浓度可以延缓生物膜脱落更替。

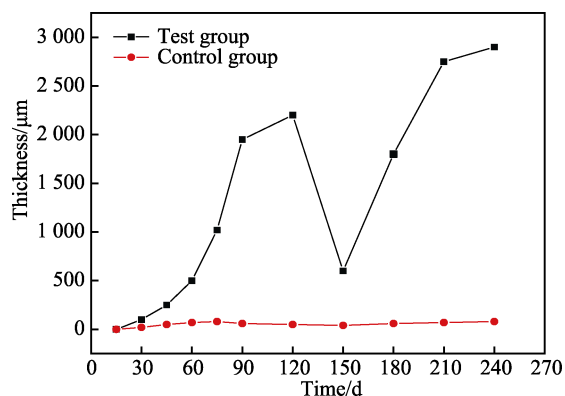


图3 生物膜厚度变化曲线
Fig.3 Variation curves of biofilm thickness

2.1.2 生物膜成分及膜内微生物数量

从混凝土表面脱落的生物膜中,存在少量混凝土碎渣。本文主要是通过测定某些特定的有机官能团来对生物膜成分进行分析,不考虑脱落生物膜中的混凝土。首先用红外光谱(IR)对混凝土上的生物膜进行表征,通过其特定官能团的红外吸收来验证生物聚合物(如脂类、碳水化合物和蛋白质)是否存在。结果如图4所示。由图4可见,在 3607 cm^{-1} 和在 3298 cm^{-1} 处为羟基伸缩振动吸收峰,通常会存在于碳水化合物和蛋白质中,这些峰也可能是由亚氨基拉伸引起的,因为蛋白质含有大量的酰胺;在 2923 cm^{-1} 和 1474 cm^{-1} 处分别为烷基伸缩振动吸收峰、烷烃弯曲的峰,这些基团几乎存在所有的有机分子中,包括脂类、碳水化合物、蛋白质;在较低波长区域,发现了更多的峰,这与一些特定分子的存在相对应, 1683 cm^{-1} 处的特征峰与蛋白质中发现的酰胺键 $\text{C}=\text{O}$ 伸展是一致的;在 1103 cm^{-1} 和 1003 cm^{-1} 处的峰值与羟基或羧酸的 $\text{C}-\text{O}$ 键的拉伸振动一致,而羟基或羧酸在碳水化合物中含量最丰富,在蛋白质中也很常见。

物中含量最丰富,在蛋白质中也很常见。

在 $1000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰是非特异性的,但它们是由生物相关分子的官能团烷烃弯曲引起的。虽然核酸作为细菌的一种组成成分被认为存在于生物膜中,由于芳香类基团拉伸和烷烃弯曲的峰被其他峰掩盖,所以用红外光谱法对核酸存在的测定十分困难。综上,由红外光谱分析可知,生物膜中的物质主要由多糖和蛋白质组成。

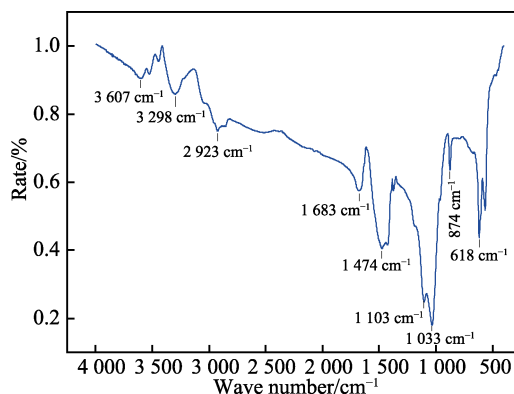


图4 生物膜的FTIR光谱
Fig.4 FTIR spectrum of biofilm

由图5可知,从染色细胞的光密度来看,试验组在15~90 d,微生物数量显著增加;90~120 d,微生物数量增长趋于缓慢,表明此时生物膜发育成熟;在120~150 d染色细胞的光密度值出现了锐减,然后再增加的现象。原因是生物膜的大量脱落导致膜内微生物数量相应减少,当生物膜重新在混凝土表面附着发育时,膜内微生物数量也会随之增加,这与生物膜厚度的变化一致。从对照组试样的光密度值来看,0~240 d都处于一个较低的水平,且对照组的最大光密度值不足试验组的1/3,从而验证了对照组为无菌的环境。

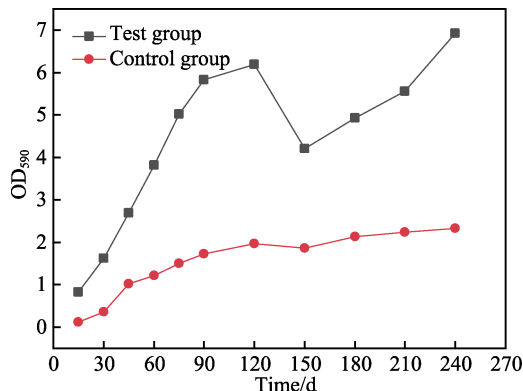


图5 膜内细菌数量
Fig.5 Quantification of bacteria in the biofilm

2.2 混凝土宏观性能

2.2.1 外观形貌

图6a和图6b分别为对照组、试验组在实验过程

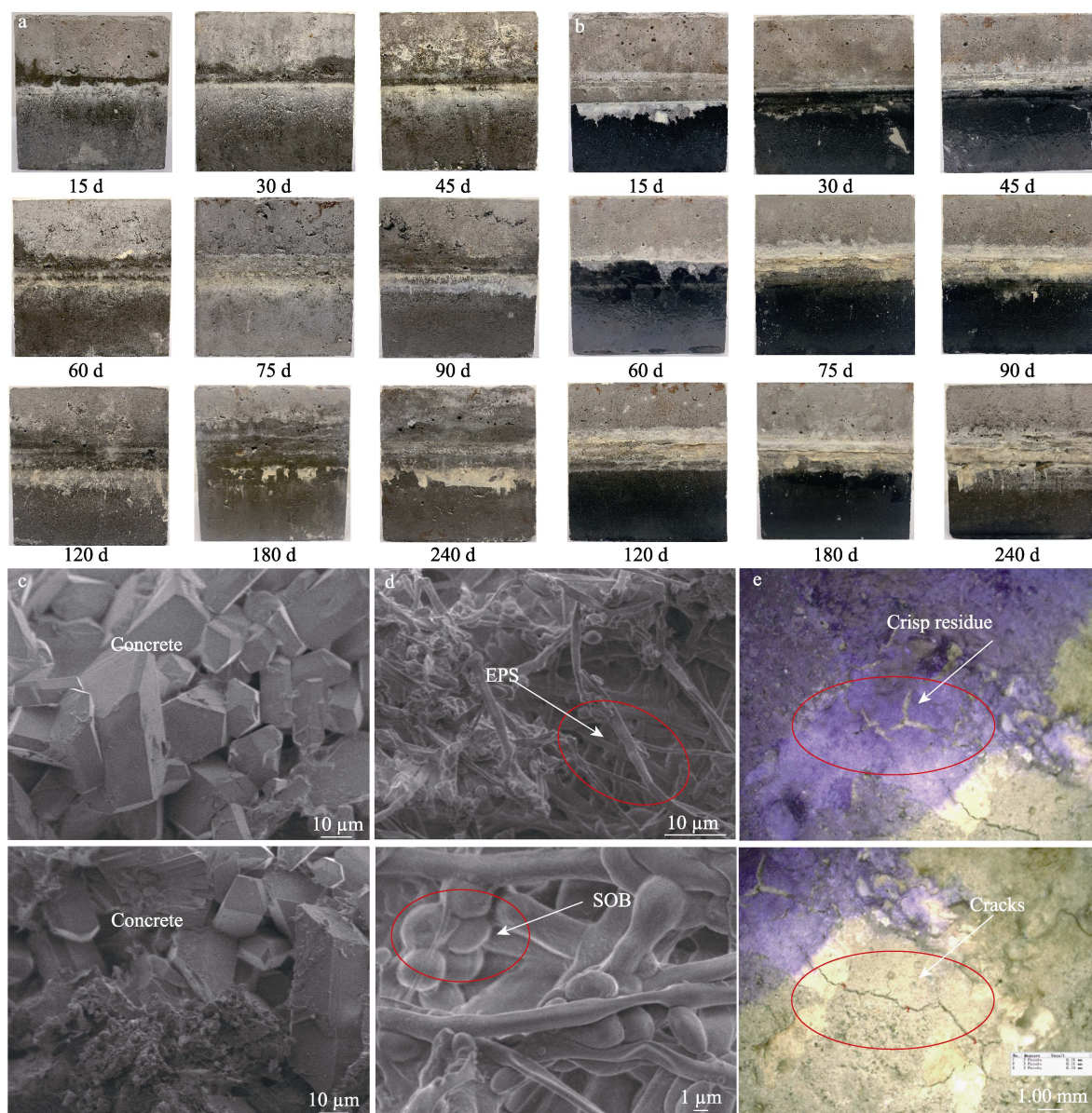


图 6 (a) 对照组混凝土外观形貌演变, (b) 试验组混凝土外观形貌演变, (c) 对照组气液固交界面处 SEM, (d) 试验组气液固交界面处 SEM, (e) 对照组 180 d 气液固交界面处超景深
Fig.6 (a) Evolution of concrete morphology of control group; (b) Evolution of concrete morphology of experimental group; (c) SEM images at the gas-liquid-solid interface of control group; (d) SEM images at the gas-liquid-solid interface of experimental group; (e) Gas-liquid-solid interface of control group at 180 days measured by the ultra-depth microscope

中随着龄期增长的混凝土外观变化图, 试验组在 30 d 时可以明显的观察到在混凝土的气液固界面处发现一层薄的生物膜, 而 120 d 和 240 d 时的生物膜厚度明显增大且都较为成熟, 气液固界面处以下出现墨绿色的显色现象, 这可能是因为硫氧化细菌为好氧菌, 在繁殖生长的过程中消耗了海水中溶解的氧气, 导致浸泡部分的水泥含量中的 FeS 和 MnS 等微量物质不被氧化而发生的显色反应^[45]; 对照组的气液固界面处没有发现生物膜而是一层盐结晶附着在上面且显得较为粗糙。

分别取对照组和试验组气液固界面处的混凝土、黏稠状物质, 在扫描电子显微镜下观察, 如图 6c 和图

6d 所示。可以观察到试验组成骨架状的 EPS 和圆球状的硫氧化细菌, 也验证了试验组气液固界面处的黏稠状物质为生物膜; 对照组的 SEM 并没发现 EPS 和硫氧化细菌, 则证明对照组的混凝土上并无生物膜附着。

另外, 在 180 d 时发现对照组混凝土气液固界面处出现了宽度为 0.11 mm 的裂缝和酥皮掉渣的现象 (图 6e), 这可能与干湿循环和海水盐类以及生成的酸性介质腐蚀的耦合作用有关; 相同龄期, 刮去试验组气液固界面处的生物膜并未发现有裂缝和酥皮掉渣的现象, 因为生物膜中的 EPS 对离子的选择渗透性和生物膜内的细菌对氧气的消耗, 所以生物膜覆盖的混凝土内部的离子含量和含氧量要比没生物膜的

要小,即生物膜具有可以阻碍侵蚀性离子向混凝土内部扩散的能力。

2.2.2 质量及强度变化

由图 7a 可知,试验组和对照组浸泡 240 d 内,混凝土的质量损失率整体均处于不断上升趋势。对照组混凝土的平均质量损失率从 15 d 的 0.08% 上升至 240 d 的 1.2%,试验组混凝土的平均质量损失率从 15 d 的 0.11% 上升至 240 d 的 0.79%,且 180 d 内试验组混凝土的质量损失率均高于对照组,210 d 后试验组混凝土的质量损失率均低于对照组。

造成上述现象的原因是海水培养基中的硫酸根离子以及硫代硫酸钠氧化生成的硫酸对混凝土表层的侵蚀使得混凝土表面浆体剥落;15~180 d 试验组大于对照组混凝土的平均质量损失率。是因为进入试验组混凝土空隙中硫酸根数量小于对照组,以致对照组混凝土中生成的腐蚀产物填充内部孔隙更多,得以补偿了高浓度的化学硫酸盐对混凝土表面侵蚀导致的质量损失,试验组质量损失率暂时大于对照组;210~240 d 试验组小于对照组混凝土的平均质量损失率,是因为对照组混凝土腐蚀加剧,混凝土表层及内部的膨胀性腐蚀产物发生开裂与溶蚀比试验组更加显著,直接导致混凝土质量损失率增大且超过试验组。为进一步深入解释上述现象,仍需深入对混凝土的矿物组成、微观结构等方面进行综合分析。

由图 7b 可知,对照组混凝土试块浸泡前 90 d,平均抗压强度从初始的 50.9 MPa 上升至 90 d 的 68.8 MPa,达到峰值。此时,平均抗压强度变化率为 35.2%。当浸泡 90 d 后,平均抗压强度开始下降,240 d 时的平均抗压强度及平均抗压强度变化率分别为 47.3 MPa, -7.1%;试验组混凝土试块浸泡前 120 d,平均抗压强度从初始的 50.9 MPa 上升至 120 d 的 67.1 MPa。此时,平均抗压强度变化率为 31.8%,当浸泡 120 d 后,平均抗压强度开始下降,240 d 时的平均抗压强度及平均抗压强度变化率分别为 59.2 MPa, 16.9%;120 d 开始,试验组混凝土抗压强度明显高于

对照组。

造成上述现象的原因:海水培养基中的硫酸根离子和混凝土里含钙化合物反应形成产物对内部孔隙进行填充,改善了混凝土的内部结构,使其抗压强度升高;随着龄期增加,混凝土内部的水化产物不断地溶蚀以及生成的产物产生膨胀作用,使混凝土出现裂缝,进而混凝土抗压强度下降;0~120 d 对照组混凝土抗压强度及其变化率均高于试验组,是因为进入对照组混凝土空隙中硫酸根数量大于试验组,所形成的腐蚀产物更多并使对照组混凝土内孔隙填充较快;120 d 后试验组混凝土试块抗压强度明显高于对照组,这是因为试验组混凝土表面附着一层致密生物膜,阻碍了硫酸根离子对混凝土的侵蚀,而对照组混凝土腐蚀加剧,抗压强度显著下降。

2.2.3 抗氯离子渗透能力

利用电通量法来表征浸泡在海水中混凝土试块的抗氯离子渗透能力,混凝土 6 h 电通量增长梯度和不同龄期电通量及其变化率分别如图 8a、图 8b 所示。

分析图 8a、图 8b 结果表明:电通量随着浸泡龄期增加而增加,但有菌试验组各龄期的电通量均小于无菌对照组。0 d 的混凝土电通量为 73.1 C,120 d 无菌对照组电通量达到 793.1 C,增长率为 982.4%;120 d 有菌试验组电通量达仅为 173.4 C,增长率为 137.2%;造成上述现象的原因是试验组海水中的硫氧化细菌会不断在混凝土表面黏附,进而形成网状复杂结构的生物膜,生物膜是硫氧化细菌生存和代谢的场所,随着生物被膜的逐渐成熟,内部结构致密,可以阻挡有害离子氯离子进入混凝土,对进入的离子具有选择性,从而能延长混凝土的寿命。

2.3 混凝土微观结构

2.3.1 物相分析

图 9 为试件浸泡不同龄期下生物膜附着处的表面矿物组成。由图 9 可见,矿物组成中有石膏生成,而石膏属于膨胀性物质,进而证明前面所述的观点。

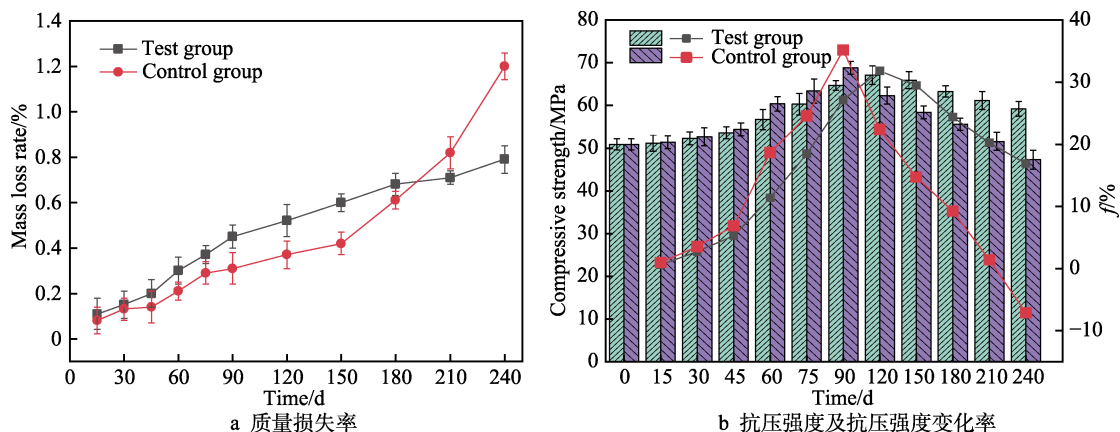


图 7 混凝土质量损失率、抗压强度及抗压强度变化率

Fig.7 Mass loss rate (a), compressive strength and rate changes (b) of concrete

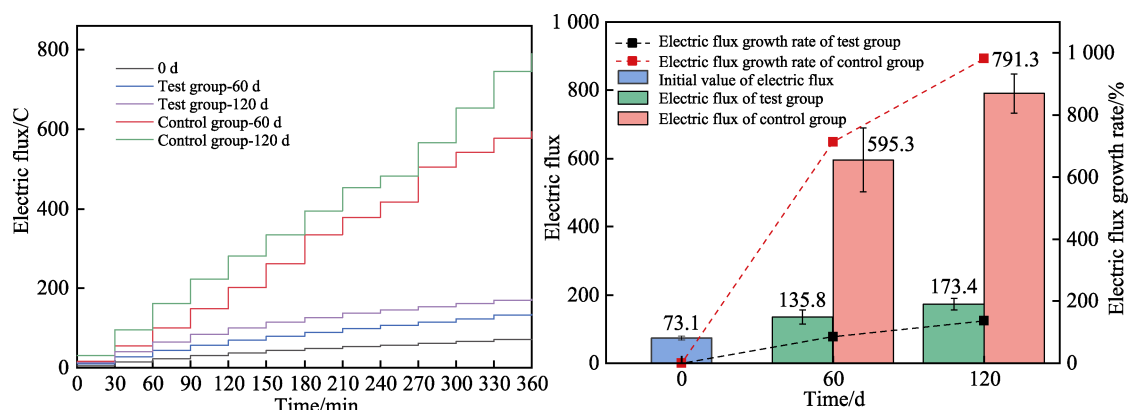


图 8 (a) 混凝土 6 h 电通量增长梯度, (b) 不同龄期混凝土电通量及其变化率
Fig.8 Electric flux growth gradient curves of concrete within 6 h (a), changes of electric flux values and rates of concrete at different ages (b)

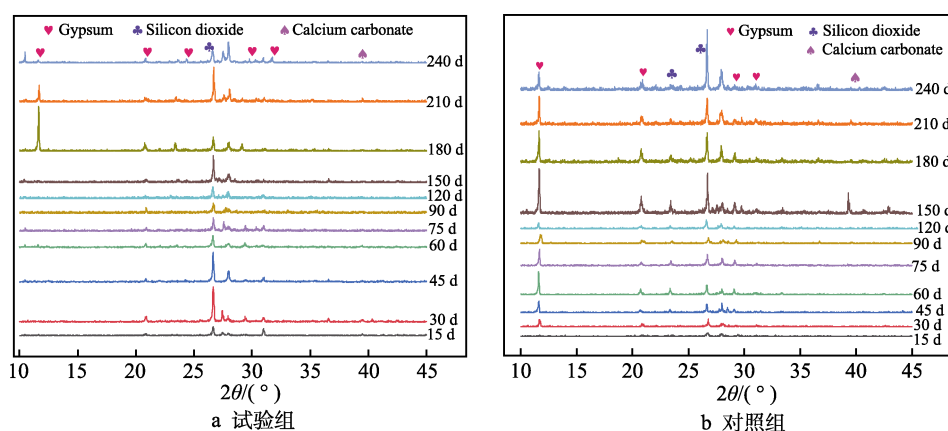


图 9 试验组和对照组在不同培养龄期的混凝土表面 XRD 图谱
Fig.9 Surface XRD patterns of concrete in experimental group (a) and control group (b) at different incubation ages

由图 9a 可知, 试验组生物膜附着处在 0~150 d 没有明显的石膏衍射峰, 在 180 d 时才出现了明显的石膏峰。由图 9b 可知, 随着浸泡龄期的增加, 对照组 150~180 d 要大于 15~120 d 石膏衍射峰度。

结合 TG-DTG 可以定量间接分析石膏含量。由图 10 可知, 石膏脱水区间在 110~160 $^{\circ}\text{C}$, 随着龄期的增加, 30、120、180、240 d 试验组和对照组的生物膜附着处石膏脱水量处于递增的趋势, 说明了石膏这种腐蚀产物随着龄期增加也在增加; 30 d 时试验组生物膜附着处的石膏脱水量为 0.91%, 而对照组所对应的气液固界面处的石膏脱水量为 2.11%; 240 d 时试验组生物膜附着处的石膏脱水量为 1.7%, 而对照组所对应的气液固界面处的石膏脱水量高达 6.07%。导致上述结果的原因是硫氧化细菌生物膜内存在的大量呈负电性的硫氧化细菌, 阻碍阴离子 SO_4^{2-} 迁移到混凝土表面及内部孔隙, 从而起到缓解试验组混凝土腐蚀。而无菌对照组海水中大量的 SO_4^{2-} 与混凝土中的氢氧化钙反应生成了石膏, 混凝土表层的石膏生成量越多说明腐蚀越严重;

同时, 对 240 d 气液固界面处的混凝土取样做红外光谱分析, 由图 11 可以看出 3 407.601 cm^{-1} 附近出

现了吸收峰, 这是由于 C—S—H 中结晶水的 O—H 伸缩振动产生的, 在此处试验组的吸收峰的强度要大于对照组。这是因为对照组渗透到混凝土内部更多的 SO_4^{2-} 使得混凝土孔隙液中的 Ca^{2+} 降低, 打破了混凝土内部水化产物的原有离子平衡, 而为了维持反应平衡, 水化产物 C—S—H 凝胶不得不分解, 从而导致对照组试样中 C—S—H 凝胶含量较少, 有菌试验组混凝土中 C—S—H 凝胶更多; 在 1 210~1 025 cm^{-1} 区间内有明显的吸收峰, 这是由于 CaSO_4 中的 S—O 反对称伸缩振动产生的, 此区间试验组的吸收峰的强度要小于对照组。这是因为进入试验组混凝土孔隙的 SO_4^{2-} 量小于对照组; 在 3 700~2 650 cm^{-1} 区间内, 试验组、对照组均无 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸收峰, 说明混凝土表层已经受到严重侵蚀。

综上, 通过 X 衍射、热分析、红外光谱等物相分析得出: 海水环境下, 混凝土水泥浆体中的氢氧化钙和 C—S—H 凝胶溶解的减少并生成石膏, 进而会使得混凝土整体的 pH 降低以及强度的损失, 有菌试验组相对于无菌对照组生成的石膏较少、损失的 C—S—H 凝胶较少, 说明硫氧化细菌附着于混凝土是有助于抑制海水中硫酸盐的侵蚀破坏。

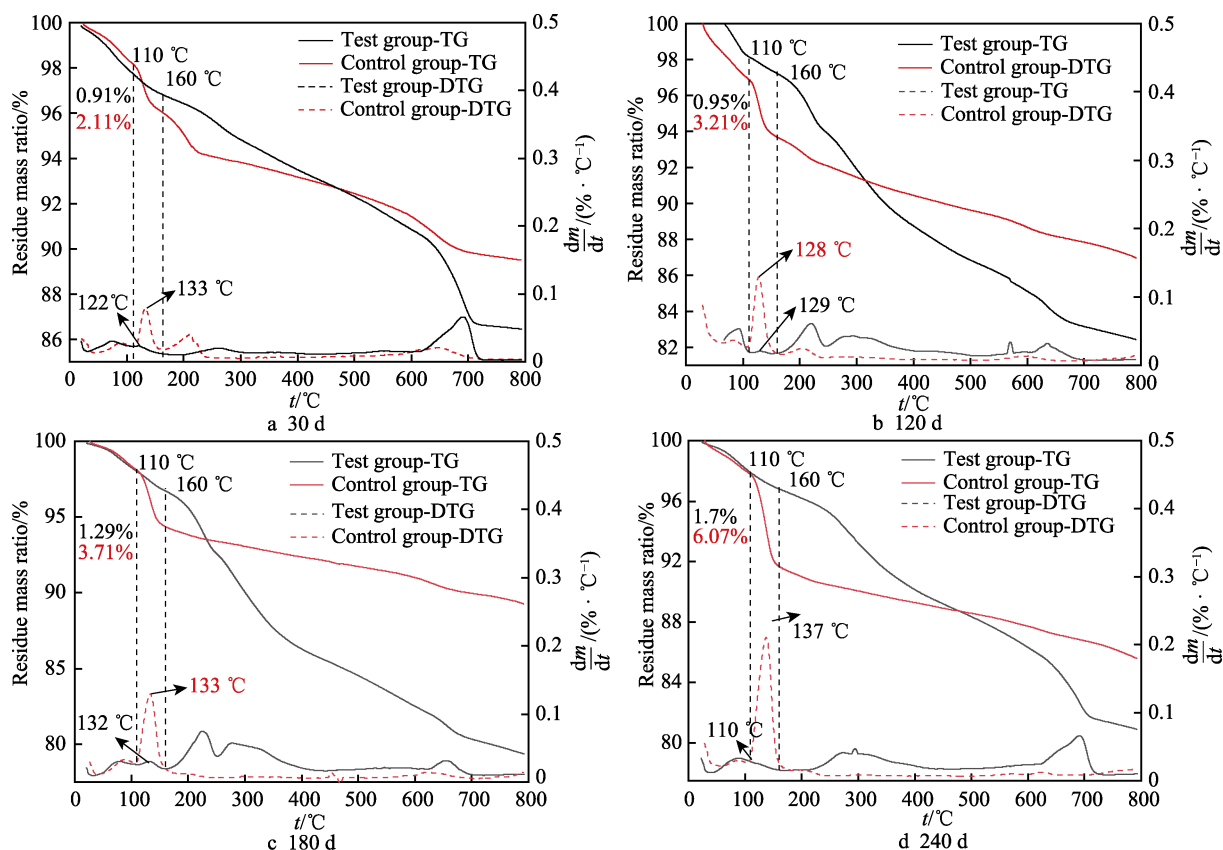


图 10 石膏脱水含量的 TG-DTG
Fig.10 TG-DTG curves of gypsum dehydration

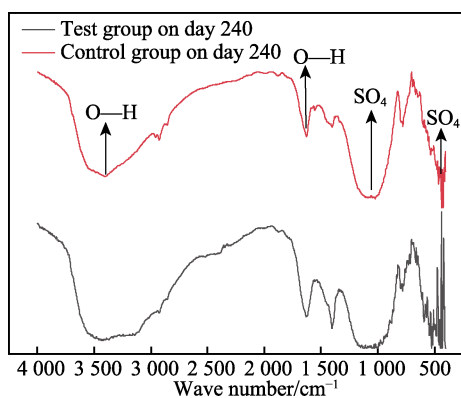


图 11 不同混凝土在 240 d 时的 FTIR 光谱
Fig.11 FTIR spectra of different concrete at 240 days

2.3.2 孔结构

240 d 时对照组和试验组混凝土微观孔结构参数,如表 3 所示。图 12a 和图 12b 分别为混凝土积分、微分曲线。从图 12a 中可以看出,孔径在 $10 \sim 10^2$ nm 时,对照组混凝土的进汞量多于试验组混凝土。从图

表 3 240 d 混凝土孔隙结构
Tab.3 240 d concrete pore structure

Code	Cumulative pore volume/(mL·g ⁻¹)	Most probable aperture/nm	Porosity/%
Test group	0.085 2	11.05	18.055 2
Control group	0.105 6	7.23	19.248 7

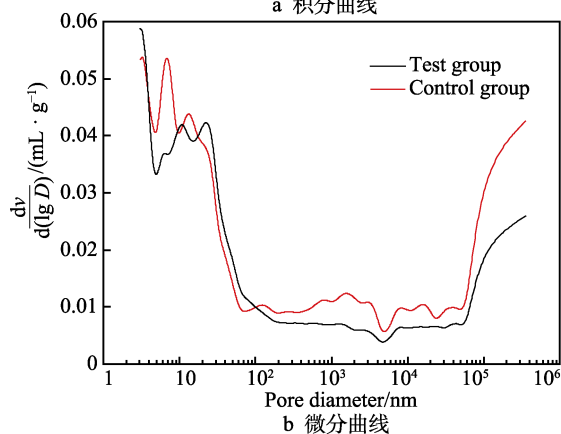
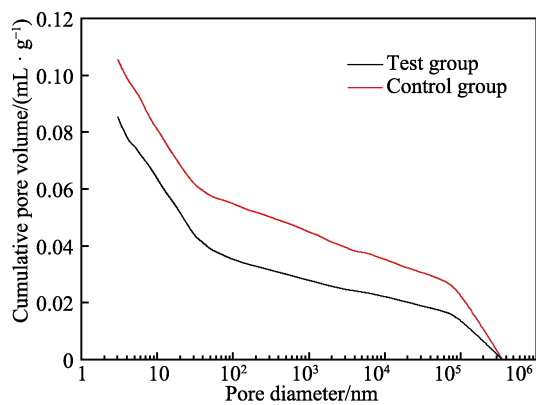


图 12 240 d 混凝土孔径积分曲线和微分曲线
Fig.12 240 d concrete pore size integral curve (a) and differential curve (b)

12b 中可以看出, 试验组和对照组混凝土的微分曲线在 1~100 nm 均有两个峰, 最几可孔径分别为 11.05、7.23 nm。对照组的最几可孔径小于试验组, 说明对照组中的 SO_4^{2-} 与水化产物反应生成了更多石膏, 填充部分空隙的同时产生了微膨胀, 从而改变了孔体积及最几可孔径。

由表 3 可知, 试验组混凝土的孔隙率为 18.055 2%, 对照组混凝土的孔隙率为 19.248 7%, 对照组的孔隙较多。这是因为无菌对照组海水环境对混凝土溶蚀的程度要高于试验组, 进一步验证了试验组中附着在气液固界面处的生物膜对混凝土的腐蚀有抑制作用。

3 结论

1) 附着在混凝土气液固界面处黏稠状物质为生物膜, 在混凝土浸泡 30 d 时, 硫氧化细菌通过附着在气液固界面处形成生物膜厚度为 100 μm , 120 d 时到达成熟期厚度为 2 200 μm 并且开始脱落, 生物膜厚度降至 150 d 时的 600 μm 后开始增加, 直至 240 d 生物膜厚度达到最高值 2 900 μm 。

2) 附着在混凝土上的硫氧化细菌形成的生物膜有利于抑制 SO_4^{2-} 对混凝土的侵蚀作用以及对混凝土抗 Cl^- 渗透有明显的改善作用。180 d 时处于无菌海水环境下的混凝土出现裂缝和酥皮掉渣的现象, 而含菌海水环境下的混凝土试样无此现象; 240 d 时有菌混凝土和无菌混凝土的质量损失率分别为 0.79%、1.20%, 有菌混凝土的抗压强度增加了 6.9%, 而无菌混凝土的抗压强度降低了 7.1%; 硫氧化细菌附着在混凝土上面时, 混凝土的电通量明显减少, 120 d 有菌混凝土电通量仅为 173.4 C, 而 120 d 无菌混凝土电通量达到 793.1 C。

3) 硫氧化细菌及其生物膜对混凝土微观结构有保护作用。由于硫氧化细菌呈负电性会排斥介质中的 SO_4^{2-} 向混凝土内部迁移以及生物膜的致密性也会导致 SO_4^{2-} 的传质效率降低。有菌混凝土的石膏生产量和 C—S—H 凝胶的损失量均小于无菌混凝土, 有菌的混凝土溶蚀量要低于无菌混凝土, 使得有菌混凝土孔隙率小于无菌混凝土。

参考文献:

- [1] JIANG Guang-ming, ZHOU Mi, CHIU T H, et al. Wastewater-Enhanced Microbial Corrosion of Concrete Sewers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(15): 8084-8092.
- [2] PARKER C D. The Corrosion of Concrete[J]. *Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science*, 1945, 23(2): 81-90.
- [3] PARKER C D. Mechanics of Corrosion of Concrete Sewers by Hydrogen Sulfide[J]. *Sewage and Industrial Wastes*, 1951, 23(12): 1477-1485.
- [4] VOLLERTSEN J, NIELSEN A H, JENSEN H S, et al. Corrosion of Concrete Sewers—The Kinetics of Hydrogen Sulfide Oxidation[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 394(1): 162-170.
- [5] WAHSHAT T M. Sulfur Mortar and Polymer Modified Sulfur Mortar Lining for Concrete Sewer Pipe[D]. Ames: Iowa State University, 2001.
- [6] ZHANG W Y. Advances in the Study of Microbiologically Influenced Corrosion in Marine Environment[J]. *Total Corrosion Control*, 2017, 31(1): 8-12.
- [7] LING A L, ROBERTSON C E, HARRIS J K, et al. Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide Associations with Regional Bacterial Diversity Patterns in Microbially Induced Concrete Corrosion[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(13): 7357-7364.
- [8] LING A L, ROBERTSON C E, HARRIS J K, et al. High-Resolution Microbial Community Succession of Microbially Induced Concrete Corrosion in Working Sanitary Manholes[J]. *PLoS One*, 2015, 10(3): e0116400.
- [9] ROBERTS D J, NICA D, ZUO G, et al. Quantifying Microbially Induced Deterioration of Concrete: Initial Studies[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2002, 49(4): 227-234.
- [10] DE BELIE N, MONTENY J, BEELDENS A, et al. Experimental Research and Prediction of the Effect of Chemical and Biogenic Sulfuric Acid on Different Types of Commercially Produced Concrete Sewer Pipes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(12): 2223-2236.
- [11] 张小伟, 张雄. 混凝土微生物腐蚀的作用机制和研究方法[J]. *建筑材料学报*, 2006, 9(1): 52-58.
ZHANG Xiao-wei, ZHANG Xiong. Mechanism and Research Approach of Microbial Corrosion of Concrete [J]. *Journal of Building Materials*, 2006, 9(1): 52-58.
- [12] O'CONNELL M, MCNALLY C, RICHARDSON M G. Biochemical Attack on Concrete in Wastewater Applications: A State of the Art Review[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32(7): 479-485.
- [13] ZHANG Le-hua, DE SCHRYVER P, DE GUSSEME B, et al. Chemical and Biological Technologies for Hydrogen Sulfide Emission Control in Sewer Systems: A Review[J]. *Water Research*, 2008, 42(1-2): 1-12.
- [14] PIKAAR I, SHARMA K R, HU Shi-hu, et al. Water Engineering. Reducing Sewer Corrosion through Integrated Urban Water Management[J]. *Science*, 2014, 345(6198): 812-814.
- [15] JIANG Guang-ming, SUN Jing, SHARMA K R, et al. Corrosion and Odor Management in Sewer Systems[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2015, 33: 192-197.
- [16] 陈华兴, 庞铭, 赵顺超, 等. 渤海 L 油田油井生产管柱腐蚀失效原因分析及对策[J]. *装备环境工程*, 2021, 18(1): 70-76.
CHEN Hua-xing, PANG Ming, ZHAO Shun-chao, et al. Corrosion Failure Reason and Protection Measure of Oil

- well Production String in Bohai L Oilfield[J]. Equipment Environmental Engineering, 2021, 18(1): 70-76.
- [17] HVITVED-JACOBSEN T, VOLLERTSEN J, NIELSEN A H. Sewer Processes: Microbial and Chemical Process Engineering of Sewer Networks, Second Edition[M]. Raton: CRC Press, 2013.
- [18] OKABE S, ODAGIRI M, ITO T, et al. Succession of Sulfur-Oxidizing Bacteria in the Microbial Community on Corroding Concrete in Sewer Systems[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2007, 73(3): 971-980.
- [19] LAHAV O, LU Yue, SHAVID U, et al. Modeling Hydrogen Sulfide Emission Rates in Gravity Sewage Collection Systems[J]. Journal of Environmental Engineering, 2004, 130(11): 1382-1389.
- [20] NIELSEN A H, YONGSIRI C, HVITVED-JACOBSEN T, et al. Simulation of Sulfide Buildup in Wastewater and Atmosphere of Sewer Networks[J]. Water Science and Technology, 2005, 52(3): 201-208.
- [21] BAGREEV A, BANDOSZ T J. On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Adsorbents[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(3): 530-538.
- [22] JOSEPH A P, KELLER J, BUSTAMANTE H, et al. Surface Neutralization and H₂S Oxidation at Early Stages of Sewer Corrosion: Influence of Temperature, Relative Humidity and H₂S Concentration[J]. Water Research, 2012, 46(13): 4235-4245.
- [23] MORI T, NONAKA T, TAZAKI K, et al. Interactions of Nutrients, Moisture and pH on Microbial Corrosion of Concrete Sewer Pipes[J]. Water Research, 1992, 26(1): 29-37.
- [24] VOLLERTSEN J, NIELSEN A H, JENSEN H S, et al. Corrosion of Concrete Sewers—The Kinetics of Hydrogen Sulfide Oxidation[J]. Science of the Total Environment, 2008, 394(1): 162-170.
- [25] SANTO DOMINGO J W, REVETTA R P, IKER B, et al. Molecular Survey of Concrete Sewer Biofilm Microbial Communities[J]. Biofouling, 2011, 27(9): 993-1001.
- [26] NICA D, DAVIS J L, KIRBY L, et al. Isolation and Characterization of Microorganisms Involved in the Biodeterioration of Concrete in Sewers[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2000, 46(1): 61-68.
- [27] WEI Shi-ping, JIANG Zheng-long, LIU Hao, et al. Microbiologically Induced Deterioration of Concrete: A Review[J]. Brazilian Journal of Microbiology, 2013, 44(4): 1001-1007.
- [28] JENSEN H S, NIELSEN A H, HVITVED-JACOBSEN T, et al. Survival of Hydrogen Sulfide Oxidizing Bacteria on Corroded Concrete Surfaces of Sewer Systems[J]. Water Science and Technology, 2008, 57(11): 1721-1726.
- [29] 何勇君, 李广芳, 王海涛, 等. 微生物腐蚀监测方法研究进展[J]. 装备环境工程, 2022, 19(2): 132-141.
- HE Yong-jun, LI Guang-fang, WANG Hai-tao, et al. Research on Progress of Microbiologically Influenced Corrosion Monitoring Methods[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(2): 132-141.
- [30] ISLANDER R L, DEVINNY J S, MANSFELD F, et al. Microbial Ecology of Crown Corrosion in Sewers[J]. Journal of Environmental Engineering, 1991, 117(6): 751-770.
- [31] YEBRA D M, KIIL S, DAM-JOHANSEN K. Antifouling Technology—Past, Present and Future Steps towards Efficient and Environmentally Friendly Antifouling Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 50(2): 75-104.
- [32] LARMAN V N, GABBOTT P A. Settlement of Cyprid Larvae of *Balanus balanoides* and *Elminius Modestus* induced by Extracts of Adult Barnacles and other Marine Animals[J]. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 1975, 55(1): 183-190.
- [33] AL-AIDAROOS A M, SATHEESH S, DEVASSY R P. Biochemical Analysis of Adhesives Produced by the Cypris Larvae of Barnacle *Amphibalanus Amphitrite*[J]. Thalassas: An International Journal of Marine Sciences, 2016, 32(1): 37-42.
- [34] 吕美英, 李振欣, 杜敏, 等. 微生物腐蚀中生物膜的生成、作用与演变[J]. 表面技术, 2019, 48(11): 59-68, 139.
- LYU Mei-ying, LI Zhen-xin, DU Min, et al. Formation, Function and Evolution of Biofilm in Microbiologically Influenced Corrosion[J]. Surface Technology, 2019, 48(11): 59-68, 139.
- [35] UNSAL T, CANSEVER N, ILHAN-SUNGUR E. Impact of Biofilm in the Maturation Process on the Corrosion Behavior of Galvanized Steel: Long-Term Evaluation by EIS[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2019, 35(2): 22.
- [36] 王伟, 王佳, 徐海波, 等. 微生物腐蚀研究中微生物学方法和微生物膜的化学分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(1): 38-41.
- WANG Wei, WANG Jia, XU Hai-bo, et al. Microbial Methods Used in Study of Microbially Influenced Corrosion[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2007, 19(1): 38-41.
- [37] 余红发, 孙伟, 王甲春, 等. 盐湖地区侵蚀性离子在混凝土中的扩散及其相互作用[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2003, 33(2): 156-159.
- YU Hong-fa, SUN Wei, WANG Jia-chun, et al. Diffusion of Corrosive Ions into Concrete Exposed to Salt Lake and Interaction between Corrosive-Ions and Concrete[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2003, 33(2): 156-159.
- [38] 杜瑞, 于敏, 程景广, 等. 冲绳海槽热液区可培养硫氧化细菌多样性及其硫氧化特性[J]. 微生物学报, 2019, 59(6): 1036-1049.
- DU Rui, YU Min, CHENG Jing-guang, et al. Diversity and Sulfur Oxidation Characteristics of Cultivable Sulfur Oxidizing Bacteria in Hydrothermal Fields of Okinawa Trough[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2019, 59(6): 1036-1049.