第 49 卷第 5 期
2021 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 5
May，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200415

综 合 评 述

污水环境下混凝土的微生物腐蚀研究进展

荣 辉[1,2,3]，於成龙[1]，马国伟[3]，郑新国[4]，刘志华[1]，张 磊[1]，王海良[5]

(1. 天津城建大学材料科学与工程学院，天津 300384；2. 天津市建筑绿色功能材料重点实验室，天津 300384；
3. 河北工业大学土木与交通学院，天津 300401；4. 中国铁道科学研究院集团有限公司，北京 100081；
5. 天津城建大学土木工程学院，天津 300384)

摘 要：混凝土的微生物腐蚀(MICC)是当今全球面临的一个问题。下水管道中的 H_2S 和一些硫化合物被硫氧化细菌首先氧化成生物硫酸，随后生物硫酸与混凝土中富钙相发生一系列反应生成石膏和膨胀性的钙矾石，而且还会造成水化硅酸钙分解，形成不溶且无胶结作用的胶体，进而导致混凝土的劣化。为了进一步加深对这个研究领域的理解，主要从混凝土的微生物腐蚀机理、影响因素、试验方法、评价指标、防护措施等方面详细介绍了国内外 MICC 的研究现状，以期希望得到更多学者的关注。

关键词：混凝土；微生物；腐蚀机理；影响因素；试验方法；评价指标；防护措施；耐久性
中图分类号：TQ175　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–0988–12
网络出版时间：2021–04–12

Research Progress on Microbial Corrosion of Concrete in Sewage Environment

RONG Hui[1,2,3], *YU Chenglong*[1], *MA Guowei*[3], *ZHENG Xinguo*[4], *LIU Zhihua*[1], *ZHANG Lei*[1], *WANG Hailiang*[5]
(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China;
2. Tianjin Key Laboratory of Building Green Functional Materials, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China;
3. School of Civil and Transportation Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;
4. Railway Engineering Research Institute, China Academy of Railway Sciences, Beijing 100081, China;
5. School of Civil Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China)

Abstract: Microbial corrosion of concrete (MICC) is still a problem in concrete engineering. The H_2S and some sulfur compounds in the sewer pipe are oxidized by sulfur oxidizing bacteria to produce biological sulfuric acid, which reacts with the calcium-rich phase in concrete to form gypsum and expansive ettringite and decomposes hydrated calcium silicate formation of insoluble and non-cemented colloids, thus leading to the deterioration of concrete. This review mainly represented recent research work on MICC aspects, including microbial corrosion mechanism, influencing factors, test methods, evaluation indexes and protection measures of concrete as well.

Keywords: concrete; microorganism; corrosion mechanism; influencing factors; test methods; evaluation indexes; protective measures; durability

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[1–4]。微生物的生长会导致混凝土的微生物腐蚀(MICC)，这是一个渐进的多阶段劣化过程，主要是由微生物代谢作用转化硫化合物(硫酸盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐等)为生物硫酸

收稿日期：2020–06–15。　修订日期：2020–09–06。
基金项目：国家自然科学基金项目(51978439，51708390)；天津市交通运输科技发展计划项目(2018-38)；中国博士后科学基金项目(2019M651000)；天津市轨道交通重大专项项目(18ZXGDGX00050)；天津市重点研发计划科技支撑计划重点项目(20YFZCSN00520)。
第一作者：荣 辉(1983—)，男，博士，副教授。
通信作者：马国伟(1968—)，男，博士，教授。.

Received date: 2020–06–15.　**Revised date:** 2020–09–06.
First author: RONG Hui (1983–), male, Ph. D., Associate Professor.
E-mail: huirongtcu@126.com
Correspondent author: Ma Guowei (1968–), male, Ph. D., Professor.
E-mail: guowei.ma@hebut.edu.cn

所导致的。生物硫酸会在混凝土气液交界面处的生物膜内聚集，此时含硫化合物为电子供体，硫氧化菌为电子携带中间体，含硫化合物通过硫氧化菌把失去的电子转给电子受体硫酸根离子，因而硫氧化菌显负电，混凝土中的钙离子显正电。硫氧化菌与混凝土由于电性相反而相互吸引，聚集到混凝土气液交界面处并通过代谢作用形成具有大量孔隙的生物膜，其转化的硫酸根离子通过生物膜孔隙以电性的方式对钙离子定向吸引从而造成靶向破坏，因此相比化学硫酸，生物硫酸对混凝土的腐蚀更加严重[5−7]。混凝土的微生物腐蚀会造成混凝土表面损伤、疏松、砂浆脱落、骨料外露、开裂和钢筋锈蚀，从而大大减少混凝土结构的使用寿命。已经有充分的文献证明混凝土微生物腐蚀是一个世界性的问题[8−20]，它在温暖和寒冷的气候中都很普遍。微生物腐蚀造成的直接经济损失每年高达 300~500 亿美元[21]。荷兰 70%以上的地下材料受细菌腐蚀[22]。德国有 10%到 20%的建筑材料被微生物腐蚀破坏。美国1 900 km混凝土污水管中有10.9%被微生物腐蚀，其维护费用高达 4 亿美元[4]。由此可见，混凝土的微生物腐蚀问题变得愈发的严重。而国内对混凝土微生物腐蚀的研究起步较晚，研究人员相对较少。目前国内韩静云、张小伟、孔丽娟、闻宝联、乐建新[23−32]等初步探究了活性污泥对混凝土腐蚀的机理、影响因素以及一些抗腐蚀的方法等，但从微生物角度研究其对混凝土的腐蚀尚未深入研究，目前只有本课题组进行了初步探讨。因此，为进一步提高国内科研人员对混凝土的生物腐蚀认识，本文主要从混凝土的微生物腐蚀机理、影响因素、试验方法、评价指标、防护措施等方面来阐述国内外混凝土的微生物腐蚀研究进展。

1　混凝土的微生物腐蚀机理

关于混凝土微生物腐蚀过程的首次提出主要归功于美国人 Parker[2]，随后广大研究人员开始有针对性的开展相关研究。混凝土暴露于下水管道环境中的劣化机制—微生物诱导腐蚀可以很大程度上降低混凝土结构的寿命[33−34]。有关研究表明混凝土结构寿命将从预期的 100 a 降低到 30～50 a，而且在极端情况下甚至会降低到 10 a 甚至更短[34]。

由此可见，混凝土的微生物腐蚀破坏性非常大。因此，针对混凝土暴露于下水管道环境中，导致其微生物腐蚀产生和传播的过程主要总结为以下 3 个阶段[11, 34−37]：$H_2S_{(aq)}$的形成阶段、$H_2S_{(g)}$的辐射和积聚阶段、混凝土受生物硫酸腐蚀劣化阶段。

1.1　$H_2S_{(aq)}$的形成阶段

污水中的硫酸盐会通过厌氧硫酸盐还原细菌(SRB)的生物作用转化为$H_2S_{(aq)}$。影响$H_2S_{(aq)}$形成的因素包括溶解氧含量(DO)、生化需氧量(BOD)、硫酸盐含量、污水温度、湍流度和流动滞留时间等[35, 37−38]。

SRB 存在于水线以下的生物膜(黏液层)中，黏液层是硫酸盐还原的主要场所，由大量无机物和有机物组成。黏液层的厚度通常为 0.3~1.0 mm，这主要取决于污水中的固体颗粒的流速和磨损频率[39]。反应方程式如下[38]，即式(1)。

$$SO_4^{2-}+2C(\text{Organic matter})+2H_2O \rightarrow 2HCO_3^-+2H_2S_{(aq)} \quad (1)$$

下水管道污水中还含有多种含硫化合物，如硫酸盐和含硫有机化合物。在生活污水中，硫的主要来源是硫酸盐，浓度在 40~200 mg/L 范围内波动[40]。SRB 最终在水位以下厌氧条件下的生物膜和沉积物中将硫酸盐还原为硫化物[24, 34, 38, 40]，如图 1[36]所示。

1.2　$H_2S_{(g)}$的辐射和积聚阶段

当$H_2S_{(aq)}$在污水中形成后，会被释放到气相(下水道的顶部无水空间)中，受到许多因素影响，例如污水的 pH 值、气相和液相之间的平衡条件、温度和流动的湍流度等。污水中 $H_2S_{(aq)}$的反应平衡可以用式(2)和式(3)来表示[38, 40]：

$$H_2S_{(aq)} \leftrightarrow HS^-+H^+ \quad (2)$$

$$HS^- \leftrightarrow H^++S^{2-} \quad (3)$$

形成的HS^-和S^{2-}不会进入气相，而$H_2S_{(aq)}$可以。在所有的因素中，污水的 pH 值对其影响很重要[38]。平衡时溶液 pH 值与不同硫种类之间的关系如图 2 所示。

由图 2 可以看出：当 pH 值小于 6 时，$H_2S_{(aq)}$是主要的存在形式；当 pH 值逐渐上升到 9 时，大多数硫以HS^-的形式存在。由于城市污水 pH 值介于在 6～8 之间[38, 40]，S^{2-}很少涉及其中，也就是说，污水中$H_2S_{(aq)}$的含量在污水中占绝对的优势。

根据各相的浓度，$H_2S_{(aq)}$从液相向气相 $H_2S_{(g)}$的转变受亨利定律控制(封闭条件下)，用式(4)表示：

$$S_g=kP_g \quad (4)$$

式中：S_g为$H_2S_{(aq)}$的浓度；P_g为$H_2S_{(g)}$在溶液上的分压；k为 Henrry 定律常数。影响 k 值的因素有很多，包括温度、压力、pH 值和溶解的溶质。温度和$H_2S_{(aq)}$被认为是对系统最重要的影响因素。随着温度的升高，气态$H_2S_{(g)}$浓度也随之升高[38]。

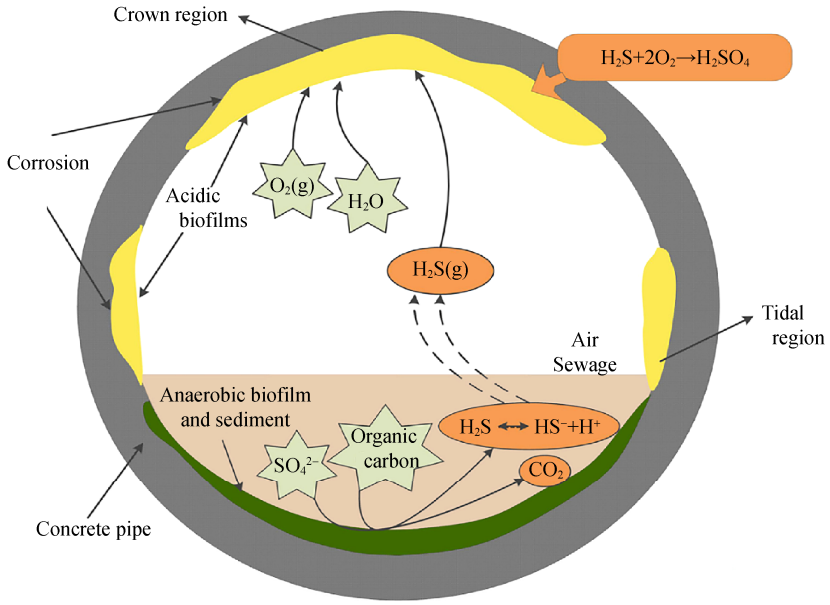


图 1 暴露于下水管道环境的混凝土 MICC 所涉及的主要过程[36]

Fig. 1 Main processes involved in concrete MICC exposed to sewer environment[36]

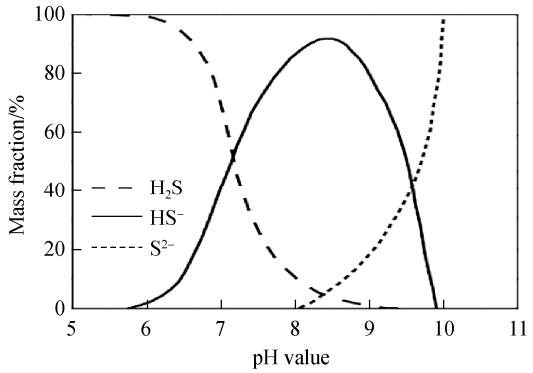


图 2 平衡态下(25℃时)溶液 pH 值与不同硫种类的关系[38]

Fig. 2 Relation between the solution pH value and different sulfur species under equilibria (at the temperature of 25℃)[38]

下水道顶部空间被释放的 $H_2S_{(g)}$，在下水道的微生物腐蚀中起着至关重要的作用。按正常推理，较高的气态 $H_2S_{(g)}$浓度会导致较高的腐蚀等级，但 $H_2S_{(g)}$浓度与混凝土微生物腐蚀速率之间的关系目前尚不清楚[41]。另一个重要的影响因素是污水收集系统中的湍流，它通过增加水-空气界面的表面积，加剧了污水中 $H_2S_{(aq)}$的释放。另外，下水管道网络内的通风条件对气体 $H_2S_{(g)}$的积聚影响很大[38–39]。

1.3 混凝土受生物硫酸腐蚀劣化阶段

气态的 $H_2S_{(g)}$溶于水形成弱酸—氢硫酸，进而对混凝土造成腐蚀作用，但较于生物硫酸而言，其腐蚀性稍弱[42]。SOB 在这个过程中起着至关重要的作用，会将大部分 $H_2S_{(g)}$氧化成生物硫酸，在混凝土劣化中占据主导作用，即主要是在生物硫酸的作用下腐蚀混凝土[42–43]。混凝土在微生物诱导腐蚀的影响下可分成几个区域[44–45]，依次由外及内分别是石膏层、钙矾石层、过渡层和坚固混凝土层(如图 3[10]所示)。图 4[46]显示了从暴露的混凝土表面沿深度方向的 pH 值和各种腐蚀产物的剖面分布，可见污水中的混凝土腐蚀主要先形成石膏，然后随着 pH 值增高进一步转化为钙矾石。综上，混凝土腐蚀阶段主要会经历以下 3 个时期[11](如图 5 所示)，具体过程如下：

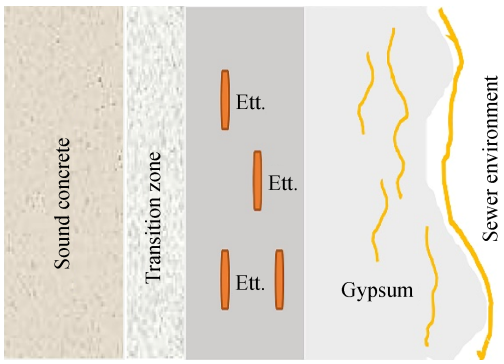


图 3 混凝土腐蚀层不同区域的示意图[10]

Fig. 3 Schematic diagram of different areas of concrete corrosion layer[10]

1.3.1 混凝土表面 pH 值的非生物还原时期 混凝土表面 pH 值起初大约在 12.5 到 14[47]范围间。最初，抵抗细菌附着源于混凝土的高碱性能。但是，随着其暴露于大气受碳化作用的影响以及钙浸出、硫代硫酸和通过大气氧化 H_2S 形成的聚硫酸反应等一些

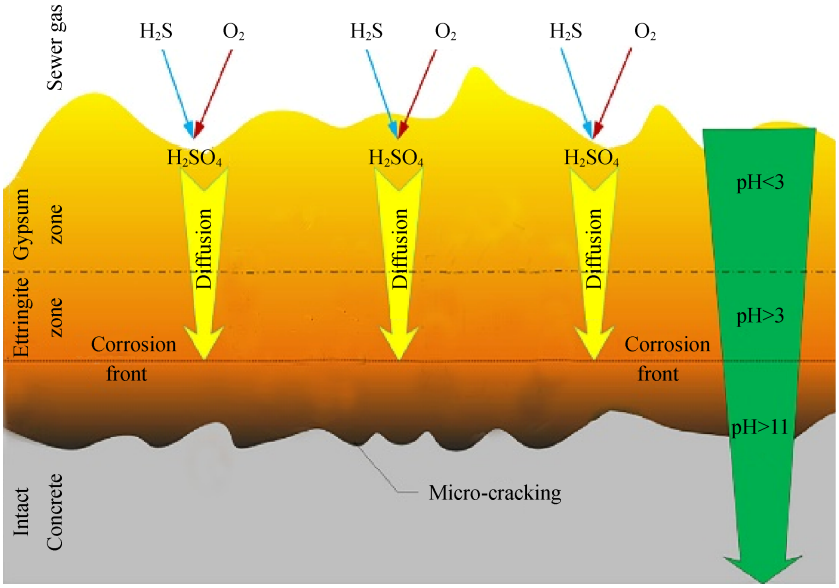


图 4　污水管道中混凝土硫化物腐蚀的概念模型[46]

Fig. 4　A conceptual model for sulfide induced corrosion of concrete in sewers[46]

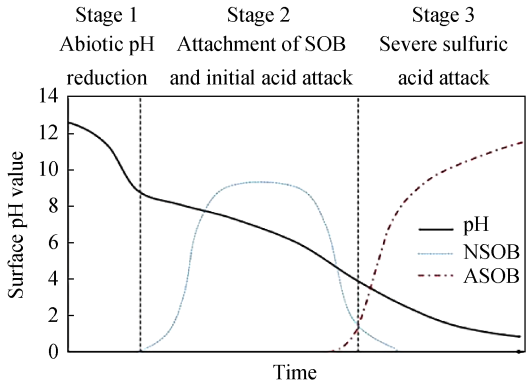


图 5　MICC 的 3 个阶段及其与相关细菌的关系：嗜中性硫氧化细菌(NSOB)和嗜酸性硫氧化细菌(ASOB)[11]

Fig. 5　Three stages of MICC and their relation with the associated bacteria: neutrophilic sulfur-oxidizing bacteria (NSOB) and acidophilic sulfur-oxidizing bacteria (ASOB)[11]

非生物(化学)反应，从而使混凝土表面的 pH 值降至约 9～10，此时大大降低了甚至耗尽了混凝土抵抗细菌定殖的自然能力[48–49]。

1.3.2　SOB 附着和初始生物硫酸侵蚀时期　随着混凝土表面 pH 值的降低以及硫源物质的减少，混凝土表面达到了 SOB 适宜的生长环境。最初在混凝土表面生长的 SOB 菌株为嗜中性 SOB(NSOB)，其适应的 pH 环境范围约在 3～9，此时 SOB 开始消耗 H_2S 和其他硫化合物(如单质硫、亚硫酸盐、硫代硫酸盐等)，并通过硫氧化反应产生生物硫酸(有些种类还可能排出聚硫酸)[11, 49]。形成的生物硫酸继续降低混凝土表面的 pH 值，研究者认为这一阶段将会进行到嗜酸性 SOB(ASOB)成为该生物膜群落中的主导性细菌为止，此时混凝土表面的 pH 值降低到了 4 左右[11, 13, 49–50]。

1.3.3　生物硫酸严重腐蚀时期　当 pH 值约为 4 时，嗜酸性的 SOB(ASOB)菌种(如亚铁酸酸性硫杆菌和硫代酸酸性硫杆菌)开始繁殖，当 pH 值为 3～4 时，它们成为了该环境下优势菌种。ASOB 会产生较浓的生物硫酸，使环境进一步酸化，连续产酸进而导致了生物硫酸侵蚀[38]，这恰恰是混凝土发生严重劣化现象的主要原因所在[8, 51]。由于胶凝基质中存在富钙相(如氢氧化钙、水合硅酸钙、C–S–H、铝酸钙等)，导致了生物硫酸侵蚀发生脱钙的作用。生物硫酸起初会和 $Ca(OH)_2$ 反应，后期将会与 C–S–H 反应生成石膏($CaSO_4·2H_2O$)，造成结构强度低，孔隙率高的影响。并且石膏还会继续与胶凝基质中存在的铝酸钙相发生反应，形成膨胀性的钙矾石($3CaO·Al_2O_3·3CaSO_4·32H_2O$)，这将会产生内应力并最终导致混凝土开裂[47, 52]。

2　MICC 影响因素

混凝土微生物腐蚀的影响因素综合考虑可分为材料因素和环境因素两大类。材料因素主要包括微生物种类和混凝土材料；环境因素主要包括水质特性、水况条件。通过分析混凝土微生物腐蚀的影响因素，可以为今后采取有效的防护措施，抑制微生物生长繁殖或降低其活性打下坚实的基础，以便减少生物硫酸的生成，进而降低混凝土的微生物腐蚀破坏。

2.1 材料因素

2.1.1 微生物种类 相关研究发现参与混凝土微生物腐蚀的微生物种类主要包括硫酸盐还原菌(SRB)、硫氧化菌(SOB)和真菌。目前报道最多的SRB是脱硫剂家族[33, 39, 53]。其他类型的SRB菌种，如变形杆菌、厚壁菌门和硝基螺旋菌，以及一种硫酸盐还原古菌也有报道[54]。此外，还应注意到SRB的某些种类可以减少其他硫化合物，如硫代硫酸盐、亚硫酸盐、四硫酸盐和单质硫[55]。在厌氧环境下，SRB主要是脱硫弧菌属的细菌，该细菌将管道底部硫酸盐或有机硫还原为H_2S酸性气体，降低混凝土表面的pH值，为下一阶段硫氧化细菌的生长繁殖创造条件。不同类型的SOB在不同的pH值范围内具有活性(见图6)，并以不同的速率产生生物硫酸[56–58]。SOB一般可以根据其生长的最适pH值进行区分[57]：嗜中性硫氧化细菌(NSOB)，生长于pH值中性区间，并在生物腐蚀开始时可发现；嗜酸的硫氧化细菌(ASOB)，适宜于酸性介质环境。正常情况下，NSOB的生物硫酸生成率远低于ASOB。在好氧环境下，SOB主要是硫杆菌属的细菌，将H_2S转化为生物硫酸，会促进$H_2S_{(g)}$的氧化，从而导致更高的生物硫酸含量进而产生更高的混凝土腐蚀速率。真菌促进混凝土的腐蚀因素同样不可忽略，有报道称，真菌主要是镰刀菌属，通过新陈代谢产生有机酸，如乙酸、草酸和葡萄糖醛酸等，有机酸会和混凝土内部的碱性物质发生反应，促进混凝土pH值低[15, 59]，最终导致混凝土劣化。

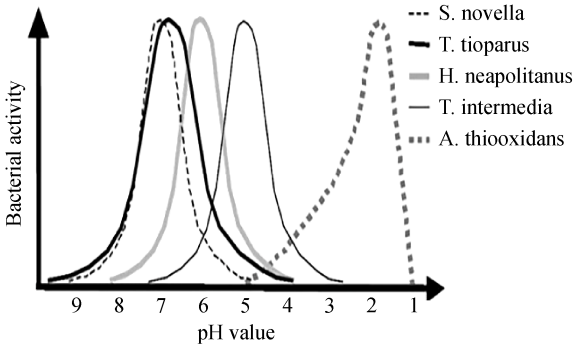


图6 SOB在不同pH值下的活性[58]

Fig. 6 Activity of SOB in different pH values[58]

2.1.2 混凝土材料

(1) 胶凝材料

针对混凝土胶凝材料成分和结构的变化，可以对混凝土的抗酸性能有所改进，进而减缓混凝土遭受酸腐蚀的进程。

Xie 等[60]通过对普通硅酸盐水泥混凝土(OPC)和碱活化混凝土(AAC)试件局部表面形貌、质量损失、抗压强度和Ca^{2+}溶出度的测定，研究了这两种混凝土对生物硫酸(BSA)的耐蚀性。图7[60]显示了在BSA的作用下AAC和OPC的外观变化，表征了两种混凝土经历84 d到140 d受腐蚀时混凝土表层剥落，粗骨料暴露，产生白色石膏的腐蚀变化过程，由此可见AAC产生的石膏量少于OPC，抗腐蚀性优于OPC。

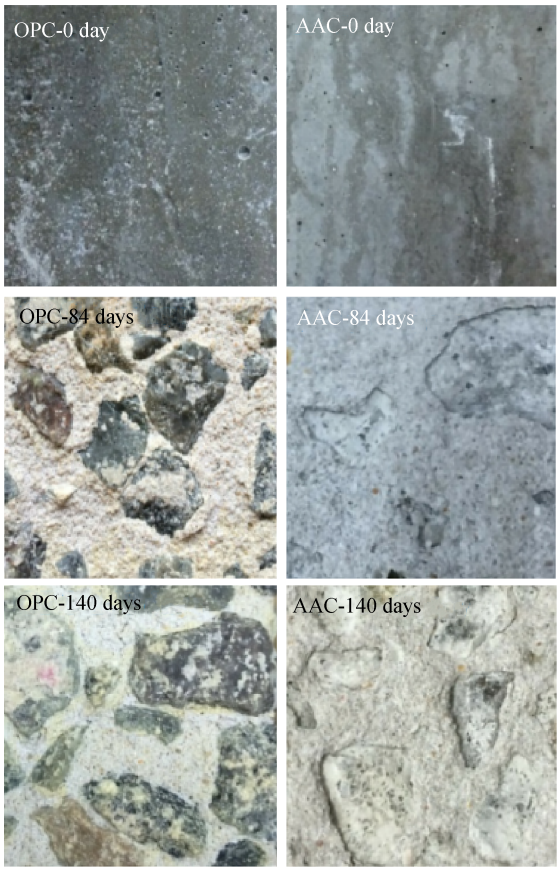


图7 AAC和OPC分别在0、84和140 d被BSA攻击的外观图像[60]

Fig. 7 Appearance images of AAC and OPC attacked by BSA at 0, 84 and 140 d respectively[60]

Scrivener 等[61]对波特兰水泥、铝酸钙水泥(CACs)中的氧化铝含量进行比较，研究发现铝酸钙水泥(CACs)氧化铝含量较高，在酸性条件下，CACs制备的混凝土的性能一般要优于波特兰水泥，在下水道中使用CACs的主要用途是覆盖混凝土管道或修复微生物诱导腐蚀损坏的下水道。

Kiliswa 等[62]对微生物诱发的生物硫酸腐蚀下，硅酸盐水泥(PC)和铝酸钙水泥(CAC)混凝土混合物的腐蚀速率和微观结构特征进行了对比研究，结果

发现 PC 基混凝土的生物腐蚀速率随水泥掺量的增大而增大，而 CAC 基混凝土的生物腐蚀速率随水泥掺量的增大而减小。波特兰水泥基体系与铝酸钙水泥基体系相比，具有较高的钙含量和较低的铝含量，因此具有较高的生物腐蚀速率。

Ehrich 等[63]针对微生物腐蚀的铝酸盐水泥系砂浆和硅酸盐水泥系砂浆的性能进行研究，其中 SC 和 CC 代表铝酸盐水泥系砂浆，OPC、srPC、BFC 分别代表普通硅酸盐水泥砂浆、抗硫酸盐硅酸盐水泥砂浆、矿渣硅酸盐水泥砂浆。不同种类水泥砂浆的质量损失率随时间的变化规律见图 8[63]。由图 8 可以看出，与硅酸盐水泥系砂浆相比，铝酸盐水泥系砂浆的质量损失率较小，表明了铝酸盐水泥系砂浆配制的水泥基材料的耐微生物腐蚀效果较好。

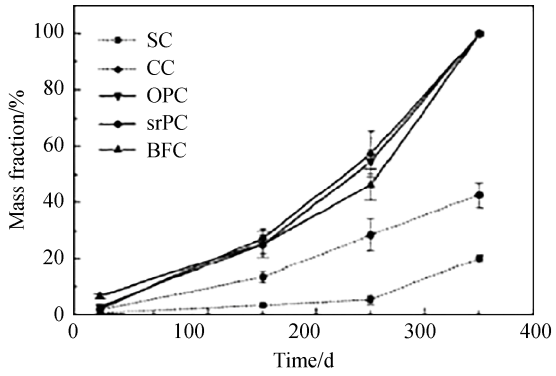


图 8　不同水泥砂浆质量损失随时间的变化[63]

Fig. 8　Evolution law of mass loss of different mortar over time[63]

(2) 骨料

骨料也会影响生物硫酸对混凝土的腐蚀速率。一般来说，通常使用两种类型的骨料，即硅质骨料(其中硅质骨料主要的氧化物的成分是二氧化硅，如花岗岩和辉长岩)以及钙质骨料(以氧化钙为主要成分，例如石灰石和白云石)。钙质骨料在降低暴露于下水道环境的混凝土的微生物腐蚀率方面起到了有益的作用。骨料类型对腐蚀速率的影响可以归因于混凝土的“碱度”[8]。与硅质骨料混凝土相比，钙质骨料混凝土的碱度更高，高碱度提供了更多的物质与生物硫酸反应，从而减慢了腐蚀速率。

2.2　环境因素

2.2.1　水质特性　　水质特性主要考虑污水管道环境中水体自身的各项指标，包括硫酸盐含量、pH、溶解氧含量(DO)、生化需氧量(BOD) 4 个指标。硫酸盐含量为 SRB 提供了充沛的食物进行还原，从而形成更多的硫化物。较高的 pH 值并不有利于平衡体系中更多的 $H_2S_{(aq)}$组分，从而阻止 $H_2S_{(g)}$的形成[38, 40, 64]。高含量的 DO 限制了 SRB 的活性，从而减少了硫酸盐向硫化物的转化，并且增加了 $H_2S_{(aq)}$的氧化，从而减少了下水管道的 $H_2S_{(g)}$的含量[39]。高含量的 BOD 会促使细菌可利用的营养物质被消耗，从而加快硫化物的生成[65]。

2.2.2　水况条件　　水况条件主要考虑污水管道环境中非水体自身的外界控制条件，包括 H_2S 浓度、相对湿度(RH)、温度、流速(湍流度)、通风条件 5 个因素。当 H_2S 遇上混凝土表面的凝聚水膜，则会被 SOB 经过新陈代谢转化成生物硫酸。同时随着 H_2S 浓度越高，H_2S 气体被混凝土表面吸收越快，见图 9[66]。由图 9 可知 H_2S 的浓度对混凝土腐蚀的快慢会产生影响。较高的相对湿度会促使污水管壁上的水汽在水线以上凝结，从而形成生物膜，提高了生物硫酸的生成速率[56, 65]。不同湿度条件随时间变化对 H_2S 浓度也会造成影响，见图 10[67]。由图 10 可得出 100%相对湿度条件下 H_2S 浓度变化最大，说明提高相对湿度可以增加 H_2S 的吸收率。温度因素分为水温和大气温度，高水温会增加黏液层的微生

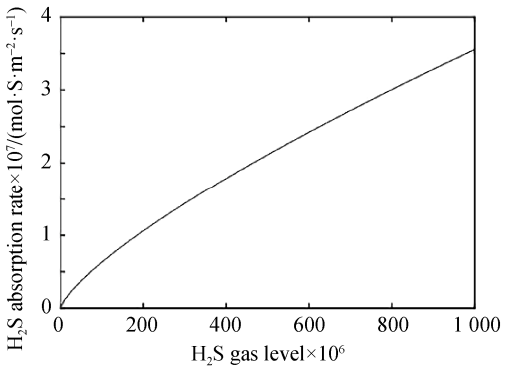


图 9　不同 H_2S 气体含量对 H_2S 的吸收速率[66]

Fig. 9　H_2S absorption rate at different H_2S gas contents[66]

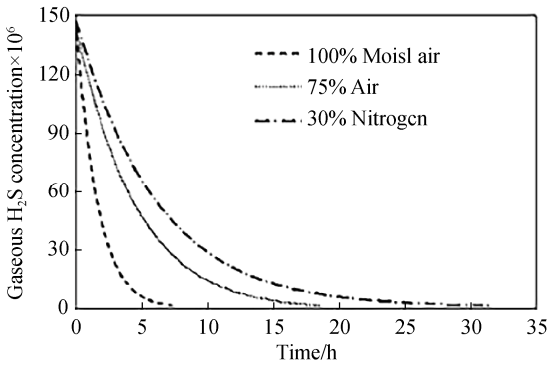


图 10　H_2S 浓度随时间变化在不同湿度条件下变化[67]

Fig. 10　H_2S concentration changes with time and changes under different humidity conditions[67]

物活性，促进了 $H_2S_{(aq)}$的形成并向气相释放。高湍流度增加了 H_2S 释放到气相的液-气表面积，而且促进再通气，这将导致 SOB 的增长和化学氧化，不仅提高了 H_2SO_4 的生成速率，而且还会影响黏液层的厚度，这可能会损害硫化物的生成和积聚[39, 65]。充分的通风一方面能促使 $H_2S_{(aq)}$释放到气相，另一方面限制 $H_2S_{(g)}$的浓度，导致腐蚀速率的降低[10, 39]。

3 MICC 试验方法

现如今虽然针对混凝土微生物腐蚀进行了深入研究，但是没有统一标准的方法用以评估混凝土、胶凝材料或任何旨在预防、延缓混凝土微生物腐蚀的产品的性能。由于缺乏统一标准化的方法，研究人员使用了各种测试装置和方法[33, 39]。现研究用于模拟混凝土微生物腐蚀的实验室试验方法大致可分为以下 3 种：1) 酸浸试验、2) 生物室试验和 3) 台式生物浸酸试验。

3.1 酸浸试验

传统的化学酸浸试验是一种用于模拟混凝土微生物腐蚀第 3 阶段的方法，由于方便实用，被广大研究者和指定机构使用[68–70]。但是化学酸浸试验并不能真实地反映混凝土的微生物腐蚀，因为它们不涉及任何微生物作用的过程[33, 71]。因此，抗菌剂的性能无法得到评估，特别是在 SOB 附着和初始生物硫酸腐蚀阶段。而且化学酸浸试验模拟混凝土微生物腐蚀中生物硫酸严重腐蚀阶段的能力同样存在争议点，主要是由于化学酸和生物酸的攻击电位不同[33]。

3.2 生物室试验

生物室试验比起传统酸浸试验具有更真实的条件。例如，可以通过控制各种参数(如温度、相对湿度、H_2S 浓度、pH 值、细菌接种等)用以模拟混凝土微生物腐蚀的全部 3 个阶段。试验中，通常会使用 H_2S 气体作为细菌的主要营养物质，因此真实的现场条件可以得到模拟。然而，想要控制好这些条件并非易事[39]。尽管许多研究人员成功构建并使用生物箱来模拟混凝土微生物腐蚀[15, 72]，但这些设置的结果显现出了广泛的可变性。另外，由于 H_2S 气体具有毒性[71]，因而这些测试在大多数实验室中不易采用。

3.3 台式生物浸酸试验

在台式生物浸没试验[50, 71, 73]中，酸化是通过 SOB 作用实现的，SOB 可以将单质硫转化为硫酸，胶结样品是浸没在生物酸化的介质中，这个酸化是通过细菌的作用实现的，因此生物浸没试验也比酸浸试验更实际。另外，SOB 主要是采用硫代硫酸盐或单质硫作为营养来源，由于不使用具有毒性的硫化氢气体作为营养源，因此该测试比生物室试验更安全、易于操作。正是由于这些测试所具有的好处，它们很大可能被标准化，尤其是可用于评估混凝土微生物腐蚀中 SOB 与初始生物硫酸腐蚀的附着阶段过程。

4 MICC 评价指标

4.1 腐蚀深度及速率

通常采用单位时间内的腐蚀深度以表示材料的腐蚀速率，常用的单位为 mm/a，腐蚀速率指标对于表征混凝土的腐蚀严重程度具有重要意义。

高向玲等[74]总结了与时间相关联的腐蚀深度模型，可以将混凝土腐蚀实时化，如式(5)所示。

$$d=k_c\sqrt{ct} \tag{5}$$

式中：d 代表腐蚀深度，m；k_c 代表混凝土材料系数；c 代表酸浓度，mol/L，$c=10^{-pH}$，其中 pH 为酸的 pH 值；t 为侵蚀时间，s。

Pomeroy[75]建立了下水管道内各因素考虑较为全面的平均腐蚀速率模型，通过该模型可以计算出混凝土的平均腐蚀速率，如式(6)所示。

$$c=11.5\cdot k\cdot(1/A)\cdot\Phi_{sw} \tag{6}$$

式中：c 代表混凝土的平均腐蚀速率，mm/a；k 代表硫酸与水泥材料反应程度相关性系数，通常介于 0.3～1.0 之间；A 代表混凝土材料碱度，g/g；Φ_{sw} 代表传递到管壁的硫化氢值，g/(m^2·h)。

混凝土的碱度 A 和传递到管壁的硫化氢值 Φ_{sw} 可分别通过式(7)和式(8)计算。

$$A=100/56\cdot(c\cdot w(CaO)_1+a\cdot w(CaO)_2)/d \tag{7}$$

$$\Phi_{sw}=0.7\cdot(s\cdot u)^{3/8}\cdot[DS]\cdot j\cdot(b/p') \tag{8}$$

式中：c 代表水泥的含量，kg/m^3；$w(CaO)_1$ 代表水泥中可溶性 CaO 的含量，kg/kg；a 代表骨料含量，kg/m^3；$w(CaO)_2$ 代表骨料中可溶性 CaO 的含量，kg/kg；ρ 代表混凝土的密度，kg/m^3；100/56 代表碳酸钙和氧化钙的摩尔质量之比；s 代表管线坡度，m/m；u 代表管流速度，m/s；j 代表与 pH 相关的硫化氢系数；b/p'为水流表面宽度与外露周长之比。

Joseph 等[76]通过混凝土的碱度和吸水率用以预测腐蚀速率，如式(9)所示。

$$d=c_1/A+c_2\cdot w \tag{9}$$

式中：d 代表腐蚀深度，mm；A 代表碱度，g/g；w 代表吸水率，%；c_1 和 c_2 为模型系数，通常取 c_1=2，c_2= – 0.04。

Wells 等[77]建立了混凝土管道受微生物腐蚀速率的模型，该模型考虑了污水温度、H_2S 浓度和相对湿度因素，如式(10)所示。

$$C=A\cdot[H_2S]^{0.5}\cdot 0.160\ 2H-0.135\ 5/1-0.977\ 0H\cdot e^{-45\ 000/RT} \quad (10)$$

式中：C 代表平均腐蚀速率，mm/a；A 为比例系数，$mm\cdot 10^3/a$，通过数据拟合得出；$[H_2S]$为管道中硫化氢的浓度，10^{-6}；H 为管壁的相对湿度；R 为通用气体的常数，通常取 8.314 J/(mol·K)；T 为管道内的温度，K。

4.2　矿物成分及其他指标

矿物成分的变化反映着混凝土遭受微生物腐蚀的严重程度，通常采用的分析方法有 X 射线荧光(XRF)、X 射线衍射(XRD)、Fourier 红外光谱(FTIR)、热分析(TG/DTA)和扫描电子显微镜-能谱仪(SEM–EDS)等，用以分析混凝土试样腐蚀前后的矿物组成(如 $3CaO\cdot SiO_2$、$2CaO\cdot SiO_2$、$3CaO\cdot Al_2O_3$ 等)、水化产物(石膏、钙矾石、$Ca(OH)_2$、C–S–H 等)以及微观结构的演变规律[78]。

另外，腐蚀前后混凝土的界面粗糙度、界面粘合力、孔隙结构、抗压强度变化率、质量变化率、形貌变化、断面 pH 值、腐蚀介质(浓度、pH 值)变化、微生物(种类，生长状况、分布)变化和混凝土气液交界面处附着生物膜的演变及膜内成分(多糖、蛋白质等)变化等都间接性的影响着微生物对混凝土的腐蚀[79–80]。

5　MICC 防护措施

综合微生物腐蚀机理和影响因素，混凝土的微生物腐蚀防护措施可以考虑通过以下 3 种方法实现：混凝土改性[20, 81–83]、涂层保护[84–85]和生物灭杀[86–88]。混凝土改性的目的是提高混凝土的耐酸性能、抗渗性能和抗裂性能。然而，简单的改性并不能显著降低混凝土的腐蚀，起到的保护作用有限。

基于微生物腐蚀机理的杀菌剂的应用是一项主动措施[89]。通过防止微生物在污水中的繁殖和代谢，从而抑制或减少生物酸的形成，是控制微生物对混凝土腐蚀的非常有效的方法。目前国外专利报道的适用于混凝土的杀菌剂有卤代化合物、季铵化合物、杂环胺、碘丙炔化合物、(铜、锌、铅、镍)金属氧化物、(铜、锌、铅、锰)酞菁、钨粉或钨化合物、银、有机锡等。酞菁铜是一种良好的抗菌防腐混凝土的杀菌剂，它不仅能提高新拌混凝土的和易性，而且能提高混凝土的强度。Kong 等[25]研究了杀菌剂种类和含量对混凝土性能的影响，其中未加杀菌剂的对照混凝土为 BC。其余 5 种分别与溴化钠、钨酸钠、氧化锌、酞菁铜和十二烷基二甲基苄基氯化铵混合的混凝土分别为 SBC、STC、ZOC、CPC 和 DDC。在 7、28、90、120 d 的污水浸泡后，分别测试不使用杀菌剂和使用杀菌剂的混凝土试样中钙离子(Ca^{2+})的浸出浓度，如图 11 所示。依据图 11 可以看出，所有使用杀菌剂的混凝土试件中 Ca^{2+} 的浸出浓度与没有杀菌剂的对照混凝土试样相比都较低，特别是加入溴化钠、氧化锌和铜酞菁后，混凝土中 Ca^{2+}的浸出浓度明显降低，说明杀菌剂在一定程度上可以防止混凝土结构的劣化。通过比较分析，酞菁铜是一种良好的抗菌防腐混凝土的杀菌剂，它不仅能提高新拌混凝土的和易性，而且能提高混凝土的强度，对引起混凝土腐蚀的主要微生物的灭菌率很高，在污水中浸泡 120 d 后，铜酞菁在混凝土中的保留率仍然高达 99.69%。

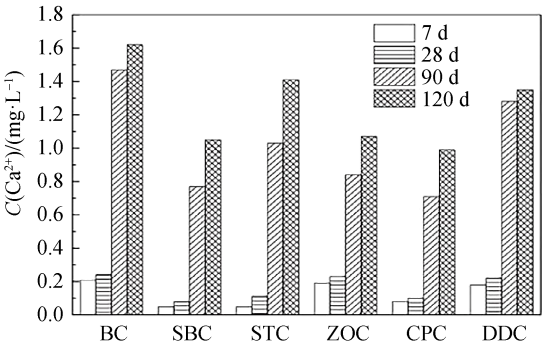


图 11　污水中混凝土中钙离子的浓度[25]

Fig. 11　Concentration of calcium ion leached from concrete in sewage[25]

但是对于市面上众多杀菌剂来说对混凝土机体以及环境多少会产生一些不利影响，而且缺乏长期防护的效果。

事实上，对混凝土使用表面涂层是目前工程项目中应用最广泛的混凝土防护措施。混凝土防护涂层有 3 种类型：惰性、中性和杀菌，后两种可统称为功能涂层。在 3 种类型的混凝土保护涂层中，中性涂料的保护层混凝土表面的碱性材料,可以用来中和生物硫酸[90–91]，而杀菌涂料是以无机或有机胶结材料为载体功能组分[92–93]。至于惰性涂层，它可以作为一个屏障，隔离混凝土和腐蚀性酸性介质之间的接触，耐酸的有机树脂是最常用的，例如，环氧树脂、聚酯树脂、脲醛树脂、丙烯酸树脂、聚氯乙烯、沥青[94–96]。

Muynck 等[84]和 Berndt[85]均采用加速微生物试验，通过对涂层混凝土宏观性能的测试，发现环氧涂层具有最佳的保护效果。Hewayde 等[97]使用硫酸盐还原菌(SRB)作为培养基(该细菌是从厌氧实验室反应器中分离出来的)，使用脱硫弧菌肉汤作为培养基，发现涂有氧化银或氧化亚铜的混凝土管道有效地降低了营养液中 SRB 的数量。此外，Hewayde 等[97]还研究了不同侵蚀介质对混凝土表面涂层的防护效果。然而，不同类型的涂料对强化污水的防护效果还没有得到系统的研究。Kong 等[23]研究了 3 种典型的水泥和混凝土防护涂料，分别为水泥基毛细结晶防水涂料(CCCWC)、水泥基杀菌涂料(CBC)和环氧煤焦油沥青涂料(ECTPC)，分别在污水中浸泡 1 个月、2 个月和 3 个月后，观察各水泥浆体试件的表面形貌，如图 12[23]所示。未进行涂料的试块(UCS)表面出现了一层白色、柔软的裂缝层，CCCWC (CCS)通过堵塞孔洞修复裂缝效果明显，可以提高混凝土的抗渗性和耐腐蚀性。CBC 具有一定的杀菌能力，能抑制生物酸的产生。ECTPC(ECS)可以作为一个屏障，将混凝土从腐蚀性的酸性介质中隔离出来。综合考虑，ECTPC 对微生物引起的混凝土劣化的防护效果最好，这主要是由于 ECTPC 的阻隔作用和抗菌作用，其次是 CBC 和 CCCWC。

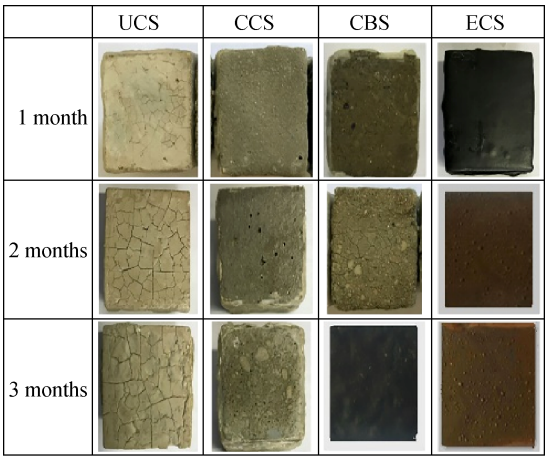


图 12 水泥浆体暴露于污水后的表面形貌[23]

Fig. 12 Surface morphologies of cement paste specimens after exposure to sewage[23]

与防护涂层相关的常见问题有:成本、分层、腐蚀、与基体材料的相容性、使用寿命短、毒性等[98–99]。此外，涂层容易产生酸和细菌的渗透，导致基材被腐蚀并被破坏粘结。在某些情况下，涂层材料损害了混凝土的透气性，可能会导致起泡和涂层失效[100]。

6 结束语与展望

1) 混凝土的微生物腐蚀现象是一个涉及到生物学、材料学、环境学等复杂性的学科问题，需要各类学科理论知识的深入交叉分析和应用。虽然混凝土的微生物腐蚀机理国内外进行了大量的探究，但是考虑到其涉及学科众多，复杂性很高，现有的针对性研究还不是很全面。本课题组经研究发现硫氧化细菌不仅可以将 H_2S 气体还原为生物硫酸，而且可以将硫化合物(如单质硫、亚硫酸盐、硫代硫酸盐等)转化为 SO_4^{2-}。然而，氧气受限，实验室试验中最终不一定生成生物硫酸，而是有可能代谢转化成硫酸盐进而对混凝土造成盐腐蚀。尽管本课题组已初步进行了生物硫酸盐相关研究，但有关生物硫酸盐的腐蚀和防护仍需进一步深入系统研究。由此可见，混凝土的微生物腐蚀机理仍需加以完善。

2) 针对混凝土的微生物腐蚀研究的现场试验和实验室研究，发现现场和实验室研究得到的腐蚀速率通常相差很大，这很大可能是受到了不同的测试条件和评估方法的统一性造成的影响。此外，在现有知识基础下，现场观察到的腐蚀行为和实验室研究中得到的腐蚀行为之间建立定量关系是很困难的。因此，如何建立两者之间的定量关系，缩小试验结果的差距这将是未来的一个研究方向。

3) 只要混凝土表面条件利于微生物的生长，生物硫酸以及硫酸盐就会随之产生，紧接着水泥基材料就会被腐蚀劣化。因此，如何抑制混凝土与微生物的相互作用是今后研究的重点。

4) 针对现有混凝土的微生物腐蚀防护措施，一方面还需要确定和开发更有效的防护涂层，并在下水道施工过程中使用合理的杀菌剂，以抑制污水外露部分的 SOB 定殖。另一方面对于未来所应用的涂层、杀菌剂对于周围环境的安全性和抵抗、缓解腐蚀能力的持久性应有明确的规范要求，这将是未来研究发展的重点。

5) 现今大多数研究多集中于城市的下水道系统，主要是对于污水环境下混凝土的微生物腐蚀的研究。然而，不同的水质特性如海水环境，由于近些年国家重大工程在海洋环境中广泛涉及，并且环境不同所造成的腐蚀机理也随之有所差异，因此海洋环境工程同样存在潜在的破坏风险，应引起相关研究人员的关注。

参考文献：

[1] JIANG G, ZHOU M, CHIU T H, et al. Wastewater-enhanced microbial corrosion of concrete sewers[J]. Environ Technol, 2016, 50(15): 8084–8092.

[2] PARKER, IMMUNOLOGY C J, BIOLOGY C. The corrosion of concrete[J]. Immunol Cell Biol, 1945, 23(2): 91–98.

[3] VOLLERTSEN J, NIELSEN A H, JENSEN H S, et al. Corrosion of concrete sewers-The kinetics of hydrogen sulfide oxidation[J]. Sci Total Environ, 2008, 394(1): 162–170.

[4] WAHSHAT T M. Sulfur mortar and polymer modified sulfur mortar lining for concrete sewer pipe[D]. Ames: Lowa State University, 2001.

[5] 林魁. 生物硫酸对SAC海砂混凝土劣化及氯离子固化影响[D]. 福州: 福州大学, 2016.
LIN Kui. Effect of biological sulfuric acid on deterioration and chloride ion curing of sac sea sand concrete(in Chinese, dissertation). Fuzhou: Fuzhou University, 2016.

[6] MONTENY J, BELIE N D, VINCKE E, et al. Chemical and microbiological tests to simulate sulfuric acid corrosion of polymer–modified concrete[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(9): 1359–1365.

[7] MONTENY J, VINCKE E, BEELDENS A, et al. Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(4): 623–634.

[8] ALEXANDER M G, FOURIE C J M, STRUCTURES. Performance of sewer pipe concrete mixtures with portland and calcium aluminate cements subject to mineral and biogenic acid attack[J]. Mater Struct, 2011, 44(1): 313–330.

[9] DIERCKS M, SAND W, BOCK E J C, et al. Microbial corrosion of concrete[J]. CMLS, 1991, 47(6): 514–516.

[10] GRENGG C, MITTERMAYR F, BALDERMANN A, et al. Microbiologically induced concrete corrosion: A case study from a combined sewer network[J]. Cem Concr Res, 2015, 77: 16–25.

[11] ISLANDER R L, DEVINNY J S, MANSFELD F, et al. Microbialecology of crown corrosion in sewers[J]. J Environ Eng, 1991, 117(6): 751–770.

[12] LI X, KAPPLER U, JIANG G M, et al. The ecology of acidophilic micro organisms in the corroding concrete sewer environment[J]. Front Microbiol, 2017(8): 683.

[13] 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): 0116400.

[14] MORI T, KOGA M, HIKOSAKA Y, et al. Microbial corrosion of concrete sewer pipes, H_2S production from sediments and determination of corrosion rate[J]. Water Sci Technol, 1991, 23(7/9): 1275–1282.

[15] MORI T, NONAKA T, TAZAKI K, et al. Interactions of nutrients, moisture and pH on microbial corrosion of concrete sewer pipes[J]. Water Res, 1992, 26(1): 29–37.

[16] OKABE S, ODAGIRI M, ITO T, et al. Succession of sulfur–oxidizing bacteria in the microbial community on corroding concrete in sewer systems[J]. Appl Environ Microbiol, 2007, 73(3): 971–980.

[17] PADIVAL N A, WEISS J S, ARNOLD R G. Control of thiobacillus by means of microbial competition – implications for corrosion of concrete sewers[J]. Water Environ Res, 1995, 67(2): 201–205.

[18] PARKER C D. Mechanics of corrosion of concrete sewers by hydrogen sulfide[J]. Sewage Industr Wastes, 1951, 23(12): 1477–1485.

[19] SAND W, BOCK E J E T L. Concrete corrosion in the Hamburg sewer system[J]. Eviron Technol Lett, 1984, 5(12): 517–528.

[20] SARICIMEN H, SHAMEEM M, BARRY M S, et al. Durability of proprietary cementitious materials for use in wastewater transport systems[J]. Cem Concr Compos, 2003, 25(4/5): 421–427.

[21] DAN W, DAN P, DANFORD M, et al. The effect of microstructure on microbiologically influenced corrosion[J]. JOM, 1993, 45(9): 22–30.

[22] KULMAN F E J C H T. Microbiological corrosion of buried steel pipe[J]. Corros Houston Tx, 1953, 9(1): 11–18.

[23] KONG L, FANG J, ZHOU X, et al. Assessment of coatings for protection of cement paste against microbial induced deterioration through image analysis[J]. Constr Build Mater, 2018, 191: 342–353.

[24] KONG L, LIU C, CAO M, et al. Mechanism study of the role of biofilm played in sewage corrosion of mortar[J]. Constr Build Mater, 2018, 164: 44–56.

[25] LIJUAN, KONG, BEI, et al. Study on the applicability of bactericides to prevent concrete microbial corrosion[J]. Constr Build Mater, 2017 149: 1–8.

[26] 韩静云, 戴超, 郜志海, 等. 混凝土的微生物腐蚀[J]. 材料导报, 2002(10): 45–47.
HAN Jingyun, DAI Chao, GAO Zhihai, et al. Mater Rev(in Chinese), 2002(10): 45–47.

[27] 乐建新, 高培伟. 混凝土中微生物的侵蚀机理及其控制的研究[J]. 山东建材, 2007, 28(5): 61–63.
LE Jianxin, GAO Peiwei. Shandong Build Mater(in Chinese), 2007, 28(5): 61–63.

[28] 乐建新, 闫亚楠, 李小燕, 等. 微生物对混凝土的侵蚀机理及其控制的研究[J] 江苏建材, 2006(3): 14–16, 26.
LE Jianxin, YAN Yanan, LI Xiaoyan, et al. Jiangsu Build Mater(in Chinese), 2006(3): 14–16, 26.

[29] 闻宝联. 城市污水环境下混凝土腐蚀及耐久性研究[D]. 天津: 天津大学, 2005.
WEN Baolian. Research on Concrete Corrosion and Durability in Urban Sewage Environment(in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2005.

[30] 闻宝联, 刘一然, 王新刚, 等. 城市污水环境下混凝土腐蚀研究[C]//中国商品混凝土可持续发展论坛暨第五届全国商品混凝土技术交流大会论文集, 昆明, 中国, 2008: 235–242.
WEN Baolian, LIU Yiran, WAND Xingang, et al. Research on concrete corrosion in urban sewage environment[C]//China Commercial Concrete Sustainable Development Forum and the 5th National Commercial Concrete Technology Exchange Conference Proceedings, Kunming, China, 2008: 235–242.

[31] 孔丽娟, 包昕， 曹梦凡. 生物膜对污水环境下混凝土腐蚀的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(2): 279–285.
KONG Lijuan, BAO Xin, CAO Mengfan. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(2): 279–285.

[32] 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 Xiaowei, ZHANG Xiong. J Build Mater(in Chinese), 2006, 9(1): 52–58.

[33] MONTEN Y, AN D, VINCK E, et al. Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(4): 623–634.

[34] O'CONNELL M, MCNALLY C, RICHARDSON M G J C, et al. Biochemical attack on concrete in wastewater applications: A state of the art review[J]. Cem Concr Compos, 2010, 32(7): 479–485.

[35] AYOUB G, AZAR N, FADEL M E, et al. Assessment of hydrogen sulphide corrosion of cementitious sewer pipes: a case study[J]. Urban Water J, 2004, 1(1): 39–53.

[36] BANERJEE, MAHAPATRA M, BANERJEE D J M I. Fungal exopolysaccharide: production, composition and applications[J]. Microbiol Insights, 2013(6): 1–16.

[37] HEWAYDE E, NEHDI M, ALLOUCHE E, et al. Effect of geopolymer cement on microstructure, compressive strength and sulphuric acid resistance of concrete[J]. Mag Concr Res, 2006, 58(5): 321–331.

[38] HOUSE M, WEISS W J. Review of microbially induced corrosion and comments on needs related to testing procedures[C]//International Conference on the Durability of Concrete Structures, West Lafayette, America, 2014: 94–103.

[39] HOUSE M W J D, GRADWORKS T. Using biological and physico-chemical test methods to assess the role of concrete mixture design in resistance to microbially induced corrosion[J]. Dissert Theses Gradworks, 2013, 52(4): 194.

[40] ZHANG L, SCHRYVER P D, GUSSEME B D, et al. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review[J]. Water Res, 2008, 42(1/2): 1–12.

[41] WELLS P A, MELCHERS R E, BOND P. Factors involved in the long term corrosion of concrete sewers[C]//Australasian Corrosion Association Inc, Coffs Harbour, Australia, 2009: 1–12.

[42] 杨振杰, 王玎, 吴志强, 等. 硫化氢与硫酸腐蚀油井水泥石的对比[J]. 钻井液与完井液, 2012, 29(6): 54–58,89–90.
YANG Zhenjie, WANG Ding, WU Zhiqiang, et al. D C Fluid(in Chinese), 2012, 29(6): 54–58,89–90.

[43] 严思明, 王杰, 卿大咏, 等. 硫化氢对固井水泥石腐蚀研究[J]. 油田化学, 2010, 27(04): 366–370, 394.
YAN Siming, WANG Jie, QING Dayong, et al. Oilfield Chem(in Chinese), 2010, 27(4): 366–370, 394.

[44] O'CONNELL M, MCNALLY C, RICHARDSON M G. Biochemical attack on concrete in wastewater applications: a state of the art review[J]. Cem Concr Compos, 2010, 32(7): 479–485.

[45] YUAN H. Degradation modeling of concrete submitted to biogenic acid attack[J]. Cem Concr Res, 2015, 70: 29–38.

[46] JIANG G, WIGHTMAN E, DONOSE B C, et al. The role of iron in sulfide induced corrosion of sewer concrete[J]. Water Res, 2014, 49: 166–174.

[47] MEHTA P K, MONTEIRO P J M. Concrete: microstructure, properties, and materials[M]. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 2013: 1–239.

[48] JOSEPH A P, KELLER J, BUSTAMANTE H, et al. Surface neutralization and H_2S oxidation at early stages of sewer corrosion: Influence of temperature, relative humidity and H2S concentration[J]. Water Res, 2012, 46(13): 4235–4245.

[49] ROBERTS D J, NICA D, ZUO G, et al. Quantifying microbially induced deterioration of concrete: initial studies[J]. Int Biodeterior Biodegrad, 2002, 49(4): 227–234.

[50] VINCKE E, VERSTICHEL S, MONTENY J, et al. A new test procedure for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete[J]. Biodegradation, 1999, 10(6): 421–428.

[51] BIELEFELDT A, GUTIERREZ–PADILLA M G D, OVTCHINNIKOV S, et al. Bacterial kinetics of sulfur oxidizing bacteria and their biodeterioration rates of concrete sewer pipe samples[J]. J Environ Eng, 2010, 136(7): 731–738.

[52] GRANDCLERC A, DANGLA P, GUEGUEN-MINERBE M, et al. Modelling of the sulfuric acid attack on different types of cementitious materials[J]. Cem Concr Res, 2018, 105: 126–133.

[53] PARKER C D. The corrosion of concrete[J]. Immunol Cell Biol, 1945, 23(2): 81–90.

[54] DOMINGO J W S, REVETTA R P, IKER B, et al. Molecular survey of concrete sewer biofilm microbial communities[J]. Biofouling, 2011, 27(9/10): 993–1001.

[55] KLEINJAN W E, KEIZER A D, JANSSEN A J H J C. Biologically produced sulfur[J]. Topics Curr Chem, 2004, 35(15): 44–57.

[56] ISLANDER R L, DEVINNY J S, MANSFELD F, et al. Microbial ecology of crown corrosion in sewers[J]. J Environ Eng, 1991, 117(6): 751–770.

[57] YONGSIRI C, VOLLERTSEN J, HVITVED-JACOBSEN T J J O E E. Effect of temperature on air-water transfer of hydrogen sulfide[J]. J Environ Eng, 2004, 130(1): 104–109.

[58] HERISSON J J P E. Biodétérioration des matériaux cimentaires dans les ouvrages d'assainissement : étude comparative du ciment d'aluminate de calcium et du ciment Portland[D]. Île-de-France: Paris East University, 2012.

[59] GU J D, FORD T E, BERKE N S, et al. Biodeterioration of concrete by the fungus Fusarium[J]. Int Biodeterior Biodegrad, 1998, 41(2): 101–109.

[60] XIE Y, LIN X, JI T, et al. Comparison of corrosion resistance mechanism between ordinary portland concrete and alkali-activated concrete subjected to biogenic sulfuric acid attack[J]. Constr Build Mater, 2019, 228: 117071.

[61] SCRIVENER K L, CAPMAS A. Calcium aluminate cements[J]. Leas Chem Cem Concr, 1998, 13: 713–782.

[62] KILISWA M W, SCRIVENE K L, ALEXANDER M G. The corrosion rate and microstructure of Portland cement and calcium aluminate cement-based concrete mixtures in outfall sewers: A comparative study[J]. Cem Concr Res, 2019, 124: 105818.

[63] EHRICH S, HELARD L, LETOURNEUX R, et al. Biogenic and chemical sulfuric acid corrosion of mortars[J]. J Mater Civ Eng, 1999, 11(4): 340–344.

[64] YANG W, VOLLERTSEN J, HVITVED-JACOBSEN T J W S, et al. Anoxic sulfide oxidation in wastewater of sewer networks[J]. Water Sci Technol, 2005, 52(3): 191–199.

[65] WU L, HU C, LIU W J S. The sustainability of concrete in sewer tunnel—a narrative review of acid corrosion in the city of edmonton, canada[J]. Sustainability, 2018, 10(2): 517.

[66] YUAN H, DANGLA P, CHATELLIER P, et al. Degradation modeling of concrete submitted to biogenic acid attack[J]. Cem Concr Res, 2015, 70: 29–38.

[67] SUN X, JIANG G, BOND P L, et al. A rapid, non-destructive methodology to monitor activity of sulfide-induced corrosion of concrete based on H_2S uptake rate[J]. Water Res, 2014, 59: 229–238.

[68] BELIE N D, 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]. Cem Concr Res, 2004, 34(12): 2223–2236.

[69] HEWAYDE E, NEHDI M L, ALLOUCHE E, et al. Using concrete admixtures for sulphuric acid resistance[J]. Constr Mater, 2007, 160: 25–35.

[70] SIAD H, LACHEMI M, SAHMARAN M, et al. Effect of glass powder on sulfuric acid resistance of cementitious materials[J]. Constr Build Mater, 2016, 113: 163–173.

[71] LAVIGNE M P, BERTRON A, AUER L, et al. An innovative approach to reproduce the biodeterioration of industrial cementitious products in a sewer environment. Part I: Test design[J]. Cem Concr Res. 2015, 73: 246–256.

[72] SAND W, BOCK E, PERFORMANCE D C W J M. Biotest system for rapid evaluation of concrete resistance to sulfur-oxidizing bacteria[J]. Mater Performance, 1987, 26(3): 14–17.

[73] SOLEIMANI S, ISGOR O B, ORMECI B J J O M I C E. Effectiveness of e. coli biofilm on mortar to inhibit biodegradation by biogenic acidification[J]. J Mater Civil Eng, 2016, 28(4): 04015167.1–04015167.9.

[74] 高向玲, 王丽娜, 刘威. 混凝土排水管道内部腐蚀研究[J]. 结构工程师, 2020, 36(02): 71–79.
GAO Xiangling, WANG Lina, LIU Wei. Struct Eng(in Chinese), 2020, 36 (02): 71–79.

[75] POMEROY R D. The problem of hydrogen sulphide in sewers[R]. London: Clay Pipe Development Association. Limited, 1990.

[76] JOSEPH A P, KELLER J, Bustamante H, et al. Surface neutralization and H_2S oxidation at early stages of sewer corrosion: Influence of temperature, relative humidity and H_2S concentration[J]. Water Res, 2012, 46(13): 4235–4245.

[77] WELLS T, MELCHERS R E. Modelling concrete deterioration in sewers using theory andfield observations[J]. Cem Concr Res, 2015, 77: 82–96.

[78] ESTOKOVA A, HARBULAKOVA V O, LUPTAKOVA A, et al. Study of the deterioration of concrete influenced by biogenic sulphate attack[J]. Procedia Eng, 2012, 42: 1731–1738.

[79] BELIE N D, 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]. Cem Concr Res, 2004, 34(12): 2223–2236.

[80] BERNDT M L. Evaluation of coatings, mortars and mix design for protection of concrete against sulphur oxidising bacteria[J]. Constr Build Mater, 2011, 25(10): 3893–3902.

[81] HONG H E, SHAN L U J J O B M. Study on the resistance of fly ash concrete to corrosion by city sewage[J]. J Build Mater, 1999, 2(4): 314–318.

[82] BEELDENS A, MONTENY J, VINCKE E, et al. Resistance to biogenic sulphuric acid corrosion of polymer-modified mortars[J]. Cem Concr Compos, 2001, 23(1): 47–56.

[83] FIERTAK M, STANASZEK-TOMAL E B J P E. Biological corrosion of polymer-modified cement bound materials exposed to activated sludge in sewage treatment plants[J]. Procedia Eng, 2013, 65:335–340.

[84] MUYNCK W D, BELIE N D, VERSTRAETE W J C, et al. Effectiveness of admixtures, surface treatments and antimicrobial compounds against biogenic sulfuric acid corrosion of concrete[J]. Cem Concr Compos, 2009, 31(3): 163–170.

[85] BERNDT M L J C, MATERIALS B. Evaluation of coatings, mortars and mix design for protection of concrete against sulphur oxidising bacteria[J]. Constr Build Mater, 2011, 25(10): 3893–3902.

[86] MAEDA T, NEGISHI A, UCHIDA H, et al. Thiobacillus thiooxidansgrowth inhibitor, cement composition,and cement structure[P]. EP Patent, 0956770. 1998–07–14.

[87] YAMANAKA T, ASO I, TOGASHI S, et al. Corrosion by bacteria of concrete in sewerage systems and inhibitory effects of formates on their growth[J]. Water Res, 2002, 36(10): 2636–2642.

[88] HAILE T, NAKHLA G, ALLOUCHE E, et al. Evaluation of the bactericidal characteristics of nano-copper oxide or functionalized zeolite coating for bio-corrosion control in concrete sewer pipes[J]. Corros Sci, 2010, 52(1): 45–53.

[89] ZHANG X W, ZHANG X J M P. Present and prospect of microbial corrosion prevention of concrete[J]. Mater Protect, 2005(11): 52.

[90] AMIN, KASHI, ALI, et al. Effect of cement based coatings on durability enhancement of GFRP-wrapped columns in marine environments[J]. Constr Build Mater, 2017, 137: 307–316.

[91] WU Y, KRISHNAN P, YU L E, et al. Using lightweight cement composite and photocatalytic coating to reduce cooling energy consumption of buildings[J]. Constr Build Mater, 2017, 145: 555–564.

[92] XIAO G, ZHANG X, ZHAO Y, et al. The behavior of active bactericidal and antifungal coating under visible light irradiation[J]. Appl Surf Sci, 2014, 292: 756–763.

[93] WANG R, NEOH K G, KANG E T J J O C, et al. Integration of antifouling and bactericidal moieties for optimizing the efficacy of antibacterial coatings[J]. J Colloid Interface Sci, 2015, 438: 138–148.

[94] HUSAIN A, AL-SHAMAH O, ABDULJALEEL A J D. Investigation of marine environmental related deterioration of coal tar epoxy paint on tubular steel pilings[J]. Desalination, 2004, 166: 295–304.

[95] VALENTINI C, FIORA J, YBARRA G J P I O C. A comparison between electrochemical noise and electrochemical impedance measurements performed on a coal tar epoxy coated steel in 3% NaCl[J]. Prog Org Coat, 2012, 73(2/3): 173–177.

[96] NGUYEN M D, BANG J W, BIN A S, et al. Novel polymer-derived ceramic environmental barrier coating system for carbon steel in oxidizing environments[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(5): 2001–2010.

[97] HEWAYDE E H, NAKHLA G F, ALLOUCHE E N, et al. Beneficial impact of coatings on biological generation of sulfide in concrete sewer pipes[J]. Struct Infrastr Eng, 2007, 3(3): 267–77.

[98] EDGE M, ALLEN N S, TURNER D, et al. The enhanced performance of biocidal additives in paints and coatings[J]. Prog Org Coat, 2001, 43(1): 10–17.

[99] WHITEKETTLEW K, TAFEL G J, ZHAO Q, et al. Method for controlling microbial biofilm in aqueous systems [P]. US Patent, 0052656. 2011–03–03.

[100] SOEBBING J B, SKABO R R, MICHEL H E, et al. Rehabilitating water and wastewater treatment plants [J]. J PCL, 1996, 13(5): 54–64.