

文章编号:1007-9629(2021)05-0937-10

硫氧化细菌的生长特性及其对砂浆性能的影响

荣 辉^{1,2,3}, 於成龙¹, 马国伟³, 王海良⁴, 张津瑞⁵

(1.天津城建大学 材料科学与工程学院,天津 300384;2.天津城建大学 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 土木与交通工程学院,天津 300401;4.天津城建大学 土木工程学院,天津 300384;5.天津大学 水利工程仿真与安全国家重点实验室,天津 300072)

摘要:研究了硫氧化细菌的生长特性以及腐蚀后砂浆试样的力学性能和微观结构.结果表明:硫氧化细菌适宜生长在30℃,pH值6~7,且硫代硫酸钠质量浓度为10 g/L的环境中,其代谢产物为 SO_4^{2-} ;砂浆表面的粗糙度与 SO_4^{2-} 腐蚀程度有关,试验组完全浸没区的粗糙度变化值高于气-液交界面处的粗糙度,形成的生物被膜对砂浆起到了一定的保护作用,对照组气-液交界面处的粗糙度变化值明显低于试验组,说明硫氧化细菌促进了 SO_4^{2-} 的渗透;120 d时试验组和对照组试样中均检测到了大量板状石膏的存在,且试验组试样中石膏的生成量高于对照组,在75 d后试验组由于大量石膏的膨胀力作用使得砂浆性能最终劣化,硫氧化细菌在一定程度上对砂浆起到了加快腐蚀的作用.

关键词:硫氧化细菌;砂浆;生长特性;微观结构;力学性能

中图分类号:TU528.1

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.05.006

Growth Characteristics of Sulfur Oxidizing Bacteria and Its Influence on Mortar Properties

RONG Hui^{1,2,3}, YU Chenglong¹, MA Guowei³, WANG Hailiang⁴, ZHANG Jinrui⁵

(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. School of Civil Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China;5. State Key Laboratory of Hydraulic Engineering Simulation and Safety, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The growth characteristics of sulfur oxidizing bacteria and the mechanical properties and microstructure of mortar specimens after corrosion were studied. The results show that: the sulfur oxidation bacteria are suitable for growth at 30℃, pH value of 6~7, and 10 g/L the dosage of sodium thiosulfate, and its metabolite is SO_4^{2-} . The roughness of the mortar surface is related to the degree of SO_4^{2-} corrosion, and the roughness change value of the completely immersion area in the test group is higher than that at the gas-liquid interface, and the formed biofilm plays a certain protective effect on the mortar. The roughness change value at the gas-liquid interface of the control group is significantly lower than that of the test group, and the sulfur oxidizing bacteria promote the penetration of SO_4^{2-} . A large amount of slab gypsum is detected in both the test and control group specimens at 120 d. The content of gypsum generated in the specimens of the test group is higher than that of the control group. And the mortar performances of the test group eventually deteriorate after 75 d due to the swelling

收稿日期:2020-07-23; 修订日期:2020-09-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51978439,52078321);天津市交通运输科技发展计划项目资助(2018-38);中国博士后科学基金资助项目(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,河北衡水人,天津城建大学副教授,硕士生导师,博士. E-mail: hrong@tcu.edu.cn

通讯作者:马国伟(1968—),男,陕西绥德人,河北工业大学教授,博士生导师,博士. E-mail: guowei.ma@hebut.edu.cn

force of a large amount of gypsum, and the sulfur oxidizing bacteria play a role in accelerating the corrosion of the mortar to a certain extent.

Key words: sulfur oxidizing bacteria; mortar; growth characteristic; microstructure; mechanical property

基础设施中微生物腐蚀问题逐渐引发了人们的关注,尤其在污水处理系统、海洋工程等微生物富集区域中较为严重^[1-2].1900年,Olmstead和Hamlin最早在洛杉矶发现了混凝土排污管道被腐蚀的状况,随后在开罗、墨尔本等地也发现了地下混凝土排污管道被腐蚀的情况^[3].最初人们认为腐蚀是由化学反应造成的,但是随后对污水的检测报告结果表明,污水中的酸性介质还不足以造成混凝土的损坏^[4].1945年,Parker^[5]做了有关污水管道系统内微生物腐蚀混凝土机制的研究报告,首次提出污水管道环境下混凝土的腐蚀破坏与微生物的新陈代谢有关.有研究表明^[6-7],微生物在混凝土孔隙穴居并高度繁殖,其新陈代谢产生的无机酸和有机酸会腐蚀水泥基材料表面并不断深入水泥基材料内部,与水泥水化产物氢氧化钙发生化学反应,从而腐蚀破坏混凝土.此外,微生物腐蚀对污水管道的破坏远远大于物理和化学腐蚀,是影响混凝土污水管道腐蚀的最重要原因^[8-9],同时在pH值相同的情况下,生物酸的腐蚀作用强于化学酸^[10-12].

当前,污水管道微生物腐蚀的初步理论为:混凝土微生物腐蚀过程中的主要菌种硫氧化细菌(SOB)通过代谢作用降低了混凝土表面的pH值,当具备足够的水分、营养物质和氧气时SOB可以在混凝土表面繁殖,进而对混凝土管道造成破坏^[13-14].为了探明硫氧化细菌生长特性,以便为后续混凝土的耐生物腐蚀设计提供试验参数,进而达到抑制硫氧化细菌生长、缓解混凝土遭受微生物腐蚀破坏的效果,本文选取硫氧化细菌^[14-15]作为单一腐蚀微生物,首先通过改变不同环境因素(包括温度、pH值、反应底物质量浓度)探究硫氧化细菌生长特性,确定其最佳的生长

环境,然后研究了不同腐蚀龄期下砂浆的形貌、粗糙度、质量变化率和抗压强度,同时结合X射线衍射仪(XRD)、热重分析仪(TG-DTG)和扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)来分析砂浆的水化产物以确定硫氧化细菌对砂浆性能的影响.

1 试验

1.1 试验材料

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;减水剂采用萘系高效减水剂;拌和水为实验室干净自来水.砂浆水灰比为0.33,配合比见表1.试样采用一次投料法,将骨料和水泥投入自动搅拌机内干拌30 s,然后加入水和减水剂搅拌3 min后出料,装入40 mm×40 mm×160 mm模具中,振动成型.试样成型后,用塑料薄膜覆盖,防止水分蒸发,24 h后拆模放置于(20±2)℃,相对湿度RH≥95%条件下养护.

表1 砂浆配合比

Table 1 Mix proportion of mortar

kg/m ³			
Cement	Sand	Water	Water reducer
798.00	1 198.00	260.00	7.98

硫氧化细菌的培养基成分如表2所示.根据前期对微生物培养方法的探究,将硫氧化细菌置于无菌环境下以2%体积分数(接种量)加入灭菌冷却后的培养基中,置于30℃,转速150 r/min的恒温振荡培养箱中培养4 d待用.腐蚀试验用的菌液每隔12 d更换1次.

表2 硫氧化细菌的培养基成分

Table 2 Culture medium composition of SOB

g/L							
K ₂ HPO ₄	KH ₂ PO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	MgSO ₄	MnSO ₄	CaCl ₂	FeCl ₃	Na ₂ S ₂ O ₃
4.00	4.00	0.10	0.10	0.02	0.10	0.02	10.00

1.2 试验方案

1.2.1 硫氧化细菌的生长特性试验

首先,将高温高压灭菌后的培养基按2%体积分数接种硫氧化细菌后置于不同温度(20、25、30、35℃)下震荡培养15 d,选择其适宜的最佳温度.然

后在最佳温度下改变初始pH值(4、5、6、7、8)震荡培养15 d,得到其适宜的最佳初始pH值.最后,在此基础上改变反应底物(硫代硫酸钠)质量浓度(5、10、15 g/L),震荡培养15 d,探究其最适宜的反应底物掺量.通过分析硫氧化细菌在不同温度、初始pH

值以及反应底物掺量下 OD_{590} 值(微生物在 590 nm 波长下的光密度,用以表征微生物浓度)、pH 值和 SO_4^{2-} 质量浓度 $\rho(SO_4^{2-})$ 的变化,来确定硫氧化细菌最佳的生长条件。

1.2.2 硫氧化细菌对砂浆性能的影响试验

试验设置对照组(DB)和试验组(SB),其中对照组采用灭菌后的培养基浸泡,试验组采用灭菌后加入硫氧化细菌的培养基浸泡。浸泡方式均为半浸,每组龄期设置 2 块试样,如图 1 所示。试验周期 120 d,测试龄期间隔设置为 15 d。

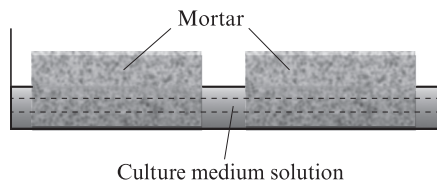


图 1 砂浆试样浸泡示意图

Fig. 1 Schematic diagram for immersion of mortar samples

1.3 测试方法

1.3.1 环境介质的测试

采用精密 pH 测试仪测试培养过程中溶液的 pH 值;菌液经离心机分离出杂质及大分子有机物后取上清液 5 mL,通过阴离子色谱仪分析溶液中的 SO_4^{2-} 质量浓度 $\rho(SO_4^{2-})$;取 5 mL 摇匀的菌液置于比色皿中,采用紫外分光光度计测试 OD_{590} 值。

1.3.2 砂浆形貌与性能测试

使用普通摄像机记录砂浆表面形貌在不同龄期的变化,然后采用超景深显微镜对砂浆试样不同标记处进行拍照并计算其粗糙度^[16],通过浸泡培养基前后的粗糙度变化值来表征硫氧化细菌对砂浆的腐蚀程度,如式(1)所示:

$$C = R_2 - R_1 \quad (1)$$

式中: C 为粗糙度变化值; R_1 、 R_2 分别为腐蚀前、后的粗糙度。

标准养护 28 d 的砂浆试样在浸泡前称重,记为 m_1 ,然后将浸泡至各龄期的试样取出称重,记为质量 m_2 ,按下式得到砂浆试样的质量变化率 R_m :

$$R_m = (m_2 - m_1) / m_2 \times 100\% \quad (2)$$

按照 GB/T17671—1999《水泥胶砂强度检测方法》进行抗压强度试验,并计算浸泡后试样的抗压强度变化率 R_f :

$$R_f = (f_2 - f_1) / f_1 \times 100\% \quad (3)$$

式中: f_1 为浸泡 15 d 时试样的抗压强度; f_2 为浸泡 30、45、60、75、90、105、120 d 时试样的抗压强度。

1.3.3 砂浆微观分析

采用 Rigaku ultima-V1 型 X 射线衍射仪(XRD)进行矿物组成分析,扫描步长为 0.02° ,扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$,扫描范围选取 $10^\circ \sim 60^\circ$ 。

采用 Q600 型同步热分析仪分析砂浆矿化产物含量,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。

取腐蚀部位的砂浆试样,置于 80°C 烘箱中干燥后研磨,然后采用 JEC-3000FC Auto Fine Coater 全自动离子溅射仪对样品喷金、镀膜,再选用扫描电子显微镜(SEM)拍摄腐蚀产物的微观形貌,结合能谱仪(EDS)来分析其元素组成。

2 结果与分析

2.1 硫氧化细菌生长特性

2.1.1 温度的影响

将高温高压灭菌后的培养基按 2% 体积分数接种硫氧化细菌后,分别在不同温度恒温震荡培养箱中培养 1 个生长周期(15 d)。每隔 1 d 测试溶液的 OD_{590} 值以及 pH 值,结果如图 2、3 所示。每隔 2 d 测试溶液的 $\rho(SO_4^{2-})$,结果如图 4 所示。

由图 2 可知:硫氧化细菌在 30°C 下的 OD_{590} 值均高于其他温度环境,这表明此时其生长情况最好,且 OD_{590} 值在 8 d 时达到最大值 0.668;当温度升高至 35°C 或降低至 20°C 、 25°C 时, OD_{590} 值均有不同程度的降低,原因是过高或过低的温度环境均会抑制硫氧化细菌的生长。

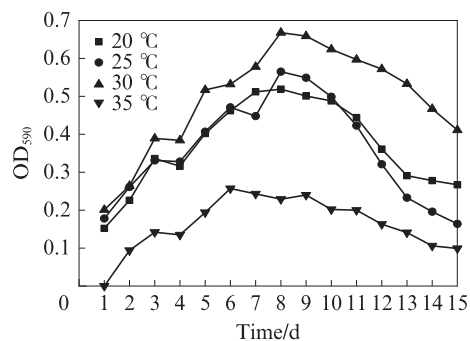


图 2 不同温度下硫氧化细菌溶液的 OD_{590} 值
Fig. 2 OD_{590} of sulfur oxidizing bacteria solution at different temperatures

从图 3 可以看出,硫氧化细菌在不同的温度下生长,对溶液 pH 值影响不大,溶液的 pH 值均由初始的 6.5 上升至 7.5 左右并保持稳定。这是由于硫氧化细菌的代谢产物为硫酸钠,其水溶液呈弱碱性。

从图 4 可以看出,不同温度下硫氧化细菌溶液的

$\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 随着龄期的增加而不断增加,原因是硫氧化细菌在生长过程中不断与底物发生代谢反应,将 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 转化为 SO_4^{2-} ;而 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下硫氧化细菌溶液的 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 明显高于其他温度条件,这是因为硫氧化细菌在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下繁殖能力最佳,活性最高,将底物转化成 SO_4^{2-} 的能力最强.

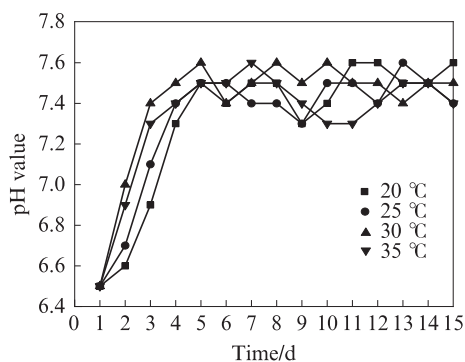


图3 不同温度下硫氧化细菌溶液的pH值

Fig. 3 pH value of sulfur oxidizing bacteria solution at different temperatures

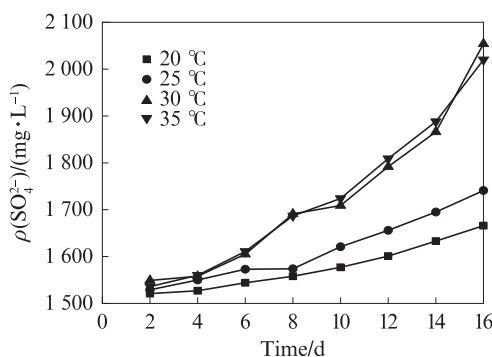


图4 不同温度下硫氧化细菌溶液的 SO_4^{2-} 质量浓度

Fig. 4 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ in sulfur oxidizing bacteria solution at different temperatures

2.1.2 pH值的影响

采用 1 mol/L 的稀盐酸和 2 mol/L 的氢氧化钠分别将培养基初始pH值调至4、5、6、7、8、9,经高温高压灭菌后按2%体积分数接种硫氧化细菌,然后放置在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温振荡培养箱中培养1个生长周期(15 d),每隔1 d测试溶液的 OD_{590} 值及pH值,结果如图5、6所示,每隔2 d测试溶液的 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$,结果如图7所示.

由图5可知:硫氧化细菌在初始pH值为6或7时生长情况最好, OD_{590} 的最大值在8 d时出现,均超过了0.6;当初始pH值为4、5、8、9时,硫氧化细菌溶液的 OD_{590} 值均较低, OD_{590} 的最大值均不超过0.5,说明硫氧化细菌更适宜在中性及偏弱酸性环境下生长;当初始pH值为9时,硫氧化细菌不生长.

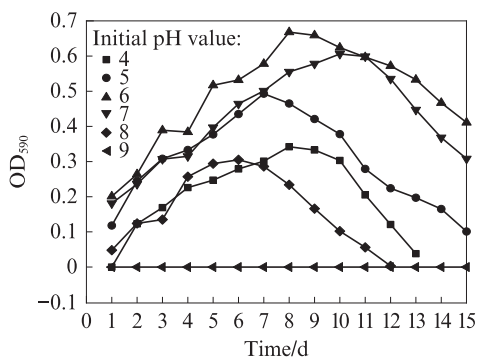


图5 不同初始pH值下硫氧化细菌溶液的 OD_{590} 值

Fig. 5 OD_{590} of sulfur oxidizing bacteria solution under different initial pH values

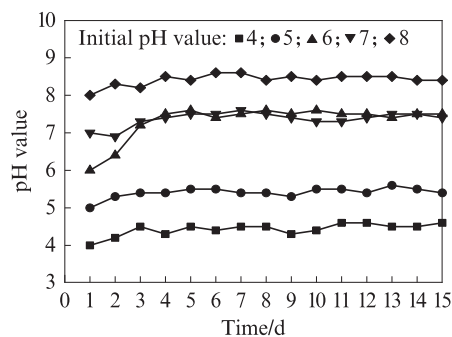


图6 不同初始pH值下溶液的pH值

Fig. 6 pH value of solution under different initial pH values

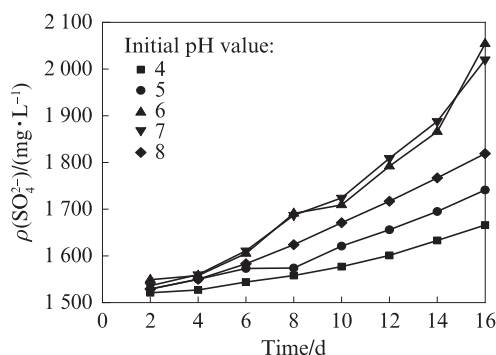


图7 不同初始pH值下溶液的 SO_4^{2-} 质量浓度

Fig. 7 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ in solutions under different initial pH values

由图6可知,当培养基初始pH值为4或5时,加入硫氧化细菌后溶液pH值没有明显变化,仍保持为酸性.原因是培养基中的反应底物为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在酸性环境下不稳定,会发生歧化反应^[17],如式(4)所示.



SO_2 微溶于水,因而溶液中的 SO_4^{2-} 较少,溶液的pH仍为酸性.当培养基初始pH值为6或7时,加入硫氧化细菌后溶液pH值升高至7.5左右;当培养基

初始pH值为8时,加入硫氧化细菌后溶液pH值仍保持在8左右.原因是 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在中性和碱性环境下发生氧化反应^[18],如式(5)所示.而 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的水解使后期溶液的pH值呈弱碱性.



从图7可以看出:当初始pH值为6时,溶液中最高 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 为2 054 mg/L,当初始pH值为7时,溶液中最高 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 为2 020 mg/L,两者相差不大;当初始pH值为8时,溶液中的 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 有所降低,最高 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 为1 819 mg/L,原因是硫氧化细菌在碱性环境下生长较差,因而代谢产生的 SO_4^{2-} 减少;当初始pH值为4、5时,溶液中的 SO_4^{2-} 质量浓度较低,这是由于酸性环境不利于硫氧化细菌生长.

2.1.3 底物质量浓度的影响

配制以硫代硫酸钠为反应底物,质量浓度 $\rho(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 分别为5、10、15 g/L的培养基,经高温高压灭菌后用1 mol/L的稀盐酸调节pH值为6.5,再按2%体积分数接种硫氧化细菌后放置在30℃恒温震荡培养箱中培养1个生长周期(15 d),每隔1 d测试溶液的 OD_{590} 值以及pH值,结果如图8、9所示.

由图8可知:硫氧化细菌生长的最佳 $\rho(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 为10 g/L, OD_{590} 值在8 d时达到最大值0.668;当 $\rho(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 增长为15 g/L时,虽然 OD_{590} 曲线大致趋势一致,但 OD_{590} 的最大值为0.555,说明并非反应底物质量浓度越高硫氧化细菌的生长越好;当 $\rho(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 减少为5 g/L时, OD_{590} 值明显降低,在7 d时达到最大值0.473,说明当反应底物的质量浓度较低时,也影响硫氧化细菌的正常生长.

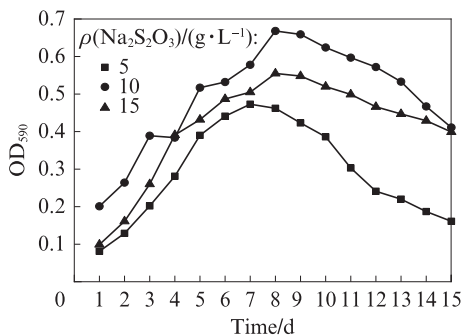


图8 不同反应底物掺量下硫氧化细菌溶液的 OD_{590} 值
Fig. 8 OD_{590} of sulfur oxidizing bacteria solution with different substrate contents

从图9可以看出,溶液的pH值与 $\rho(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 有关:当 $\rho(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 为5 g/L时,溶液的pH值在7.0~7.2之间;当 $\rho(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 为10 g/L时,溶液的pH值在

7.4~7.6之间;当 $\rho(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 为15 g/L时,溶液的pH值在7.6~7.9之间.这说明溶液中的 SO_4^{2-} 一部分来源于硫氧化细菌的代谢作用,另一部分来源于硫代硫酸钠的自然水解,当底物质量浓度更高时,其自然水解形成的 OH^- 贡献较多,使得溶液pH值升高.

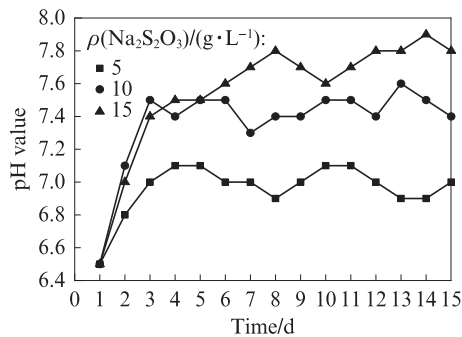



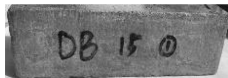



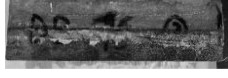

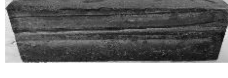


图9 不同反应底物掺量下溶液的pH值
Fig. 9 pH value of solution with different substrate contents

2.2 硫氧化细菌对砂浆宏观性能的影响

2.2.1 外观形貌

砂浆试样在不同龄期下浸泡,其外观变化如表3所示.由表3可见:(1)SB组试样在15~120 d整个浸泡期内浸泡部位全部呈黑色,这是由于硫氧化细菌为好氧菌,其在代谢过程中消耗了溶液中的氧气,因而砂浆中的FeS和MnS等微量物质在低氧情况下发生了显色反应^[19];SB组试样在浸泡75 d前外观相对完好,表面平整,而从75 d起浸泡部位出现颗粒状物质,随着浸泡龄期的延长,浸泡部位表面的颗粒状物质越来越多且逐渐变得粗糙,原因是腐蚀前期溶液

表3 砂浆试样的外观变化
Table 3 Appearance change of mortar samples

Corrosion time/d	SB	DB
15		
45		
75		
105		
120		

中的 SO_4^{2-} 与砂浆内部含钙化合物反应形成腐蚀产物——石膏,而腐蚀后期砂浆内部的含钙化合物反应完全,溶液中的 SO_4^{2-} 主要以硫酸盐晶体形式在砂浆表面析出;当浸泡时间达到105 d时,SB组试样开始出现水泥浆疏松,酥皮掉渣等情况,用手轻搓便能将边角处砂粒搓落;随着浸泡龄期的继续增加,砂浆表面破坏更加严重;(2) DB组试样在浸泡60 d内没有明显的外观变化,在75 d时浸泡部位局部出现显色反应,原因是外界耗氧微生物的进入,消耗了溶液中的部分氧气,而随着浸泡龄期的增加,显色反应没有发展至全部浸泡部位,说明杂菌的影响较弱,随着浸泡龄期的增长,DB组试样表面同样开始出现颗粒状产物且不断增多,但由于溶液中没有硫氧化细菌的代谢作用, SO_4^{2-} 渗透能力较SB组弱了许多,直至120 d仍未有水泥浆疏松,酥皮掉渣情况出现。

2.2.2 粗糙度变化

砂浆试样的表面粗糙度结果如表4所示。由表4可见:砂浆试样气-液交界面处及完全浸没处腐蚀后的粗糙度要高于腐蚀前,且随着龄期的增加,粗糙度变化值 C 的增长明显,但气-液交界面处的粗糙度增长幅度要小于完全浸没处;SB组在60 d前气-液交界面处的粗糙度变化值均不超过30,60 d后的粗糙度变化值均在30以上,在120 d时粗糙度变化值达到最大值42.6,而SB组完全浸没处的粗糙度变化值在45 d时就达到了31.3,且随着龄期的增加而不断增长,在120 d时粗糙度变化值达到了87.1,明显高于气-液交界面处。产生这种现象的原因与砂浆受到 SO_4^{2-} 腐蚀的程度有关,由于硫氧化细菌是好氧菌,在气-液交界面处更易于聚集形成一层生物被膜,随着腐蚀龄期的增加,该生物被膜致密性也在增大,阻碍了 SO_4^{2-} 的渗入,减缓了对砂浆的腐蚀,在一定程度上对砂浆起到了保护作用,同时也阻碍了砂浆内部腐蚀产物的析出,从而减缓了砂浆表面的粗糙化。而完全浸没处由于生物被膜附着较少且致密性还不高,对于硫氧化细菌代谢产物 SO_4^{2-} 的渗入及内部腐蚀产物的析出影响较小,因此粗糙度有了明显的提高。

DB组气-液交界面处的粗糙度变化幅度不大,也随着龄期的增加而增加,在120 d时粗糙度变化值达到17.2,但与同位置处的SB组相比,粗糙度变化值明显较低,砂浆内部析出的腐蚀产物较少。

由以上结果分析可知,硫氧化细菌在一定程度上起到了加快 SO_4^{2-} 腐蚀的作用。

2.2.3 质量变化率

砂浆试样的质量变化率见图10。由图10可见:

表4 砂浆试样的表面粗糙度
Table 4 Surface roughness of mortar samples

Location	Corrosion time/d	R_1	R_2	C
Gas-liquid interface of DB	30	45.8	46.9	1.1
	45	55.2	64.8	9.6
	60	56.9	65.1	8.2
	90	67.1	82.5	15.4
	120	71.3	88.5	17.2
Gas-liquid interface of SB	30	55.5	58.2	2.7
	45	75.7	99.8	24.1
	60	45.9	66.6	20.7
	90	78.5	116.5	38.0
	120	25.6	68.2	42.6
Immersion region of SB	30	36.2	38.4	2.2
	45	24.7	56.0	31.3
	60	57.7	89.9	32.2
	90	43.5	123.1	79.6
	120	56.6	143.7	87.1

SB组试样的质量变化率 R_m 随龄期增加不断增长,在45 d前SB组试样的质量变化率不明显,15、30、45 d时质量变化率分别为-0.093%、0.017%、0.160%,此阶段可看作腐蚀前期, SO_4^{2-} 对砂浆的腐蚀作用还不明显;45~75 d时SB组试样的质量变化率开始明显增加,60、75 d时质量变化率分别达到0.490%、1.000%,此阶段可看作腐蚀中期;75 d后SB组试样的质量变化率增长变缓,90、105、120 d时质量变化率分别为1.040%、1.230%、1.310%,此阶段为腐蚀后期。砂浆质量变化主要与腐蚀产物的生成量有关,在腐蚀前期由于试样浸泡时间过短,溶液中的 SO_4^{2-} 还未渗透到砂浆内部,产生的腐蚀产物较少,因而质量变化率较低;在腐蚀中期, SO_4^{2-} 渗透进入砂浆内部,开始与水泥的水化产物反应形成大量的腐蚀产物,因此在该阶段的质量变化率迅速升高;而到了腐蚀后期,砂浆内部的水化产物反应较完

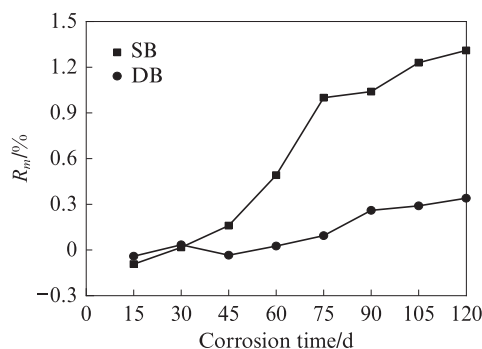


图10 砂浆试样的质量变化率

Fig. 10 Mass change rate of mortar samples

全,所形成的腐蚀产物量逐渐达到饱和,因此质量变化率放缓。

DB组的质量变化率一直缓慢增长,120 d时质量变化率达0.340%,质量变化率与受到的硫酸盐腐蚀正相关。在30 d前DB组和SB组试样的质量变化率增幅相近,而30 d后SB组由于硫氧化细菌的代谢作用促进了 SO_4^{2-} 的渗入,内部腐蚀产物不断生成从而填充砂浆内部孔隙,因此SB组试样的质量较DB组试样有了大幅度提升。

2.2.4 抗压强度

砂浆试样的抗压强度及抗压强度变化率分别见图11、12。由图11、12可以看出:SB组的抗压强度在30 d之前增长缓慢,30~75 d升高明显,由最初15 d时的51.9 MPa增长至75 d时的64.5 MPa,达到最高值,抗压强度变化率为24.3%;75 d以后抗压强度则开始下降,120 d时抗压强度变化率为-4.8%,说明此时砂浆试样已经受到腐蚀破坏;DB组的抗压强度随着龄期的增加而缓慢增长,由15 d时的52.0 MPa缓慢增长至120 d时的60.4 MPa,抗压强度变化率为16.2%。

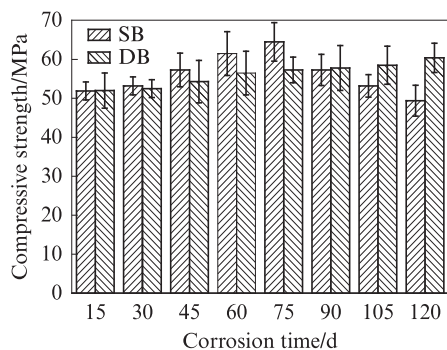


图11 砂浆试样的抗压强度

Fig. 11 Compressive strength of mortar samples

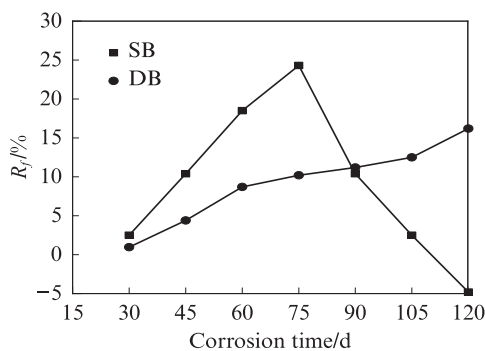


图12 砂浆试样的抗压强度变化率

Fig. 12 Change rate of compressive strength of mortar samples

抗压强度的变化趋势基本与质量变化率一致,说明砂浆的性能变化主要受硫酸盐腐蚀的影响。按照微生物腐蚀机理的解释: SO_4^{2-} 与砂浆内部的水化产物反应,生成膨胀性产物石膏,在腐蚀前期,由于砂浆试样浸泡时间较短, SO_4^{2-} 渗透缓慢,所形成的腐蚀产物较少,对砂浆的质量变化率及抗压强度影响不大;腐蚀中期, SO_4^{2-} 的渗透加快,形成的腐蚀产物较多,使得内部结构更加密实,质量增大,抗压强度提高;腐蚀后期,继续形成的腐蚀产物使孔隙逐渐达到饱和并在砂浆表面析出,使表面粗糙度出现变化,且在砂浆内部产生膨胀应力,出现裂缝,最终导致其力学性能下降。

2.3 硫氧化细菌对砂浆微观结构的影响

2.3.1 矿物组成

图13为120 d时砂浆试样气-液界面处矿化产物的XRD图谱。由图13可知:DB组的碳酸钙衍射峰高于SB组,这是因为硫氧化细菌是一种好氧菌,通过其自身代谢作用会生成易于与砂浆中氢氧化钙发生碳化作用的 CO_2 气体,进而形成了更多的碳酸钙;DB组和SB组均出现了较为明显的石膏衍射峰,这是由于石膏的产生会受到pH值和 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 的协同影响,一般认为当pH值低于12, $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 大于1 400 mg/L时,会形成石膏^[18],反应方程式如下。

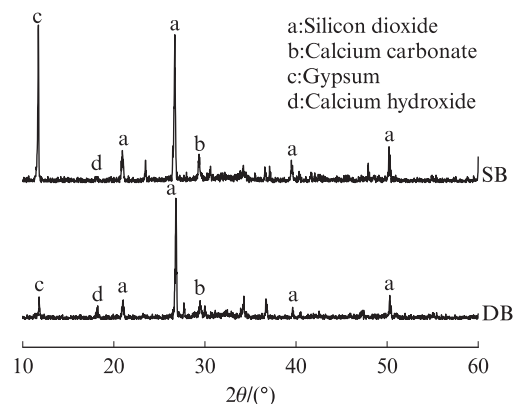
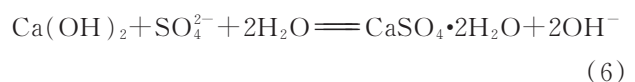


图13 120 d时砂浆试样气-液界面处矿化产物的XRD图谱

Fig. 13 XRD spectra of mineralized products at gas-liquid interface of mortar samples at 120 d

另外由硫氧化细菌的生长特性分析可知,无论是pH值,还是 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 都明显符合上述石膏生成的有利条件。由图13还可发现,SB组的石膏峰值比DB组要高,且SB组的氢氧化钙衍射峰低于DB组,这均表明硫氧化细菌促进了 SO_4^{2-} 与氢氧化钙的反应,在

砂浆试样内部生成了大量石膏。

2.3.2 热重分析

图14为120 d时砂浆试样气-液交界面处的TG-DTG曲线。由图14可知:180~200℃时,TG曲线出现了第1个失重台阶,即石膏的失重过程,DB、SB组试样中石膏脱水质量损失分别为0.72%、3.07%;SB组和DB组的DTG曲线在190℃左右均形成波峰,此时温度为石膏失重速率最快温度,SB组的石膏含量(峰面积)明显高于DB组;430~460℃

时,TG曲线出现了第2个失重台阶,即氢氧化钙的失重过程,DB、SB组试样中氢氧化钙脱水质量损失分别为1.07%、0.65%,SB组和DB组的DTG曲线分别在430、450℃左右形成波峰,SB组的氢氧化钙含量少于DB组;670~700℃时,第3个失重台阶即碳酸钙的失重过程形成,DB、SB组试样中碳酸钙分解质量损失分别为0.98%、0.58%,DTG曲线上DB组和SB组分别在690、675℃左右形成波峰,DB组的碳酸钙含量少于SB组。

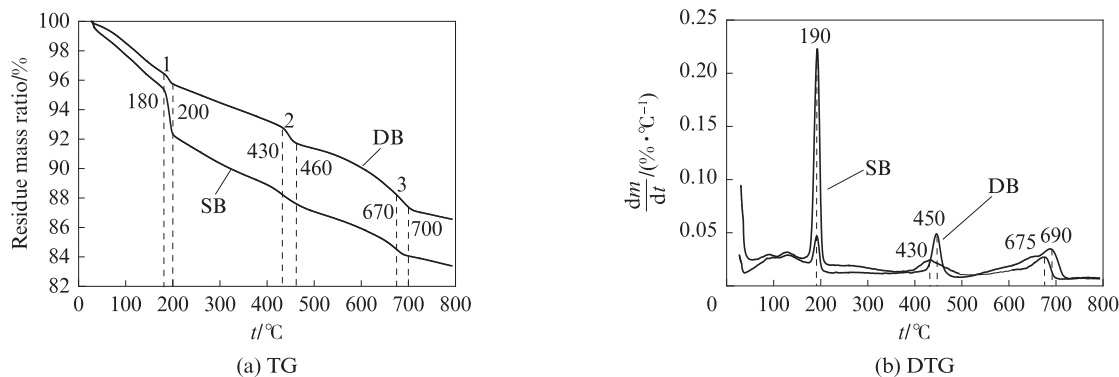


图14 120 d时砂浆试样气-液交界面处TG-DTG曲线

Fig. 14 TG-DTG curves at gas-liquid interface of mortar samples at 120 d

综上,石膏、氢氧化钙和碳酸钙的含量均与图13中XRD分析结果相吻合,因此SB组75 d后抗压强度下降主要是由于大量膨胀性石膏引发砂浆内部膨胀所致,砂浆内部孔隙逐渐被石膏填充,进而在砂浆表面析出,造成砂浆表面粗糙度变化。

2.3.3 SEM-EDS分析

图15为120 d时SB组砂浆试样气-液交界面处硫氧化细菌的SEM图。由图15可见,硫氧化细菌是一种呈卵状或气泡状的菌种,在砂浆外围分泌胞外聚合物(EPS),成群落性作用在砂浆周围,形成一层包裹住砂浆的生物被膜。

图16为120 d时砂浆试样气-液交界面处SEM图。由图16可见,SB、DB组均发现有大量板状晶体

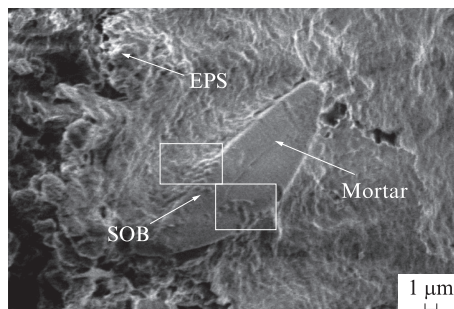
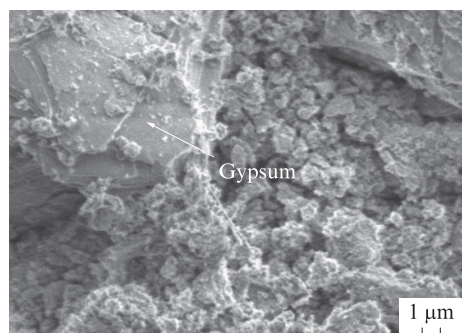


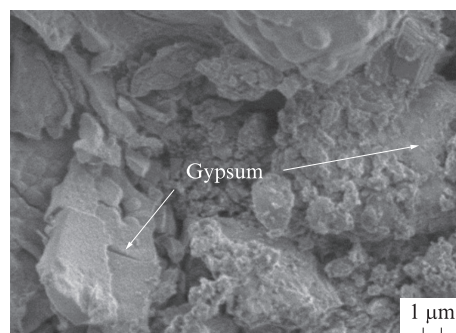
图15 120 d时SB组砂浆试样气-液交界面处硫氧化细菌的SEM图

Fig. 15 SEM micrographs of SOB on gas-liquid interface of SB group mortar samples at 120 d

生成。对这些板状晶体进行EDS分析,结果如图17所示。由图17可见,板状晶体主要由S、Ga及O元素



(a) SB



(b) DB

图16 120 d时砂浆试样气-液交界面处SEM

Fig. 16 SEM micrographs of gas-liquid interface of mortar samples at 120 d

组成,结合XRD图谱以及TG-DTG曲线,可知硫氧化细菌通过代谢作用将硫代硫酸钠转化为硫酸盐^[20],如式(7)~(8)所示。

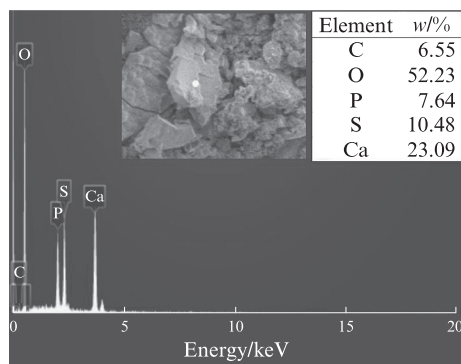
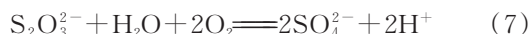


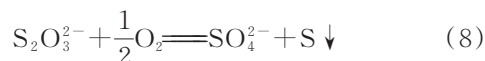
图 17 板状晶体的EDS分析

Fig. 17 EDS analysis of plate like crystalline

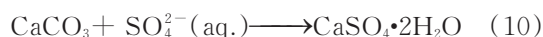
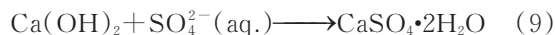
氧气充足时:



氧气不足时:



SO_4^{2-} 渗透进入砂浆内部与富钙相(氢氧化钙、碳酸钙等)作用生成石膏,如式(9)~(10)所示^[21]。



因此可以证实生成的板状晶体为石膏。

3 结论

(1)硫氧化细菌最适宜的生长条件为:30℃,pH值6~7,硫代硫酸钠质量浓度10 g/L,其代谢产物为 SO_4^{2-} 。

(2)硫氧化细菌接触部位出现的粗糙度变化以及疏松、酥皮掉渣等情况与 SO_4^{2-} 腐蚀程度有关,对照组气-液交界面处的粗糙度变化值明显低于试验组,说明硫氧化细菌在一定程度上加快了砂浆的 SO_4^{2-} 腐蚀。试验组气-液交界面处较完全浸没处更易于形成生物被膜,生物被膜延缓了 SO_4^{2-} 的侵入,同时对腐蚀产物石膏的析出有一定的限制作用,致使气-液交界面处粗糙度变化值较小。

(3)120 d时试验组和对照组气-液交界面处的XRD图谱、TG-DTG曲线和SEM-EDS分析验证了腐蚀产物石膏的存在,且试验组石膏生成量明显高于对照组。结合抗压强度变化率、质量变化率以及微观结构分析表明硫氧化细菌在一定程度上会影响腐蚀介质的传输,对砂浆试样的腐蚀起到了加速的作用。

参考文献:

- [1] JIANG G M, ZHOU M, CHIU T H, et al. Wastewater-enhanced microbial corrosion of concrete sewers[J]. Environmental Science and Technology, 2016, 50(15): 8084-8092.
- [2] 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.
- [3] 韩静云, 张小伟, 田永静, 等. 污水处理系统中混凝土结构的腐蚀现状调查及分析[J]. 混凝土, 2000(9): 52-54, 63. HAN Jingyun, ZHANG Xiaowei, TIAN Yongjing, et al. Investigation and analysis of the existing corrosion state for the concrete constructions in the sewage disposal system[J]. Concrete, 2000(9): 52-54, 63. (in Chinese)
- [4] TULLIANI J M, MONTANARO L, NEGRO A, et al. Sulfate attack of concrete building foundations induced by sewage waters[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(6): 843-849.
- [5] PARKER C D. The corrosion of concrete 1. The isolation of a species of bacterium associated with the corrosion of concrete exposed to atmospheres containing hydrogen sulphide[J]. Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science, 1945, 23(2): 91-98.
- [6] HIRSCH P, ECKHARDT F E W, PALMER R J. Methods for the study of rock-inhabiting microorganisms - A mini review[J]. Journal of Microbiological Methods, 1995, 23(2): 143-167.
- [7] HUGHES P, FAIRHURST D, SHERRINGTON I, et al. Microscopic study into biodeterioration of marine concrete[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2013, 79: 14-19.
- [8] 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. Mechanism and research approach of microbial corrosion of concrete [J]. Journal of Building Materials, 2006, 9(1): 52-58. (in Chinese)
- [9] 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.
- [10] ROBERTS D J, NICA D, ZUO G, et al. Quantifying microbially induced deterioration of concrete: Initial studies[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2002, 49(4): 227-234.
- [11] GAYLARDE C, RIBAS SILVA M, WARSCHIED T. Microbial impact on building materials: An overview[J]. Materials and Structures, 2003, 36(259): 342-352.
- [12] WARSCHIED T, BRAAMS J. Biodeterioration of stone: A review[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2000, 46(4): 343-368.