

海洋生物膜对混凝土耐久性影响

刘虎城, 李 猛, 徐学斌, 邬晓光

(长安大学公路学院, 西安 710064)

摘 要:为研究海洋生物群落附着在混凝土表面形成生物膜对混凝土耐久性能的影响,设置对照实验组,制作标准试块,放置在相应海洋环境中进行侵蚀,分阶段取出试块进行实验,检测混凝土碳化深度,氯离子侵蚀深度以及混凝土扩散系数三个参数,其中将有活性的生物膜,无活性的生物膜及无生物膜试块的混凝土氯离子扩散系数进行对比。有活性的海洋生物膜对混凝土碳化及氯离子侵蚀起到一定的抑制作用。为桥梁养护提供新的方法建议。采用 MATLAB 较好的拟合有生物膜与无生物膜扩散系数的关系,以便基于现有氯离子扩散系数模型推测有生物膜的氯离子扩散模型。

关键词:混凝土;生物膜;碳化深度;Cl⁻ 侵蚀深度;扩散系数

中图分类号:TU503

文献标志码:A

引 言

随着我国经济的快速发展,桥梁建设也进入到大发展时期,我国修建沿海及跨海桥梁数量逐渐增多。在桥梁运营阶段,下部结构耐久性决定着桥梁的运营年限。跨海工程通常要求设计基准期为 100 年,对于一些重要项目会要求设计基准期为 125 年,但由于海洋复杂的腐蚀环境,桥梁下部结构通常会遭到腐蚀并破坏,而且一旦破坏,维修困难,效果不易保证,且费用特别高^[1-6]。目前海工混凝土主要依靠添加剂或表面涂层进行防腐^[7-10]。然而桥梁下部结构位于海洋潮差区及海水浸没区的混凝土通常腐蚀程度较高,同时该区混凝土表面附着许多海洋生物,形成一层膜状结构,即海洋生物膜^[11]。这些生物膜从有机质的沉淀开始到微生物的附着,随后大型生物的附着,到最后形成稳定的生物群落,其组成包含牡蛎、微生物及其有机代谢产物,附着生物膜对混凝土耐久性有一定的影响^[12-15]。本文基于该现状,对海洋生物膜对海洋混凝土耐久性的影响进行系列的研究。

1 实验方案

本次实验分为实验准备阶段、现场实验阶段和室内实验阶段,实验周期 3 年。

1.1 实验准备阶段

本次实验为了最接近真实腐蚀效果,实验过程中,混凝土的取材来自于现场浇筑桩基的混凝土,其具体参数为:混凝土强度等级:C35;水泥等级:42.5MPa;细集料表观密度:2.628 g/cm³,细度模数 2.48;粗集料表观密度:2.626 g/cm³,三级配;粉煤灰细度:7.4%;矿粉密度:2.9 g/cm³,水胶比为 0.36;水泥:细集料:粗集料:水:粉煤灰:矿粉:聚羧酸高性能减水剂 = 1:3.27:4.34:0.65:0.42:0.4:0.02;该混凝土强度以及抗渗性能都满足跨海桥梁使用要求。本次实验共作 144 个 150 × 150 × 150 mm 的试块,分为 A、B 两组,A 组 84 个,B 组 60 个,在试块制作过程中,在试块内部放置尼龙绳,用于现场实验阶段吊放混凝土试块。试块制作过程严格按照规范执行,经过实验室 28 d 标准养护后,将试块移至现场实验处。

1.2 现场实验阶段

通过对现场海洋生物生长情况的观察分析,海洋生

收稿日期:2015-01-20

作者简介:刘虎城(1989-),男,湖北鄂州人,硕士生,主要从事公路与水路运输方面的研究,(E-mail)984666159@qq.com

物生长最旺盛的区域位于潮差区中下部,在相邻左右幅桥墩间支起铁架,将试块悬置于潮差区的中下部,每隔一个月对 B 组试块清一次污,清理过程中用木质刮板轻轻刮除表层的生物。正常情况下,一年内海蛎等海洋生物能完全覆盖试块。试验过程中不进行其他人为干扰,真实模拟海洋环境。

1.3 室内实验阶段

在该阶段中,每隔 3 个月在 A 组试块中随机取出 7 个试块,在 B 组中随机取回 5 个试块拿回实验室进行实验。实验分三个部分,第一部分,将 A 组中选取 3 个试块检测碳化深度及氯离子侵蚀深度;第二部分,A 组中剩下的 4 个试块分成两批,一批作混凝土氯离子扩散系数实验,每个试块在实验过程中可以切割出两个标准试件;另一批试块放置在 5℃ 左右的环境中静置 5 天,使生物膜失去活性,但不破坏生物膜及混凝土结构,然后进行混凝土氯离子扩散系数实验;第三部分,任意选取 B 组中的 3 个试块测量碳化深度及氯离子侵蚀深度,剩余 2 个试块作混凝土氯离子扩散系数实验。

1.3.1 碳化深度检测

试验采用将试块劈裂的方法,将每个试块垂直于顶面从中部劈裂成两半。取其中半个试块立刻将 1% 酚酞乙醇溶液均匀喷在该试块破裂面边缘处。溶液由外缘向内扩散,将试块静置 30 分钟以上,破裂面已碳化部分将会恢复至原来的颜色,未碳化部分混凝土则保持紫红色。当已碳化部分与未碳化部分界限清楚时,再用游标卡尺测量分界面到混凝土表面的垂直距离,测量 2 侧面的碳化深度,每个面均匀的选取 8 个位置进行测量,每次读数精确到 0.1 mm。取 16 个测量值的算术平均值。

1.3.2 氯离子侵蚀深度检测

取另半块先喷上显色指示剂,表面稍干后用配制好的 0.1 mol/L AgNO₃ 溶液喷洒在破裂面四周,将试块置于光照良好的地方,氯离子侵蚀部分(1 天左右)会变成蔷薇紫罗兰色,氯离子侵蚀界面分界清楚,用游标卡尺测量分界面到混凝土表面的垂直距离,测量两侧面的氯离子侵蚀深度,每个面均匀的选取 8 个位置进行测量,每次读数精确到 0.1 mm。取 16 个测量值中的算术平均值。

1.3.3 混凝土氯离子扩散系数

混凝土氯离子扩散系数的测定采用规范使用的混凝土氯离子扩散系数快速测定方法(RCM 法)。采用水冷式金刚石锯将试验试块切割成直径 100 ± 1 mm,厚度 50 ± 2 mm(不计生物膜厚度),注意不要破坏表面的生物膜。切割面垂直于试块顶面,每个试块两侧面切割出

两个试件,将切割好的试件放在标准养护室水池中浸泡 72 h 后,取出试块放置于清洗干净的试件筒中固定好。调试好试验装置,将试件筒安装到试验槽中,安装好电极极,注入 0.2 mol/L KOH 溶液,使阳极板和试件表面均浸没于溶液中。然后在试验槽中注入含 5% NaCl 的 0.2 mol/L KOH 溶液至试件筒中液面平齐。打开电源,并记录时间,同步测定并联电压、串联电流和温度。实验过程中加载 30 ± 0.2 V 的直流电,通电时间由初始电流确定。通电结束后,立即将试块从试件筒中移出,并在压力试验机上劈成两半,进行氯离子侵蚀深度检测。

混凝土氯离子扩散系数(计算过程保留 4 位有效数字,计算结果保留 3 位有效数字):

$$D_{RCM,0} = 2.872 \times 10^{-6} \frac{T \cdot H(x_d - a \sqrt{x_d})}{t}$$

$$a = 3.338 \times 10^{-3} \sqrt{T \cdot H}$$

式中,

$D_{RCM,0}$ ——RCM 法测定的混凝土氯离子扩散系数 (m²/s);

T ——温度(K);

H ——试件高度(m);

x_d ——氯离子扩散深度(m),在本实验中需除去海水作用产生的氯离子侵蚀的深度;

t ——通电试验时间(s);

a ——辅助变量。

实验过程中氯离子扩散系数取 4 个试样的算术平均值,如有一个测值与平均值差值超过 15%,则取剩下 3 个试样测值的算术平均值;若有 2 个测值与平均值差值超过 15%,则取剩下 2 个测值的平均值。

2 实验结果

实验共有 12 组,每组实验对混凝土的碳化深度,氯离子侵蚀深度及混凝土氯离子扩散系数进行测定。整个室外实验可以分为 2 个阶段,第一阶段为生物膜形成期,从实验开始到第 5 批次实验,生物膜逐渐形成;第二阶段为生物膜成形期,从第 5 批次到实验结束,此阶段生物膜已经完全包裹试块。实验过程中,为减小误差,每项实验选取多组试块,实验结果取每项实验数据的算术平均值。

从表 1 中数据可以看出,第一阶段,有生物生长的试块碳化速率较快,主要原因是生物生长过程中,释放的 CO₂ 加速了混凝土的碳化;第二阶段,碳化深度差值在逐渐减小,最终两者相近,这说明在生物膜形成后混凝土碳化速率减慢,生物膜起到了隔绝 CO₂ 的作用。

表1 碳化深度/mm

批次	A组	B组	差值
1	0.00	0.00	0.00
2	0.98	0.91	0.07
3	1.48	1.29	0.19
4	1.97	1.48	0.49
5	2.06	1.83	0.23
6	2.33	2.04	0.28
7	2.38	2.24	0.15
8	2.52	2.41	0.10
9	2.56	2.48	0.08
10	2.68	2.74	-0.06
11	2.79	2.89	-0.10
12	2.87	3.13	-0.26
13	2.95	3.16	-0.21

从表2数据可以看出,第一阶段,氯离子的侵蚀深度两者相差不大,生物膜形成过程对氯离子的侵蚀无显著影响,第二阶段,有生物膜的试块其氯离子侵蚀深度有较明显的减少,生物膜对氯离子侵蚀起到了一定的保护作用。

表2 氯离子侵蚀深度/mm

序号	A组	B组	差值
1	0.00	0.00	0.00
2	1.40	1.27	0.14
3	2.11	2.40	-0.29
4	2.62	2.75	-0.13
5	3.04	3.45	-0.41
6	3.30	3.69	-0.39
7	3.71	4.09	-0.38
8	3.93	4.56	-0.63
9	4.15	4.74	-0.59
10	4.33	5.13	-0.80
11	4.40	5.58	-1.18
12	4.45	5.92	-1.47
13	4.59	5.86	-1.27

从表3数据可以看出,第一阶段,氯离子的扩散系数三者相差不大,生物膜形成过程对氯离子扩散系数无显著影响,第二阶段,试块的氯离子扩散系数呈现规律性:有活性<无活性<无生物膜,两年后有活性生物膜的混凝土氯离子扩散系数为无生物试块的81%,失去活性的生物膜其扩散系数为无生物膜试块的95%左右。

3 生物膜附着混凝土氯离子扩散系数模型

目前,混凝土氯离子扩散模型有比较成熟的理论基础,有很多学者已经得出了基于Fick第二扩散定律具有一定的适用范围数学模型。本文重点研究了有生物膜情况下混凝土扩散系数与无膜混凝土扩散系数的关系,通过建立这种关系(G),并基于混凝土扩散系数模型(X),从而得出有生物膜的扩散系数模型(Y),其关系式:

$$Y = G \cdot X$$

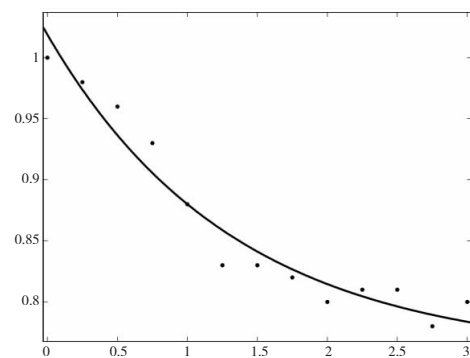
表3 扩散系数/($10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$)

序号	A组1类	A组2类	B组
1	1.95	1.95	1.95
2	1.79	1.88	1.84
3	1.67	1.76	1.73
4	1.55	1.65	1.66
5	1.41	1.59	1.61
6	1.31	1.54	1.58
7	1.28	1.50	1.55
8	1.25	1.44	1.52
9	1.18	1.41	1.48
10	1.20	1.39	1.48
11	1.19	1.37	1.47
12	1.15	1.35	1.49
13	1.17	1.34	1.47

A组1类:有活性生物膜附着试块;
A组2类:无活性生物膜附着试块。

实验过程中,控制有无生物膜情况下其他影响因素都相同或相近,随着时间的推移,生物膜最终形成,两种情况下扩散系数的关系随时间变化而变化,故选择时间 t 为自变量, G 为因变量。采用MATLAB软件对 G 和 t 进行拟合,得到模型公式,其函数如图1所示,从图1中可以看出,能较好的拟合扩散系数关系的变化规律。

$$G = 0.31 \times \text{Exp}(-0.65 \times \sqrt{t}) + 0.7$$

图1 G 函数拟合图

4 结论

本次实验在现场环境中进行,避免了由于人为模拟环境造成的误差,实验过程严格按照规范进行,通过本次实验,能得出以下结论:

(1)生物膜形成过程中混凝土碳化会加剧,在生物膜完全形成之后,混凝土碳化速率有所下降,且低于无生物膜,生物膜对混凝土碳化起到一点的抑制作用。

(2)前期生物膜形成,对氯离子侵蚀影响不明显,随着生物膜的形成,氯离子侵蚀减慢,生物膜对氯离子的侵蚀起到了抑制作用。

(3)生物膜对混凝土起到一定的保护作用,会提高混凝土的抗渗能力,且有活性的生物膜比失去活性的生

物膜抗渗能力强。

通过本研究,从提高混凝土抗渗能力方面考虑提出以下建议:

(1)在混凝土养护过程中保留生物膜,在有条件的情况下对其进行诱导培养。

(2)延长观测时间,分析生物膜对混凝土的长期影响,建议实验设置在每年夏季进行,以减小温度等对生物膜活性的影响。

(3)建议分析将生物膜中的生物分开培养,研究其对混凝土的影响,以确定对混凝土最有益的生物,将保护效果最大限度提高。

(4)本实验过程中,混凝土试块处于无应力的状态,忽略了压应力对混凝土抗渗性的影响。这与工程实际有出入,建议后续研究能将此考虑进去。

参 考 文 献:

- [1] 巴恒静,张武满,邓宏卫.评价高性能混凝土耐久性综合指标抗氯离子渗透性及其研究现状[J].混凝土,2006(3):4-5.
- [2] 吴中伟,廉慧珍.高性能混凝土[M].北京:中国铁道出版社,1999.
- [3] 张武满.混凝土结构中氯离子加速渗透试验与寿命预测[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
- [4] 美国 ACI222 委员会.海工钢筋混凝土耐久性译文集[C].北京:建筑工程出版社,1988.
- [5] 李淑进,赵铁军.混凝土的渗透性与耐久性[J].海岸工程,2001(2):68-72.
- [6] 赵铁军.混凝土渗透性[M].北京:科学出版社,2006.
- [7] 朱岩,陈雨,甘万强.有机硅烷浸渍高性能海工混凝土防腐性能的研究[J].混凝土,2007(10):77-80.
- [8] 赵铁军.高性能混凝土的渗透性研究[D].北京:清华大学,1997.
- [9] 洪定海.混凝土中钢筋的腐蚀与保护[M].北京:中国铁道出版社,1998.
- [10] Basheer P A, Long A E, Montgomery F R. An interaction model for causes of determination and permeability of concrete. proceeding on concrete technology: Past, Present and Future[M]. Detroit: U.S.A. ACI SP, 1994.
- [11] 谭智军.海洋生物膜对海洋混凝土抗氯离子渗透性的影响[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.
- [12] 陈新,曹阳,商群,等.南海近岸污损生物群落时空差异初步研究[C]//中国海洋湖沼学会第十次会员代表大会 2012 海洋腐蚀与生物污损学术研讨会摘要集.北京:海洋出版社,2012:6-8.
- [13] 严涛,胡煜峰,王建军,等.海水管道系统大型污损生物特点与防除对策[J].工业安全与环保,2013(3):43-45.
- [14] 刘祥,刘志文.氯盐环境下钢筋混凝土桥梁耐久性评估[J].重庆交通大学学报:自然科学版,2013(5):51-53.
- [15] 马士德,王在东,赵杰,等.污损生物对大型海工混凝土构筑物耐久性影响探讨[C]//“全球变化下的海洋与湖沼生态安全”学术交流会议论文集.北京:海洋出版社,2012:79-80.

The Effect of Marine Biofilms on Concrete Durability

LIU Hucheng, LI Meng, XU Xuebin, WU Xiaoguang

(School of Highway, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: In order to study the effect of attached biofilm form from the marine biological on concrete impermeability, the control experimental groups are set, the standard test blocks are made and placed in the appropriate marine environment for erosion. Blocks are taken out from each phase and be tested, three parameters are detected, including carbonation depth, chloride ion erosion depth and concrete diffusivity. And the concrete chloride ion diffusion coefficients of blocks with inactive biofilm, biofilm and none biofilm are contrasted. It is found that the active marine biofilm can prevent the concrete from carbonizing and eroding by chloride ion, which provides a new method and proposal for bridge maintenance. MATLAB can better fit the relation of diffusion coefficients of biofilm ones and the none biofilm ones. The chloride ion diffusion model with biofilm can be predicted based on the existing diffusion coefficient model of chloride ion.

Key words: concrete; biofilm; carbonation depth; Chloride corrosion depth; diffusion coefficient