

网络优先数字出版时间: 2015-08-26

网络优先数字出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/45.1075.N.20150826.1640.002.html>

# 海洋污损生物对海工混凝土工程腐蚀性分析\*

## Effects of Fouling Organisms on the Corrosion of Marine Concrete

马士德<sup>1,2,3</sup>, 王在东<sup>4</sup>, 赵杰<sup>1</sup>, 严清冉<sup>4</sup>, 李丽娜<sup>4</sup>, 李森林<sup>5</sup>, 许健平<sup>4</sup>, 李伟华<sup>1</sup>

MA Shi-de<sup>1,2,3</sup>, WANG Zai-dong<sup>4</sup>, ZHAO Jie<sup>1</sup>, YAN Qing-ran<sup>4</sup>, LI Li-na<sup>4</sup>, LI Sen-lin<sup>5</sup>, XU Jian-ping<sup>4</sup>, LI Wei-hua<sup>1</sup>

(1. 中科院海洋研究所, 山东青岛 266071; 2. 中国老教授协会海洋防腐防污专业委员会, 山东青岛 266071; 3. 中国工业防腐蚀技术协会海洋防腐防污专业委员会, 山东青岛 266071; 4. 青岛东启机械设备有限公司, 山东青岛 266071; 5. 南京水利科学研究所, 江苏南京 210029)

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, Qingdao, Shandong, 266071, China; 2. Marine Anti-corrosion Anti-fouling Professional Committee of China Senior Professors Association, Qingdao, Shandong, 266071, China; 3. Marine Anti-corrosion Anti-fouling Professional Committee of China Industry Anticorrosion Technology Association, Qingdao, Shandong, 266071, China; 4. Qingdao Tony Machinery & Equipment Co., Ltd., Qingdao, Shandong, 266071, China; 5. Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing, Jiangsu, 210029, China)

**摘要:** 海洋环境的复杂性, 特别是污损生物的长期附着作用, 会对海工钢筋混凝土工程造成严重腐蚀。本文结合国内外现有的研究结果以及中科院海洋研究所早期的污损生物腐蚀相关实际工程研究, 从海水/混凝土界面污损生物群落的形成, 污损生物对混凝土表面涂层的破坏、对混凝土本体和钢筋可能的破坏过程等几方面, 对污损生物附着和腐蚀作用机制进行深入探讨。海洋污损生物的群落附着机制复杂, 对钢筋混凝土结构的腐蚀过程也呈多样化, 有待深入研究。

**关键词:** 海洋污损生物 混凝土 耐久性

**中图分类号:** P75 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2015)03-0209-05

**Abstract:** Due to the complexity of the marine environment, especially the long-term attachment of fouling organisms, the durability of concrete under the marine environment faces a great challenge. In this paper, combined with existing research results at home and abroad, and early corrosion engineering research conducted by the Chinese Academy of Sciences Institute of marine fouling organisms, four points of the formation of fouling communities on the seawater/concrete interface, including the destruction to the coating of concrete surface by the fouling organisms, the possible progress of destruction to the concrete by the fouling organisms, the possible progress of destruction to the steel bar by the fouling organisms, and the mechanism of biofouling and corrosion are discussed. According to the study results above, we know that the attachment mechanism of the ocean biofouling and the corrosion

mechanism are complex that further research is needed.

**Key words:** marine fouling organisms, concrete, durability

收稿日期: 2014-04-10

作者简介: 马士德(1938-), 男, 研究员, 主要从事海洋腐蚀与污损及其控制研究。

\* 国家自然科学基金项目(59071040)资助。

## 0 引言

混凝土是应用广泛的工程材料之一。1928年,佛列西涅发明了预应力钢筋混凝土施工工艺,进一步提高了混凝土抗拉强度与抗裂性。第二次世界大战后,混凝土技术得到飞速发展,陆续出现高强混凝土技术、聚合物改性技术、预搅拌混凝土技术、泵送混凝土技术、钢纤维混凝土技术及免振捣自密实混凝土技术等。20世纪80年代至90年代,法国人皮埃尔·里奎德根据密实堆积原理,用最大直径为400 mm的石英为骨料制备出强度和密实性能优异的活性粉末混凝土(RPC),创造了大型混凝土工程应用于海洋开发的条件。1997年建成的丹麦大贝尔特海峡工程用了106万 $\text{m}^3$ 的混凝土,香港青马大桥、加拿大联盟大桥、法赫德国王大桥、杭州湾大桥、胶州湾大桥及长江三角洲大桥等<sup>[1]</sup>都是设计使用百年以上的海上混凝土工程。随着海洋事业的不断壮大,越来越多的海洋工程设施应运而生,常用的海洋工程设备主要采用钢铁结构和钢筋混凝土结构,由于钢筋混凝土结构具有相对较好的力学性能和抗外界因素影响等特点,其在海洋工程中的运用越来越普遍。根据国外发达国家的腐蚀损失占GDP 3.1%的统计结果推算,我国在2010年由腐蚀导致的经济损失至少为12000亿元<sup>[2]</sup>。钢筋混凝土遭腐蚀破坏的根本原因是海水渗透到钢筋,钢筋腐蚀引起混凝土开裂,从而致使更多海水渗入到钢筋的表面,如此反复恶性循环的结果导致钢筋混凝土工程的失效<sup>[1]</sup>。尽管近代混凝土工程技术有了很大的进步,而且有外加优良的涂层保护,甚至采用阴极保护等措施,但对于寿命在50年以上的工程,难免会遭到污损生物的侵蚀作用<sup>[3]</sup>。因此海洋污损生物对混凝土工程的耐久性影响研究具有十分重要的指导意义。

## 1 海工混凝土工程的防腐措施

海洋钢筋混凝土工程由于受到海洋环境中生物、物理、化学等作用而被破坏,如何延缓钢筋混凝土工程的腐蚀破坏过程,对以钢筋混凝土为基础的桥梁、码头、工业设施等的安全运行至关重要。涂料防腐作为一种简单易行的方法,在钢筋混凝土工程的保护中得到广泛应用。普遍采用的配套体系为环氧封闭漆+环氧云铁(厚浆)漆+丙烯酸聚氨酯漆。采用该配套体系的桥梁混凝土工程承台或者桥墩有杭州湾跨海大桥、青岛海湾大桥、江东大桥等<sup>[1]</sup>。除

表面涂层保护外,在设计使用期较长的钢筋混凝土工程上常用的提高混凝土耐久性的方法,还包括使用改性混凝土、钢筋阻锈剂、阴极保护或者多种方法的联合使用。近代大型钢筋混凝土工程的设计使用寿命长达100年,这也是迄今人类面临资源危机、环境危害所致。但是在100年过程中,海水中混凝土表面在10~20年内会形成各类污损生物群落,群落产生的物理、化学、生物效应可以“蚕食”钢筋混凝土表面涂层,直至钢筋腐蚀,混凝土开裂。

## 2 海水/混凝土界面污损生物群落的形成

20世纪70年代进行的不同材质在自然海水中生物膜的形成过程和组成的研究发现,不同时间、不同地点、不同材质的构件在海水中形成污损生物群落的时间、组成等均有不同。

海工混凝土工程从接触海水后,首先是有机质的沉淀,并形成一层由黏性糖蛋白质占主要成分的大分子沉淀或吸附而形成的有机质薄膜;随后不久生物开始附着,通过实验发现,污损生物的污损群落演变过程<sup>[4]</sup>:海洋细菌(*Bacteria*)首先附着(1~4 d即可检测到),和混凝土腐蚀有关的附着细菌包括氧化铁杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)、氧化硫杆菌(*Thiobacillus thiooxidans*)、排硫杆菌(*Thiobacillus thioparus*)、去硫弧菌(*Desulfovibrio desulfuricans*)等,细菌等微生物附着在混凝土界面形成一层生物膜;海洋原生动物(*Protozoan*)在浸海15 d左右开始出现;待20 d左右,海洋后生污损生物幼体开始附着,它们首先分泌黏液,这种黏液分散在物体表面使其润湿,然后通过化学键或者物理吸附形成污损群落。马士德等<sup>[5~9]</sup>通过对我国海域海上石油平台污损生物调研和长期连续对青岛中港浮动设施的污损调研发现,我国海域常见大型污损生物附着类型分固着类(生物化学作用——分泌生物胶固着)和附着类(生物物理作用——生物吸着器吸着),常见附着类型为固着类的植物种类有浒苔(*Enteromorpha prolifera*)和海带(*Laminaria japonica*)等,动物种类有牡蛎(*Ostrea gigas thunberg*)、水螅(*Hydra*)、盘管虫(*Hydroides ezoensis*)、柄海鞘(*Styela clava*)、藤壶(*Balanus*)等;常见附着类型为附着类的植物种类有硅藻(*Diatom*)、石莼(*Ulva lactuca*)、石花菜(*Gelidium amansii*)等,动物种类有贻贝(*Mytilidae*)、茗荷(*Zingiber mioga*)、石鳖(*Polyplacophora*)、海葵(*Sea anemone*)、螺赢蜚

(*Corophium*)等。

黄宗国等<sup>[10]</sup>观测了广东大鹏湾从港内到港外 3 座水泥桩码头污损生物的垂直分布(图 1),研究发现同一海域不同点或者同一点不同深度的污损生物群落组成均不同。平洲码头位于湾外,海域开阔,团聚牡蛎(*Ostrea glomerata*)、鳞笠藤壶(*Tetraclita squamosa*)、小石花菜(*Gelidium divaricatum*)等外海种得以大量发展。而位于湾内的三门仔码头,

大量附着扁平钳蛤(*Isognomon ephippium*)、棘苔虫(*Scrupocellaria*)。乌溪沙码头低潮区以下有大量的翡翠贻贝(*Perna viridis*)、褶瘤海鞘(*Styela plicata*)、总合草苔虫(*Bugula neritina*)附着。其共同特点为从中潮线以下生物量均较大,以牡蛎(*Ostrea gigas thunberg*)为优势种。这与 1977 年张良兴等<sup>[11]</sup>对 1968 年建造的苏北吕泗洋水文平台水泥结构污损生物的调查结果(表 1)相似。

马士德等<sup>[12]</sup>对青岛中港表层海水(0.3~1.0 m)污损生物群落研究表明,不同海域、不同深度,稳定群落的组成均不同。另外,污损生物群落形成可以分为 3 个阶段:初级阶段——细菌、单胞藻(*Microalgae*)、原生生物(*Protozoan*)等附着而形成微型生物膜;中期阶段——大型污损生物孢子幼体附着竞争;稳定阶段——固着(如藤壶、牡蛎、柄海鞘)、附着(如海藻 *Sargassum*、苔藓虫 *Bryozoa*、海鞘 *Pyrosomella verticillata*)、沉积(如有孔虫 *Foraminifera*)、行游(如小鱼、小虾、小螺、水虱 *Isopoda*) 4 类生物及微生物群(如病毒、细菌、真菌 *Fungus*)均衡发展。其中固着污损生物是稳定污损生物群落的基石;附着污损生物随季节变化物种有所不同,分布于固着型的表层空间;沉积污损生物在底层和大型污损生物的缝隙中;浮游污损生物以群落为食物乐园;大型群落是微型污损生物的活动平台。

### 3 污损生物对混凝土工程可能产生的破坏过程

1995 年在对浙江、福建沿海城市的 22 座使用 20 余年的海港工程调查发现<sup>[12]</sup>:损坏严重不能使用的 3 座,占 8.7%;构建损坏严重需要大修的 8 座,占 43.2%;局部损坏的 8 座,占 43.2%;基本完好的 3 座,占 8.7%。混凝土输水管道伸到海水中,内外

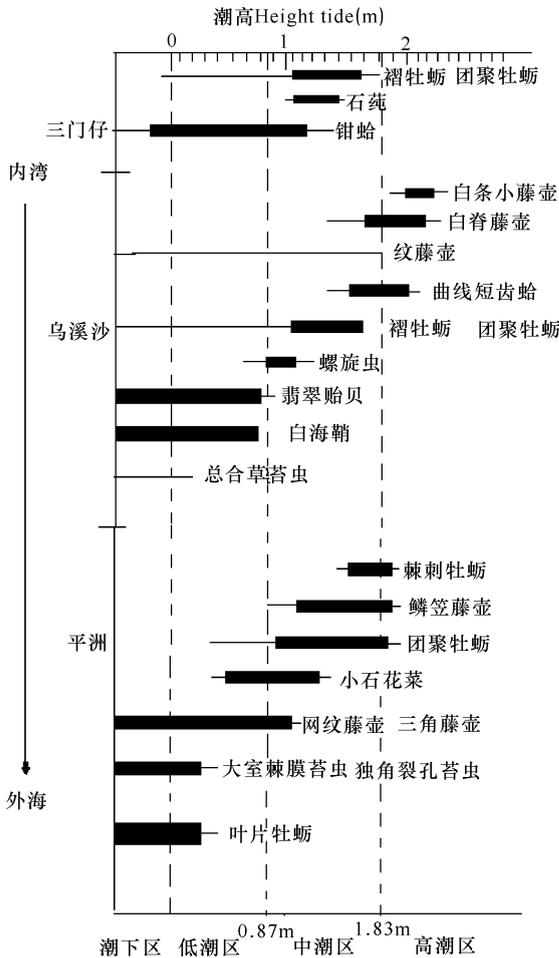


图 1 污损生物垂直分布图

Fig. 1 The vertical distribution of fouling organisms

表 1 吕泗洋平台水泥桩受生物污损情况(1968~1977.8)

Table 1 Biofouling affecting the cement pile of Lv siyang platform(1968~1977.8)

潮高 Height tide(m)	主要种 Main species	附着面积 Attached area(%)	厚度 Thickness(mm)	湿重 Wet weight(kg/m <sup>2</sup> )
6.05—	滨螺 <i>Littorina littorea</i>	<1	<10	<0.1
3.85—	泥藤壶 <i>Balanus uliginosus</i>	35	<10	0.3
3.55—	褶牡蛎 <i>Ostrea plicatula</i> 纵条肌海葵 <i>Haliplanella luciae</i> 泥藤壶 <i>Balanus uliginosus</i>	100	150	25.5
1.05— 潮下 Subtidal	近江牡蛎 <i>Ostrea rivularis</i> 太平洋侧花海葵 <i>Anthopleura pacifica</i> 泥藤壶 <i>Balanus uliginosus</i>	100	350	34.4

表面都已经被污损生物覆盖,局部混凝土剥落,钢筋裸露。由此可见,海洋污损生物对混凝土工程的腐蚀问题是一个不能忽略的问题。

### 3.1 污损生物对混凝土表面涂层的破坏

海洋是一种具有生物活性物质存在的电解质。其微生物通常包括海洋病毒、细菌和真菌,加上单细胞硅藻(*Diatom*)、原生动物,统称微型生物。在地球生物圈中,它们个体最小,数量最多,不仅是海洋食物链基础,又是分解海洋有机质的低等生物群,是促使物质循环的无可替代的主宰者。病毒在海水中的密度是细菌密度的5~10倍,每毫升海水可达 $10^6 \sim 10^9$ 个病毒颗粒<sup>[13]</sup>。这些微生物可分解各种有机物如动植物死体,产生有机酸和无机酸,从而分解高分子涂料等。微生物的附着发生在生物附着的初级阶段,对混凝土的作用时间相对较长。另一方面,细菌等微生物在代谢过程中所产生的分泌物质也会与混凝土表面涂层发生化学作用,从而使得涂层改变原本的结构,从表面脱落,失去原有的保护效果,加速混凝土工程的破坏。微生物的作用会始终伴随着海洋工程,而且种类、数量也会不断增加,对混凝土的危害越来越大。

水虱、石笋等小型污损生物寄居于稳定生物群落中,它们可以穿洞于石头水泥中隐居<sup>[14]</sup>。大型污损生物(主要包括藤壶、牡蛎、贻贝等)的长期附着会对表面涂层的作用产生影响。由于藤壶、牡蛎等体积较大,外形不均匀,牢固附着在涂层表面之后,增加了海水冲刷对涂层的作用力,在长期的物理冲击下有可能使得附着生物和涂层一起从混凝土界面剥落,使得大面积的涂层遭到破坏,失去对混凝土的保护作用。藤壶、牡蛎等固着在混凝土表面生存过程中,基底盘逐步长大外扩,导致保护涂料的开裂,研究表明,藤壶死亡后壳体有机体被微生物分解产生的有机酸和无机酸使藤壶底盘溶解、穿洞,可进一步侵蚀涂层和混凝土。

### 3.2 污损生物对混凝土本体可能的破坏过程

当表面保护层遭到破坏之后,混凝土本体暴露在海环境之下,微生物和大型附着生物直接作用于混凝土本身,其腐蚀程度进一步加剧。

微生物与混凝土接触之后,它们的代谢产物直接与混凝土作用,使其中性化生成钙矾石,导致混凝土工程的剥落破坏,钢筋的暴露锈蚀。混凝土的微生物腐蚀不同于一般化学腐蚀<sup>[15]</sup>,微生物首先需在混凝土表面附着,繁殖代谢形成所谓的生物膜,生物膜影响传质过程,使膜中微生物的分布和生长代谢

不同于水体,从而对混凝土的腐蚀动力学过程产生影响,目前,这方面的研究还相当缺乏,有限的实验结果表明<sup>[16]</sup>,嗜中性的硫氧化细菌只在生物膜表层大量繁殖,嗜酸性的硫氧化细菌则可在混凝土生物膜内保持活性并大量繁殖,同时进一步代谢产生生物硫酸,与其一起渗入混凝土内部,从而加剧混凝土的腐蚀。当pH值相同时,生物硫酸对混凝土的腐蚀作用将大于化学硫酸,而气液界面处的混凝土生物膜是硫氧化细菌生长的最佳环境,致使该处混凝土遭受的腐蚀也最为严重。

有研究认为<sup>[17]</sup>,藤壶、牡蛎等大型污损生物生命活动产生的酸类物质对混凝土表面进行腐蚀,与混凝土材料中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应生成石膏,从而使水泥水化物(C-S-H)分解,生成不溶性且无胶结作用的 $\text{SiO}_2$ 胶体,石膏则与混凝土中 $\text{C}_3\text{A}$ 的水化物进一步反应生成钙矾石,钙矾石生成时伴随体积膨胀,导致混凝土开裂。

### 3.3 污损生物对钢筋可能的破坏过程

当混凝土本体遭到破坏破裂开缝或者剥落之后,内部的钢筋结构就暴露在外环境之中,海水、微生物等与钢筋接触,对钢筋进行腐蚀。氯离子到达钢筋表面,与表面的钝化膜作用使之失去保护作用,加速钢筋的锈蚀。另外,微生物与钢筋接触,一方面代谢分泌的酸类物质腐蚀钢筋,使之锈化;另一方面,微生物附着形成的生物膜改变钢筋表面的电学性质,促进腐蚀电化学反应的进行,或者破坏阴极保护系统的正常工作。暴露在海环境中的钢筋腐蚀过程分为3个阶段<sup>[18]</sup>:初级阶段——从锈点、锈斑到成片形成松软锈层;中期阶段—— $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 开始形成内锈层;稳定阶段——形成底、中、外3层牢固的锈层。

## 4 展望

海洋环境中生物种类多样,生物在混凝土工程的附着过程复杂,从早期由细菌、单胞藻等形成的生物膜到中期由大型污损生物幼虫孢子的附着,再到最后形成稳定的生物群落。生物对混凝土工程的腐蚀作用机制多样,包括对混凝土工程表面保护层的酸蚀、穿洞等,以及蚕食混凝土本体,破坏钢筋表面的钝化膜加速钢筋腐蚀等。这一系列过程涉及生物、化学、物理等多种学科,相关研究内容广泛,在很多层次仍需要更加深入细致的研究探索。近年来,伴随着我国对海洋资源利用的重视和海洋工程的大规模兴起,海洋污损生物对海工混凝土工程的腐蚀

必须引起足够的重视。今后的研究重点应当主要放在各海域污损生物的种类、数量、分布等特点的研究,生物黏膜与大型污损生物附着关系的研究,防除生物黏膜的可行性方法、技术的应用等方面。

#### 参考文献:

- [1] Xu Q, Yu H Y. Research and Practice of Large Marine Engineering Concrete Structure[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2008; 1-11, 205-209.
- [2] Hou B R, Li W H, Jin Z Q, et al. Technology of Marine Concrete Corrosion and Repair Reinforcement [M]. Beijing: Science Press, 2012; 1-3.
- [3] Huang Y T, Peng Q. Prevention and research of marine fouling [J]. Total Corrosion Control, 2004, 18(1): 3-5.
- [4] Song S X, Wang Z Z. The adhesion mechanism of the marine bio-fouling—microbial, small algae, algae, mussel[J]. China Rubber Goo, 2002, 11(4): 48-52.
- [5] Cragg S M, Pitman A J, Henderson S M. Developments in the understanding of the biology of marine wood boring crustaceans and in methods of controlling them [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 1999, 43: 197-205.
- [6] Ma S D, Fan X, Chen Y M, et al. Influence of Active Marine Organic Matters on Electrochemical Corrosion (1) “Study on Brown Algae Polyphenols” Action on Carbon Steel[C]. [S. l.]: The 10<sup>th</sup> Asia Pacific Corrosion Control Conference, 1997: A20.
- [7] Ma S D, Li W H, Yao P, et al. A Study of the Fouling Prganism's Influence on the Safety of Weizhou Oil Field Platform in China South Sea I, Contamination and Corrosion of the W12-1 Platform, Marine Corrosion and Control[C]. Qingdao: 3<sup>rd</sup> International Symposium on Marine Corrosion and Control, 2006: 354-361.
- [8] Ma S D, Li W H, Sun H Y, et al. Biological control of the marine corrosion [J]. Total Corrosion Control, 2006, 20(3): 5-10.
- [9] Ma S D, Duan J Z, Li W H, et al. Detection of corrosion and protection of the steel under the water of the W12-1 platform in the south oil field[J]. Total Corrosion Control, 2006, 20(2): 26-28.
- [10] Huang Z G. Marine Fouling Organisms and Control (Volume One)[M]. Dalian: Maritime Press, 1984: 15-16.
- [11] Zhang L X. Ecological research of the bio-fouling at Lv Si port[J]. Marine Science, 1981, 3(1): 139-148.
- [12] Ma S D, Wang K, Zhao J, et al. Preliminary discussion of community composition and evolution of the large bio-fouling at Qingdao Midle Port[C]//The Tenth Congress of Chinese Society for Oceanology and Limnology, 2012 Marine Corrosion and Biofouling Symposium Abstracts. Qingdao, 2012.
- [13] Wang J C, Yan P Y. The research of the corrosion mechanism of the marine bio-fouling to the concrete [J]. Concrete, 2009, 10: 7.
- [14] Yennawar P L, Thakur N L, Anil A C, et al. Ecology of the wood-boring bivalve martesia striata(Pholadidae) in Indian waters[J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 1999, 48(A): 123-130.
- [15] Han J Y, Zhang X W, Tian Y J, et al. Sewage treatment system in the corrosion current situation investigation and analysis of concrete structures JI [J]. Concrete, 2000, 11: 31-34.
- [16] Chen L P. The microbial corrosion failure mechanism of materials JI [J]. Jiangxi Science, 1996(1): 59-66.
- [17] Lv J F, Li J, Mo Z L, et al. FE-SEM analyze of concrete surfaces at the tidal zone and identify 16S rDNA [J]. Journal of Harbin Engineering University, 2010, 31(10): 386-392.
- [18] Ma S D. The corrosion effect of the attached *Barnacles* to the metal [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1984, 4(3): 250.

(责任编辑:竺利波)