

天津大学

博士学位论文

城市污水环境下混凝土腐蚀及耐久性研究

姓名：闻宝联

申请学位级别：博士

专业：建筑技术科学

指导教师：涂光备

20051201

中文摘要

在城市污水环境下，污水处理构筑物混凝土要受到各种酸、碱、有机物、无机物和微生物的腐蚀、机械冲击与磨蚀及气候因素的作用，腐蚀机理极其复杂，涉及到生物科学，化学，材料科学，水处理科学以及结构工程学等多个领域，是一门交叉性学科。本课题针对污水处理构筑物的实际运营情况，研究了各种因素对混凝土的腐蚀机理，设计了专门的实验，配置了人工强化污水和模拟污水，模拟了典型的混凝土腐蚀环境，比较系统地研究了污水池水面变动区、地下排污管等部位不同配合比混凝土的综合劣化规律，研究了不同环境下各种混凝土的体积稳定性，指出，在实验条件下，冻融循环是水面区混凝土劣化的主要因素，微生物腐蚀与盐腐蚀相当；在水下区域，特别是地下排污管，微生物腐蚀起主要作用，另外，实验中发现了混凝土腐蚀的超叠加效应，即各腐蚀因素的单项腐蚀效果要小于各因素的综合作用。大掺量的粉煤灰和矿粉以及低水灰比是提高混凝土耐腐蚀性、体积稳定性的有效手段，但矿物外掺料的总掺量应不超过 50%。在大量实验数据的基础上，建立了不同环境下，各种配合比混凝土的混凝土劣化预测模型，最后建立了基于 BP 神经网络混凝土耐久性评价模型，以进行不同配比混凝土在不同环境下适用性的预测与评价，并将对污染环境混凝土的结构设计及使用寿命延长提供重要依据。

关键词：城市污水、混凝土、微生物腐蚀、耐久性评价、神经网络


ABSTRACT

The corrosion mechanism of concrete in municipal sewage, including all sorts of corrosion factors such as acid, alkali, salt, organic compound, inorganic compound, erosion, microorganism, climate and so on, is extremely complicated, which is a cross-subject involved in bioscience, chemistry, material science, structure engineering and water treatment technology, etc. in order to improve the concrete durability, with a view to the actual operation situation of sewage disposal structures, design the special experiment, make the artificial strengthened sewage and simulation sewage, simulate the typical environment, investigate various concrete comprehensive degradation law nearby water surface as well as underground pipeline systematically, measures the stabilities of different concrete under relevant environments, and points out that freeze-thaw is uppermost damage cause of concrete nearby water surface, the microorganism corrodes and the ones by salt is similar; in the area under water, especially underground pipelines, the microorganism corrodes plays a main role. In addition, the experiment indicates the simply overlap of all factor is inferior to whose comprehensive effects. Intermingle with a great deal fly ash and slag as well as low water-cement ratio is effective measure to improve anticorrosive and volume stability of concrete, but the best amount of mineral material should not exceed 50 percents. On the basis of a large number of experimental data's, degradation predicts models of concrete is set up under different environments, BP artificial neural network for concrete durability appraisal model is obtained finally, which will be helpful and indispensable to structural design under polluting environment.

KEY WORDS: Municipal sewage, concrete, microbe corrosion, durability appraisal, artificial neural network

独创性声明

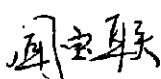
本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名： 签字日期：2006年2月18日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期：2006年2月18日

签字日期：2006年2月20日

第一章 绪论

21 世纪,人口爆炸,资源消耗过度,环境污染以及生态平衡严遭破坏等问题日益突出,“可持续发展”观念越来越引起人们的高度重视,并成为当今世界各国所面临的跨世纪的重大课题。1992 年联合国环发大会在巴西里约召开并通过了以实施可持续发展战略为核心内容的全球“21 世纪议程”后,我国十分重视这一问题,1994 年我国通过了“中国 21 世纪议程”,“九五”计划和 2010 年远景目标中又明确将可持续发展作为一个长远的发展战略。

我国人口占世界总人口的 20%以上,而主要矿产资源人均占有量严重不足:按人均计算,我国属于贫资源国,煤炭、石油、天然气、可耕地、水资源和森林资源的人均拥有量仅为世界平均值的 1/2、1/9、1/23、1/3、1/4、1/6。在经济快速发展的今天和未来很长一段时期,能源和资源短缺将影响我国经济的跨越式发展^[1]。要保证国民经济健康发展,必须要解决资源战略问题,大力开展能源节约与资源综合利用,是保障国家经济安全和长远发展的重大战略措施^[2]。

自然资源是国民经济和社会发展的重要物质基础,随着经济发展和人口增多,人类对自然资源的巨大需求和大规模的开采消耗已导致资源基础的削弱、退化、枯竭和生态环境的破坏。统计表明,现在我国年排放二氧化硫近 2000 万吨,酸雨面积已占国土面积的 30%^[3],空气质量达标城市仅占 1/3,流经城市的河段 70%受到不同程度污染,固体废弃物堆存量已达 70 多亿吨,尽快遏制生态环境恶化状况,改善环境质量已成为我国可持续发展亟待解决的问题^[4]。能源节约与资源综合利用是解决环境污染的重要途径之一。据英国世界观察所的资料表明,目前世界原料和能源的 40%用于建筑业^[5],而我国则占到 60-70%,世界混凝土的每年用量近 100 亿吨^[6],钢筋混凝土在国民经济中占有非常显著的位置,成为人类社会生活、文化生活的基础^[7]。

1.1 课题背景-混凝土工程耐久性问题

1.1.1 混凝土的发展概况

从 1824 年波特兰水泥的发明算起, 混凝土材料至今已有 180 多年的历史, 是近现代最广泛使用的建筑材料, 也是当前最大宗的人造材料。混凝土在建筑、市政、桥梁、地下、水利、海洋、核工业、军事等众多工程领域都发挥着其它材料所无法替代的作用和功能。多年来混凝土也一直被人们当作是一种相对于钢材、木材等建筑材料来说, 适用范围广, 价格便宜, 易浇注成型, 力学性能较稳定, 比较耐久, 有时还可以有效地利用一些工业固体废料的节能型建筑材料。水泥混凝土从问世以来, 经历了低强度、中等强度、高强度乃至超高强度的发展历程, 似乎人们总是乐于追求强度的不断提高。一方面是由于生产水平的提高, 另一方面也是由于使用者的要求。提高混凝土的强度, 可以减小构件断面尺寸而增加建筑物的使用空间, 降低配筋率、减轻结构自重而提高抗震性能, 降低工程总体造价。自美国芝加哥在 1965 年以 50 MPa 混凝土浇注 Lake Point Tower 的一些柱以来, 北美和其他国家到处都在用高强混凝土建造高层建筑。芝加哥 79 层的 Water Tower Place 大楼柱子采用了 60MPa 混凝土; 1988 年和 1989 年建于美国西雅图的 2 幢钢-混凝土组合结构高层房屋, Two Union Square 和 Pacific First Center 中, 其 3m 和 2.2m 直径的钢管混凝土柱则用 C120 级高强混凝土作为芯部混凝土^[8]。

同世界范围的发展趋势一样, 我国水泥与混凝土的发展趋势也是不断提高强度。上世纪 50 年代我国混凝土设计强度平均为 15MPa; 70 年代平均强度为 20MPa; 预应力混凝土仅使用 40~45MPa; 80 年代平均强度提高到 25~30Mpa, 90 年代大量使用的混凝土设计强度已达 30~40MPa; C50 以上高强度混凝土已在大城市建设中大量用于预制构件、高层建筑和大跨度桥梁中。高效减水剂的使用, 不仅使高强混凝土得以实现, 而且大大改善了混凝土的施工性能, 推进了预拌混凝土的发展, 减少了混凝土浇筑的缺陷^[9]。高强混凝土仅仅是以强度的大小来表征或确定其何谓普通混凝土、高强混凝土与超高强混凝土, 而且其强度指标随着混凝土技术的进步而不断有所变化和提。早期, 人们把强度在 C30 以上的混凝土称为高强混凝土, 后来发展为 C50, 现在随着外加剂的发展, 普遍认为 C60 以上的混凝土为高强混凝土。提高混凝土强度的方法是采用高标号水泥、降低水灰比和增加单方水泥用量, 片面提高强度而忽视其他性能的倾向, 会造成水泥生产向大幅度提高比表面积和增加硅酸三钙、铝酸三钙的含量发展, 增加了水泥中水化热大、收缩倾向大、抗化学侵蚀性差的组分。混凝土中单方水泥用量增加, 也造成了混凝土收缩增大和由于内部温升增大、产生温差应力而增加开裂的

倾向。

对混凝土耐久性的认识经历了一个曲折的过程,这是因为耐久性的检验需要有很长的年限。过去人们设计混凝土只单一以强度作为设计指标,导致很长时期以来人们一直将注意力放在了混凝土强度的不断提高上,而传统的混凝土主要依靠降低水灰比和选用高标号水泥等措施获得,这在某种程度上与现在高耐久必须降低水灰比的观点暗合,因此,长期以来人们一直认为高强必定高耐久,这一认识在高性能混凝土提出之后发生了转变。美国学者 S.P.Shah 指出:“尽管高强混凝土具有较高的强度和较低的渗透性,但是高强混凝土并不具有所需要的综合耐久性^[10]”。冯乃谦教授^[11]也认为,应该把高性能混凝土与高强混凝土有所区分。从材料的“性能”的含义而论,既包括力学性能的概念,也还包括了一些非力学性能的概念,如高填充性、不离析、抗渗性、抗侵蚀性、体积稳定性等等。因此,混凝土的技术进步不能以高强为目标,而应是高性能,单纯以高抗压强度来表征混凝土的高性能是不确切的。

不久以前,人们才觉悟到混凝土并不象原来设想的那样耐久^[12]。在人们的印象中,混凝土的强度与混凝土的耐久性是一致的,但是近四五十年以来,混凝土结构物因材质劣化造成过早失效以至破坏崩塌的事故在国内外都屡见不鲜,并有愈演愈烈之势^[13]。

1.1.2 水泥混凝土的耐久性危机

国内外大量破坏实验和使用实例证明:在设计强度足够的情况下,混凝土结构仍遭到严重破坏,主要原因是由于混凝土的使用条件不同,随着时间推移混凝土的耐久性不够而遭到破坏,造成了惊心触目的自然资源和巨额维修、重建的资金浪费^[14]。据统计,全球每年因腐蚀损失高达 7000 亿美元,占各国国内生产总值(GDP)2%~4%,为地震、台风、水灾自然灾害造成损失的 6 倍。美国一家国际机构调查显示,一个国家的腐蚀损失一般占该国国民生产总值的 3%~5%^[15],由于混凝土结构的腐蚀老化,欧洲许多国家大约要花费建筑物造价的 50%用于维护和保养^[16],美国统计数字表明,1975 年,由于腐蚀引起的损失大约为 700 亿美元(其中 40%源于钢筋混凝土腐蚀),1985 年上升到 1680 亿美元(40%源于钢筋混凝土腐蚀),1995 年为 3000 亿美元(50%源于钢筋混凝土腐蚀)^{[17][18]},而 2004 年的数据则直线上升到 4400 亿美元(50%源于钢筋混凝土腐蚀),专家估计,我国在这方面的损失约为 3000 亿元人民币^[19],触目惊心,解决混凝土结构的腐蚀,延长其耐久性势在必行。

混凝土耐久性指混凝土结构在自然环境、使用环境及材料内部因素作用下,在设计要求的目标使用期内,不需要花费大量资金加固处理就能保持其安全、使用功能和外观要求的能力^[20]。混凝土耐久性的不足,所造成的损失是多方面的,涉及资源、能源和环境,直接影响我国经济的健康发展。

随着各项建设的飞速发展,每年将大量的废旧水泥混凝土汇入建筑的垃圾中,日积月累,它们将大量、大面积沉积,造成潜在的灰色污染。它们不能融汇到土壤中去,不能有效地改良利用,不能在上面种植。尽管这些混凝土垃圾被认为对人无毒无害,但大量的堆积、存在,同样影响我们自然的生存环境。

水泥工业是 CO₂ 和 SO₂ 及 NO_x 的排放大户, SO₂ 及 NO_x 会形成酸雨, CO₂ 造成温室效应,影响全球气候^[21]。以 2000 年为例,水泥产量约 6.0 亿吨,其中熟料约 4.2 亿吨,水泥工业生产环节粉尘年排放 1200 万吨(2-0%排放量)、废气排放 CO₂ 4.2 亿吨(1T CO₂/T 熟料)、SO_x 100 万吨(0.24kg SO_x/T 熟料)、NO_x 63 万吨(0.15kg NO_x/T 熟料),目前水泥生产粉尘排放量占全国工业生产粉尘排放量的 27.1%,二氧化碳排放量占全国工业生产二氧化碳排放量的 21.8%,二氧化硫排放量占全国工业生产二氧化硫排放量的 4.85%。

我国水泥产量已连续近 19 年居世界第一,目前占世界总产量的 50%左右;2004 年水泥产量已达约 9.4 亿吨。按照我国 2003 年 8.25 亿吨的水泥实际消费量来测算,60%的水泥用于商品混凝土或现场混凝土的拌制,则全国混凝土总的用量约为 15 亿立方米,由此估算用于混凝土中的砂、石、水泥、水等基本原材料年用量分别约为 10.7 亿吨、17.3 亿吨、5 亿吨、2.7 亿吨。可以看出,为生产混凝土,我国每年要开采砂石近三十亿吨;而且预计到 2005 年全国混凝土用量将达到 21 亿立方米,2010 年将达到 25 亿立方米,骨料消耗数量将更加惊人!而我国石灰石矿物储量仅有约 450 亿吨,可开采利用的约 250 亿吨,依据目前的技术经济情况,每年生产水泥就要消耗大约 7 亿吨石灰石,假定石灰石只用于生产水泥,35 年之后中国水泥生产也将难以为继。这还是依据全国总的储采比来计算的,如果考虑地区间储采比的不平衡性,许多地区在不远的将来,就会面临石灰石资源枯竭的危机。

水泥工业是高耗能产业,资源消耗约 1 吨石灰石/吨水泥,平均电耗 105kwh/T 水泥。目前,我国已成为煤炭的世界第一消费大国,石油和电力世界第二消费大国。总体上看,经济的快速发展受到资源状况、能源供给和环境承受

能力的约束，能源问题对已高速行进多年的中国经济列车的瓶颈作用日益凸显[22]。

我们不得不正视我国能源、土地、水、材料等资源严重短缺而实际利用效率低，环境污染严重且仍在不断加剧的事实，在混凝土材料的开发方面，不仅仅要开发节能技术，更重要的是提高混凝土耐久性。若能延长混凝土建筑物的寿命，譬如提高一倍，则相应地资源、能源、资金和对环境污染的影响就减了一半。我国建筑与基础设施面临着三个方面的腐蚀危害：来自大环境（自然环境——大气、土壤、水、温度、湿度等），来自小环境（如工业环境中的酸、碱、盐，气、液、固、粉尘等腐蚀介质）以及来自人为制造的腐蚀环境（污染、酸雨、撒盐、滥用海砂等）。与国外比较，我国的腐蚀环境更为严酷，我们的认识、技术与管理水平还不够高，我国建筑与基础设施的耐久性与使用安全，将面临更为严峻的考验[23]。

1.1.3 高性能混凝土的发展

1986年挪威学者首先提出高性能混凝土（HPC, high performance concrete）的研究[24]，并在1990年5月美国国家标准与技术研究院（NIST）和美国混凝土协会（ACI）召开的会议上提出。尽管各国学者都一直在对HPC的具体定义展开着热烈讨论，但至今似乎仍未达成一致，主要分歧在于所谓的高性能是否是一个十分全面的概念。

什么叫高性能混凝土，各国学者，甚至各个学者有自己的理解和表述，至今没有一个得到公认的定义。不同的国家，不同的学者因有各自的认识、实践、应用范围和目的要求上的差异，对高性能混凝土曾提出过不同的解释和定义，而且在性能特征上各有所侧重。一些美国学者更强调耐久性和尺寸稳定性，而日本一些学者偏重于高工作性[25]。P.K.Mehta早在1990年就提出：“把高强混凝土假定为高性能混凝土，严格地说，这种假定是错误的”[26][27]。“美国NIST与ACI对高能混凝土命名时，曾提出一个定义：高性能混凝土是具有某些性能要求的匀质混凝土，必须采用严格的施工工艺，采用优质材料配制，便于浇捣、不离析、力学性能稳定、早期强度高、具有韧性和体积稳定性等性能的耐久的混凝土，特别适用于高层建筑、桥梁以及暴露在严酷环境中的建筑结构”[28]。近年来，美国混凝土学会又给出一个文字上较精练的定义：“高性能混凝土是一种要能符合特殊性综合与均匀性要求的混凝土，此种混凝土往往不能用常规的混凝土组分材料和

通常的搅拌、浇捣和养护的习惯做法所获得高性能混凝土,可以认为是在高强混凝土基础上的发展和提高,也可说是高强混凝土的进一步完善。根据工程建筑的要求,高性能混凝土应包括不同强度等级的高性能混凝土,如普通强度的高性能混凝土、高强高性能混凝土。而高性能混凝土则由于其技术物性的多元化,诸如良好的工作性(施工性),体积稳定性、耐久性、物理力学性能等等而难以用定量的性能指标给该混凝土一个定义。我国已故的吴中伟院士也在 1996 年提出:“有人认为混凝土高强度必然是高耐久性,这是不全面的,因为高强混凝土会带来一些不利于耐久性的因素……。高性能混凝土还应包括中等强度混凝土,如 C30 混凝土^[29], 1999 年又提出:“单纯的高强度不一定具有高性能”。如果强调高性能混凝土必须在 C50 以上,大量处于严酷环境中的海工、水工建筑对混凝土强度要求并不高(C30 左右),但对耐久性要求却很高,而高性能混凝土恰能满足此要求。高性能混凝土最核心内容是优异的耐久性,也就是说高性能混凝土首先应具备高耐久性,同时兼有良好的工作性和适宜的强度。即高性能混凝土未必要追求很高的强度指标。因为大量使用的钢筋混凝土建筑物,如低层和多层房屋及高层房屋的上层部分,又如海工、水工混凝土,尤其是一些大体积混凝土,对强度要求并不高(C30 左右),但对耐久性要求都很高,如日本明石海峡大桥 2 号和 3 号大体积柱基,91d 设计强度只有 17MPa(配制强度为 24MPa,实测 91d 强度为 42MPa),但为了保证这一 20 世纪全世界最长悬索桥的安全性和使用寿命,混凝土是按耐久性设计的,属于高性能混凝土^[30]。

解决混凝土耐久性问题最为经济和有效的办法,是采用较低水胶比且有矿物掺合料的高性能混凝土。高性能混凝土的配制特点是低水胶比,选用优质原料,并除水泥、集料、水之外,必须掺加数量足够的矿物细掺料和高效外加剂。常用矿物细掺料主要有粉煤灰、矿渣粉和硅灰等等^[31]。我国已故科学家吴中伟院士认为,高性能混凝土应具有下列特征^[32]: ①更多地节约水泥熟料,降低能耗与环境污染; ②更多地掺加以工业废料为主的细掺料; ③更大地发挥混凝土的高性能优势,减少水泥与混凝土的用量。细磨掺合料不仅能够代替较多的熟料,并且不降低强度,还能够改善混凝土的某些性能,尤其 90 天以后强度有明显增加。这样,既利用了废渣,又大量减少了熟料。目前,国际上对近代混凝土的概念已由高强度转向高性能,虽然商品混凝土强度等级逐渐发展到 C60 及 C80,但 C25~C35 强度等级的普通混凝土仍占总供应量的绝大多数,因而,普通强度混凝土的高性

能化是当前的研究重点。

混凝土的耐久性与环境息息相关，因此，本文认为混凝土的高耐久性不仅取决于其所选用的材料、配比，而且也取决于所处环境，高耐久是一个相对的概念，在某种环境下具有高耐久性，而在另一个环境下可能会很快劣化。

1.1.4 污水环境下混凝土的耐久性现状

随着城镇的不断扩大、人口的急剧增加和经济的快速发展，工业废水及生活污水量逐年增长。而长期以来，在我国城市建设快速发展的过程中，由于对环境保护基础设施建设重视不够、投入不足，大量垃圾在城市边缘露天堆放或简易填埋，污水直接排入城市水系及相关流域，造成江河湖泊水质恶化和地下水污染，城市环境污染问题日益突出。全国多数城市地下水受到一定程度的点状或面状污染^[33]。表现为局部地区地下水部分水质指标超标，主要有矿化度、总硬度、硝酸盐、亚硝酸盐、氨氮、铁、锰、氯化物、硫酸盐、氟化物、pH 值等。在污染程度上，北方城市重于南方城市，尤以华北地区污染较突出。

2000 年，全国污水排放总量为 415 亿吨。其中工业废水排放量 194 亿吨，城市生活污水排放量 221 亿吨。生活污水的排放量超过了工业污水，成为影响水体的主要污染源^[34]。2003 年，全国废水排放总量增加到 460.0 亿吨，比上年增长 4.7%。其中工业废水排放量 212.4 亿吨，比上年增长 2.5%；城镇生活污水排放量 247.6 亿吨，比上年增长 6.6%。新加坡《联合早报》报道指出，目前中国最大污染源是城市排放的生活污水^[35]。举例如江西省会南昌的生活污水处理不到 20%，省内其他城市为零。首都北京，污水处理率也只有 56%，每年大约有 60 亿吨的污水未经处理直接流入附近河道。

为保护环境，促进城市经济的可持续发展，国家对环境治理的投资力度正在加大，各大城市结合自身特点，分别制定了污水治理的总体规划，城市污水处理厂的建设正在逐步展开。根据“十五”计划纲要和《“十五”城镇化发展重点专项规划》，“十五”期间要新增城市污水日处理能力 2600 万立方米，垃圾无害化日处理能力 15 万吨，2005 年城市污水集中处理率达到 45%，50 万人口以上的城市达到 60%以上。

在城市环境工程中，输送和处理污水的构筑物如排污管、初沉池、曝气池和氧化沟、二沉池等都是钢筋混凝土结构。这些贮池一般为埋地式、半埋地式的

封闭、半封闭或敞口露天形态，长期受酸碱等化学品、工业污水、工业大气、紫外线、固体颗粒的流动磨损、冲刷等因素的作用，存在着酸碱腐蚀、大气腐蚀、磨蚀、渗透式胀裂的物理侵蚀，菌藻类的微生物腐蚀等多种复杂的腐蚀形态，要经历一年四季的温差变化，还会发生胀裂渗透的物理性破坏，从而形成严重的腐蚀^[36]。

国外污水处理进行的很早，问题也更突出，日本近年来调查了几座污水处理构筑物，服役时间从3到不等22年。在服役3年的构筑物没有发现明显的劣化，但发现了腐蚀的迹象，而服役年限时间长的结构，如泵井和贮泥池中，砼表面看到20~30mm厚度的软化膨胀，特别是露天部分的泵井和贮泥池，砼表面膨胀、剥落后钢筋露出，发锈，从X射线衍射的结果确认膨胀部位的生成物是二水石膏。另外，蓄水井、曝气池中的中性严重，初次沉淀池的出水水路、污泥浓缩池内存在严重的劣化，有的部位虽然作了环氧保护层，但从处理水溢流处的上部，大部分保护层剥离，在剥离了的部位看到白色膨胀生成物。从贮泥池的换气管取到的凝结水的成分作分析的结果，硫酸离子浓度为13000mg/L，pH值为1.2，确认生成了高浓度的硫酸。1982年，日本下水道事业团体对冲绳县的下水管路劣化问题进行了调查，并报告中指出：在开始使用后六年期间，劣化的厉害部分看到混凝土表面剥离、钢筋露出、发锈，这些现象多数发生硫化氢的管壁上，从而确认了硫酸菌的生存，从微生物活动角度，说明了硫酸生成的机理^[37]。

在我国，上世纪50年代开始大规模建设地下排水管网，排水管道多为混凝土制造，近年来也发生了类似的腐蚀案例^{[38][39][40]}。以国内最早的污水厂—天津纪庄子污水处理为例，该厂始建于上世纪80年代，占地面积约35公顷，目前处理规模26万立方/日，服务面积37.7平方公里，服务人口108万人。采用传统活性污泥法二级处理工艺：一级处理包括格栅、泵房、曝气沉砂池和矩形平流式沉淀池；二级处理采用空气曝气活性污泥法。构筑物均为钢筋混凝土结构，根据该厂建厂之初，1986-1992年的统计数据表明，仅仅6年维修费用达2500多万元，占运行费用的30%，随着时间的延续，破坏的加剧，维修费还要不断攀升。经实地勘察，该厂钢筋混凝土的病害非常严重，主要表现为：

半埋地式混凝土池壁外壁砂浆抹灰层出现大面积龟裂和剥落；

半埋地式混凝土池壁外壁混凝土局部严重开裂；

混凝土隔栅出现严重破损和磨蚀；

予埋铁件全部锈蚀，周边破损严重；

结构钢筋出现部分锈蚀；

池内水下部分存在部分气蚀破坏；

混凝土过水孔道冲磨破坏严重。（见图 1）

韩静云、张小伟调查服务期 15 年的苏州城西污水处理厂^[41]，发现各混凝土构筑物都有不同程度的腐蚀现象。初沉池中，污水入水口处的混凝土池壁已严重受损，面层水泥砂浆脱落，粗骨料外露，部分混凝土结构的表面甚至已无水泥砂浆，严重处混凝土已完全破坏；曝气池混凝土表面受损，砂浆层剥落；二沉池污水液面处砂浆层剥落。依混凝土受损程度排序分别为：初沉池最严重，曝气池次之，二沉池最弱。这种现象与混凝土构筑物内所含污水的有机物浓度由高到低相吻合，即池内有机物浓度越高，混凝土腐蚀越严重。

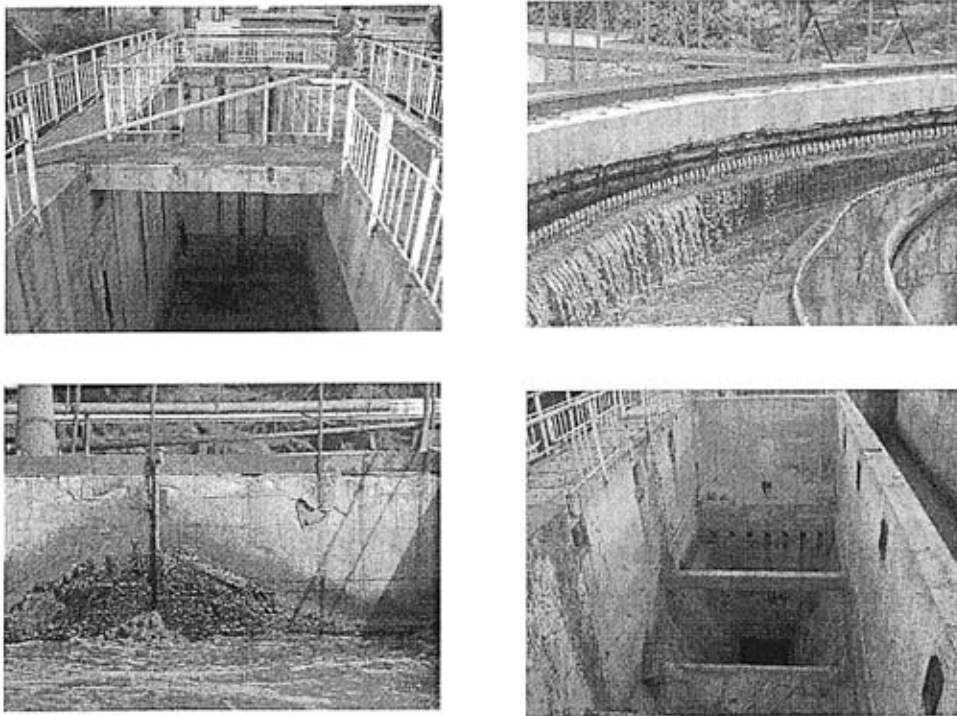


图 1 污水处理厂混凝土结构的病害

除此，在南京、上海、重庆、哈尔滨等地的污水厂也都发现了严重的腐蚀，而这些构筑物最长的也才服役 20 余年，提高污水环境下的混凝土耐久性迫在眉

睫。

1.2 国内外研究现状

1864 年 Meyer 就发现废水系统中的硫酸根离子会产生硫化氢, 反应以藻类为媒介^[42]。混凝土污水管的腐蚀最早由 Olmsteadt 和 Hamlin 于 1900 年在洛杉矶遭到快速腐蚀污水管中发现^[43], 然后是开罗、开普敦、奥林奇卡文蒂、墨尔本等地先后发生地下污水系统混凝土受侵蚀破坏的事件^[44]。最初人们以为仅仅因为化学反应而产生腐蚀, 但污水检验的结果表明, 污水中酸类物质不足以引起混凝土破坏, 在这种情况下混凝土腐蚀就成了一个不解之谜。此后世界的其它地方, 尤其是美国、德国、东南亚各国, 以及日本等地也发生了相似的事件^{[45][46][47]}。据五个城市污水设施腐蚀调查的报导, 钢排污管在 18 个月后就产生锈蚀, 混凝土排污管道在 10 年后内壁剥蚀, 为数不少的用作污水管道的石棉水泥管在 5-10 年受侵蚀, 铸铁管的接头也受到严重腐蚀, 一个泵站的铸铁管接头在 6 至 7 年后内层几乎消失。然而人们并没有像对待酸类、盐类等物质侵蚀混凝土那样, 对微生物腐蚀混凝土的情况予以重视。1945 年 Parker 在墨尔本作了关于澳大利亚墨尔本市的下水管路系统中微生物学的劣化机理的报告, 混凝土的生物腐蚀是由微生物引起的生物化学过程腐蚀过程, 是自然界硫循环的一部分, 这种化学反应的结果被称为生物硫酸腐蚀, 并经实验证明, 混凝土的破坏与硫酸还原菌的数量成正比^[48], Parker 在腐蚀混凝土中分离出一种 Thiobacillus 属产酸菌, 名为 Th.Cocercitivoros, 能在 pH=1 或更低的范围内繁殖, 并使污水腐蚀速率高到能观察得出的程度: 硫氧化细菌产生的硫酸, 迅速降低了污水管表面的 pH 而产生腐蚀作用。Parker 把这种能在硫酸中生存的细菌称为硫酸盐还原菌(SRB), 也称为混凝土腐蚀菌或噬砷菌, 其主要侵蚀的对象就是地下排污管, Vincke, E 借助 DGGE 技术在污损的地下管路中检测到了这种细菌^[49]。

1959 年 Pomeroy 对加利福尼亚洛杉矶城区排水系统使用了 35 年的污水管线进行了有关微生物腐蚀的研究, 发现 0.25%的管线(7.5km)受到了微生物腐蚀。自此引起了世界各国专家对微生物腐蚀的重视, 在德国汉堡成立了跨学科领域的组织, 对微生物腐蚀进行综合调查研究^[50], 专家们研究讨论了加利福尼亚、澳洲、非洲、中东、近东、南美洲和新加坡的案例, 认为材料的微生物腐蚀是一个涉及

到多学科的交叉性的科学问题,它需要由生物学家、化学家、材料学家以及结构工程专家共同来研究^[51]。1972年, Thistle-thwayte 提出了污水对混凝土排水管道壁的腐蚀的机理^[52]。其主要论点是,沉积在管道底部粘泥层中所含的硫酸根离子被硫还原菌还原生成硫化氢,硫化氢逸入管道上部空间,与管壁接触,并与细菌产生生化反应,生成硫酸,混凝土管壁在硫酸的作用下导致破坏。其后,日本的 Tulliani, J. M^[53], 俄罗斯的 Valls, S^[54], 瑞士的 Bindschedler, D^[55], Urchenco, V. A^[56]和 Yamanaka, T^[57], G.Ruffert 也注意到了这种腐蚀是由于微生物造成,并对此分别作了保护措施的报告。针对污水的腐蚀,国外许多学者从实验角度进行了大量研究工作^{[58][59][60][61]}。W.Sand 等为了探明微生物产生硫酸,劣化混凝土的耐久性、劣化过程,开发了能控制温度、湿度、硫化氢浓度、暴露的硫氧化菌种类等试验条件的模拟试验装置,再现了腐蚀过程。Aricimen, H^[62]专门进行了为期两年的腐蚀实验,证明高性能混凝土比普通混凝土有着更良好的性能,J.D, GU 和 T.E.Ford 等通过实验证明^{[63][64]},真菌对混凝土的腐蚀与硫细菌程度相当, E. Bock, B. Ahlers 等证明硝化菌^{[65][66][67]}对混凝土的腐蚀也产生非常大的影响。

国内的学者在这方面也做了很多工作^{[68][69][70][71]},其中做得比较深入的是苏州科技学院和同济大学。韩静云、张小伟现场调查了苏州部分污水厂的状况^[72],从理论上分析了影响混凝土耐久性的各个因素^{[73][74]},采用实验室模拟城市生活污水,对常用的两种混凝土进行加速腐蚀浸泡试验,研究厌氧环境下城市污水对混凝土的力学性能的影响,并结合现代测试手段探讨混凝土的腐蚀机理及水泥水化物组成和形貌的变化^[75],同时模拟微生物代谢中间产物有机酸的腐蚀,采用磷酸和柠檬酸缓冲液对两种混凝土进行腐蚀浸泡试验,研究混凝土在两种酸的腐蚀作用下,外观、强度、重量和水泥石矿物组成及微观结构的变化。试验表明,相同 pH 值下,柠檬酸比磷酸对混凝土具有更强烈的腐蚀作用,它们存在不同的反应机理^[76];现场实验也证明污水对混凝土产生腐蚀,且试件所处位置不同,损坏程度也不相同,受污水冲刷的气液界面处最为严重,这种部位应是污水处理设施中混凝土结构耐久性设计时要考虑的重点^[77]。同济大学的贺红珠根据上海城市污水实际组分,配制高浓度人工污水作为腐蚀介质,采用应力腐蚀和干湿交替循环快速腐蚀试验方法,对掺粉煤灰的 C35, C50 混凝土及水泥砂浆进行侵蚀试验。研究表明,混凝土中掺入粉煤灰后,在人工污水中的荷载作用下应力腐蚀、强度损失、膨胀率及钢筋阻锈性能均有显著改善^[78],另外还有很多工程设计人员

[79][80][81][82]针对具体的腐蚀环境进行相应的防护研究,取得了很多成果。

混凝土的微生物腐蚀是一门新学科,它涉及到生物科学,化学,材料科学,水处理科学以及结构工程学等多个领域,是一门交叉性学科,环境不同,混凝土受微生物腐蚀的原因,腐蚀过程和结果各不相同。该领域在我国尚处于研究起步阶段,而且研究多处于南方地区,由于南北方地理位置的不同、气候的差异,生活水平和习惯的不同,混凝土劣化机理各不相同。

在前面介绍的研究中,考虑的因素以单因素为多,如国外的研究多集中于硫酸还原菌的代谢及腐蚀研究,苏州科技学院考虑的主要因素也是微生物的腐蚀,而同济大学考虑的主要因素是化学腐蚀,而实际上污水环境下混凝土的劣化是多因素的叠加,而且在水面附近与水下区域混凝土腐蚀机理、过程也是完全不同的,任何单一因素都不能全面反映劣化本身。同时,大多数的研究中,腐蚀介质—人工污水的配置与实验手段也都有很多值得商榷之处,所进行的研究也多是针对某几个配比的混凝土得出劣化曲线,或定性得到一些结论,没有给出适应性更强的评判模型,不同的混凝土在污水环境下的适应性究竟如何,如何进行预测与评估,是工程界必须要解决的问题。从考虑单一因素到综合因素,从定性研究到定量研究,是科学发展的必然,在本课题中,将着眼我国北方地区进行针对性的研究,进一步探明混凝土的微生物腐蚀机理,寻求混凝土结构性能的衰减规律,预测在不同环境下混凝土的耐久性,提出防范措施,它将对污染环境混凝土的结构设计及使用寿命的延长提供重要依据

1.3 本论文研究的技术路线目及创新点

本课题将系统研究城市污水对混凝土的腐蚀机理,分析结构不同部位的腐蚀、失效模式和不同配比材料劣化的规律,研究不同部位的防护措施,对拟建污水处理系统混凝土材料的选择和耐久性的提高提供必要的参考,对既有结构的防护措施的选择提供依据,最后在实验的基础上,建立人工神经网络数学模型,进行混凝土耐久性预测与评估。

主要研究内容如下:

- 1) 进行人工强化污水的配置
- 2) 研究不同配比混凝土强度发展及影响因素

- 3) 研究富氧污水环境下, 混凝土劣化模型 (模拟水面变动区)
- 4) 研究贫氧污水环境下, 混凝土劣化模型 (模拟地下排污管)
- 5) 研究硫酸盐对混凝土的侵蚀
- 6) 不同环境下, 混凝土体积稳定性研究
- 7) 提高混凝土耐久性措施研究
- 8) 数学模型的建立与混凝土耐久性评价

本课题创新点:

- 1) 提出了腐蚀混凝土的污水强化措施
- 2) 提出了污水环境下混凝土腐蚀的实验方法
- 3) 系统研究了不同环境下各种混凝土腐蚀规律, 建立了相应的数学预测模型
- 4) 建立了基于人工神经网络的污水环境下混凝土耐久性预测评价模型

1.4 本章小结

钢筋混凝土在国民经济中占有非常显著的位置, 而混凝土的耐久性问题一直困扰着我国经济健康有序的发展, 传统的混凝土经历了低强、中强、高强和高性能的变化, 主要的发展方向是从高强转变为高耐久混凝土, 混凝土的高耐久主要通过采用较低水胶比且掺有矿物掺料和外加剂获得。而大体积混凝土中, 中低强度普通混凝土的高性能化更具有十分重要的现实意义, 这一方面节约了大量的资源和能源, 一方面解决了废物利用问题, 是 21 世纪的发展方向。

在污水环境下, 混凝土的微生物腐蚀是一门新学科, 它涉及到生物科学, 化学, 材料科学, 水处理科学以及结构工程学等多个领域, 是一门交叉性学科, 环境不同, 混凝土受微生物腐蚀的原因, 腐蚀过程和结果各不相同。探明混凝土的微生物腐蚀机理, 寻求混凝土结构性能的衰减规律, 预测在不同环境下混凝土的耐久性, 提出防范措施是非常现实与紧迫的课题, 它将对污染环境混凝土的结构设计及使用寿命延长提供重要依据。

第二章 污水处理系统及对混凝土腐蚀分析

我国解决城市污水的净化问题始于二十世纪 70 年代。80 年代, 随着城市化进程的加快和城市水污染问题日益受到重视, 城市排水设施建设飞速发展。根据对 660 个城市的统计, 到 2003 年底, 我国城市污水处理厂的能力相当于 1997 年的 3 倍, 其中二级处理厂的能力接近 1997 年的 4 倍, 城市污水处理厂正在水环境保护中发挥关键的主导作用, 而城市污水处理系统中钢筋混凝土构筑物的腐蚀问题也越来越引起人们的广泛关注^{[83]、[84]}。

城市污水主要有生活污水和工业废水。生活污水来自于人们的日常生活污水, 污水中含大量的粪便、洗涤用品、化妆品、泔水等等, 一般直接进入城市的污水处理系统。我国的工业污水主要来自化工、制药、石化、造纸、食品、制革、纺织、采矿和石油钻探等行业, 工业废水中有大量的腐蚀性或有害性化学物质, 一般需经预处理, 使污水的 pH 值、悬浮物、硫化物、挥发性酚、有机磷等含量达到国家规定的指标, 才可进入城市的排污系统^[85]。

2.1 评价污水的指标

评价污水的指标概括起来有化学、物理、生物学性质三个方面, 并通过不同的指示定性定量地反映, 这些指标称为水质评价指标^[86]。一般地水质评价指标如下:

(1) pH 值

pH 值是指水中氢离子浓度的大小, 在数值上等于氢离子浓度的负对数, 是废水的重要水质指标之一。

(2) 浊度和透明度

所谓浊度, 就是用来表示水质混浊程度的单位。使用浊度计的方法通常是把水的吸光度与标准液的吸光度进行比较测定。所谓透明度, 在日本是用 5 号活字印刷成文字, 置于被测液的底部, 然后通过液层垂直看底部的文字, 以刚刚能辨认出文字的水层高度的厘米数来表示。

(3) 悬浮物 (SS, Suspended-Substance)

所谓悬浮物,也有人称之为“浮游物”。当溶液混浊时,除含有悬浮物外,也含有微量的溶解物。

(4) 溶解氧 (DO, Dissolved- Oxygen)

当废水中含有还原性有机物质时,这些还原性物质就和水中的溶解氧起反应,往往引起水中溶解氧不足。因此,测定水中的溶解氧就能知道水的污染程度。

(5) 化学需氧量 (COD) (Chemical-Oxygen-Demand)

COD 是表示水中的有机物被氧化分解时,所消耗氧化剂 KMnO_4 (COD_{Mn}) 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (COD_{Cr}) 氧化有机污染物时所需的氧的当量,这个氧的当量与有机物的量是有一定比例关系的。

(6) 生物化学需氧量(BOD) (Biochemical-Oxygen-Demand)

BOD 是指在 20 度下培养 5 天测定的溶解氧的消耗量,由于五天的培养阶段可完成有机物碳化过程的约 70%,可间接反映污水中能被微生物降解的有机物的量。

(7) 总需氧量(Total-Oxygen-Demand)

TOD 指在特殊的燃烧器中,以铂为催化剂,在 900℃ 温度下使一定量水样汽化,其中有机物燃烧。再测定气体载体中氧的减少量,作为有机物完全氧化所需要的氧量。

(8) 总有机碳(TOC, Total -Organic-Carbon)

TOC 测定方法与上述 TOD 的测定类似,是用燃烧法测定水样中总有机碳元素量,来反映水中有机物总量。

(9) 有机氮

有机氮是反映水中蛋白质、氨基酸、尿素等含氮有机物总量的一个水质指标。若使有机氮在有氧的条件下进行生物氧化,可逐步分解为 NH_3 、 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 等形态, NH_3 和 NH_4^+ 称为氨氮, NO_2^- 称为亚硝酸氮, NO_3^- 称为硝酸氮, 这

几种形态的含量均可作为水质指标，分别代表有机氮转化为无机物的各个不同阶段。

(10) 有毒物质

主要指对人类健康造成危害的物质，如氰化物、汞、砷化物、铬、铅、酚等。

(11) 生物指标

作为水质的生物指标主要有细菌总数、大肠菌数、病原菌和病毒等。

一般生活污水的指标如表 2-1 所示。

表 2-1 一般的生活污水指标

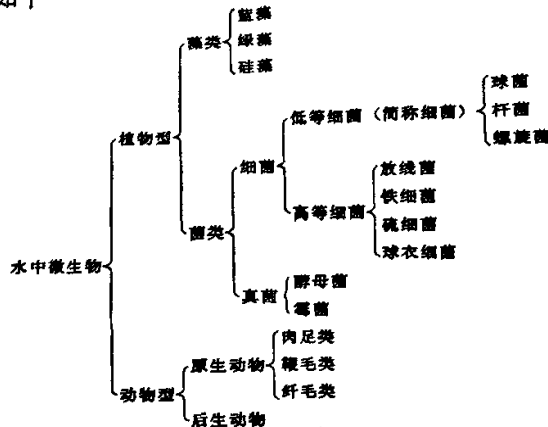
水质指标	COD (mg/L)	BOD (mg/L)	SS (mg/L)	PH	NH3-N (mg/L)	TP (mg/L)
变化范围	250~400	170~300	210~380	6~8	25~35	1~4

2.2 城市污水中的微生物

2.2.1 污水中微生物的种类

污水生物学处理具体来说是通过微生物所产生的酶，氧化分解有机物，从而使水得到净化。其中起主要作用的是微生物，微生物的体积小而表面积大，繁殖速度惊人，能不断地与周围环境快速进行物质交换。污水通过能满足微生物生长、繁殖条件下的设备，微生物便从污水中获取营养成分，同时降解和利用有害物质^[87]。

污水中的微生物如下



在各类微生物中，细菌与污水的关系最为密切，在污水处理中起重要作用。

2.2.2 细菌的生理特性

细菌要维持其生命必须进行新陈代谢。细菌的新陈代谢是细菌不断地从外界环境摄取其生长与繁殖所必需的营养物质，同时又不断地将自身产生的代谢产物(废物)排泄到外界环境中去的过程。新陈代谢包括两个作用，即同化作用和异化作用。同化作用是指吸收能量进行合成反应，将吸收的营养物质转变为细胞物质。异化作用是指分解反应放出能量，将自身细胞物质和细胞内的营养物质分解的过程^[88]。

在细菌细胞内含有大量水分(约占 80%~85%)，其余 15%~20%为干物质。在这些干物质中蛋白质约占 80%，其余为碳水化合物、脂肪及灰分元素，还有少量的维生素等。蛋白质由碳、氢、氧、氮等元素所组成，碳水化合物和脂肪由碳、氢、氧组成。因此，碳和氮是构成菌体成分的重要元素。灰分元素是菌体内无机盐类的主要组成成分，其中磷、硫的含量较高，另外还含有钾、钙、镁、铁、锰、铜、锌、钴等元素，这些元素含量极少，故常称微量元素^[89]。

细菌的种类不同，所需的营养料也不一样。有的细菌能在完全含无机物的环境中生长繁殖，这类细菌叫做自养菌，它们以二氧化碳或碳酸盐作为碳素养料的来源(碳源)，以铵盐或硝酸盐作为氮素养料的来源用。一些细菌需要有机物质方能生长，它们主要以有机碳化物，或有机氮化物为营养源，称为异养菌。在自然界，绝大部分微生物，根据它们对于营养要求都可以归为这两大类。细菌没有摄食器官，但细菌的细胞膜有半渗透性，如果细菌碰到的营养物质是比较简单的、溶解的物质，那么这些物质就很快被吸入细胞，于是通过内酶的作用，迅速完成氧化、合成等一系列生化反应。如果细菌碰到的是复杂的或固体物质及胶体，它就分泌出外酶，把吸附在细胞周围的这种物质分解转化成比较简单的、溶解的物质，再渗入细胞，在内酶的作用下，进行氧化合成反应。这样，细菌就很快长大繁殖起来。同时，废水中的污染物质被迅速氧化分解，废水得到净化^[90]。

有的细菌和高等动物一样进行好氧呼吸。也有的细菌在没有氧气的情况下进行厌氧呼吸。呼吸作用的本质是生物氧化和还原的统一过程。由于呼吸类型的不同，细菌分为好氧菌(需氧菌、好气菌)、厌氧菌(厌气菌)和兼性菌(兼气菌)三类。好氧菌需要氧气，没有氧气就无法生存。好氧菌在有氧的条件下，可以将有机物分解成二氧化碳和水。这个物质分解过程叫好氧分解(好气分解)。厌氧菌只有在无氧的环境中才能生长。厌氧菌对氧气很敏感，当有氧存在时无法生长。厌氧菌

在无氧条件下可以将复杂的过程称为厌氧分解(厌气分解)。兼性氧菌可在有氧或无氧环境下生存,大多数菌都属于此^[91]。

对于其他微生物来说,都可以根据它们生活时是否需要氧气分别列入好氧、厌氧和兼性这三大类中。

微生物从环境中吸收了营养物质,获得了能量,在细胞中借酶的作用起了种种变化,结果使得一部分养料同化为细胞物质或贮在体内的养料。另外,又将一些无用的或多余的物质排泄到体外环境中去。这些无用或多余的物质称为代谢产物。代谢产物有

- (1) 气态代谢产物如二氧化碳、氢、甲烷、硫化氢、氨及一些挥发酸等。
- (2) 有机代谢产物如糖类、酮类、有机酸类、胺类等所谓简单的有机代谢产物(中间产物);复杂的有机代谢产物包括维生素、抗菌素、毒素及色素等。
- (3) 分解产物 复杂的有机物质经外酶分解后而未被吸收利用的部分,如蛋白胨、氨基酸、纤维二糖等。
- (4) 其他 自养微生物产物,如氢、亚硝酸盐、硝酸盐及硫酸盐等。

好氧菌和厌氧菌的代谢活动和代谢产物各不相同,好氧菌的代谢过程如图 2-1 所示

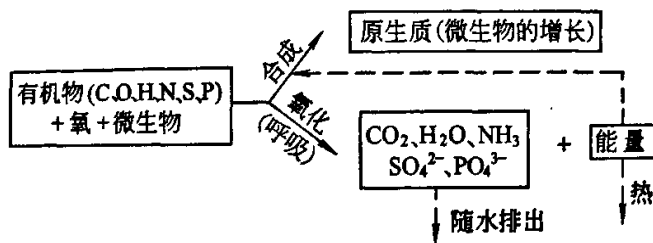
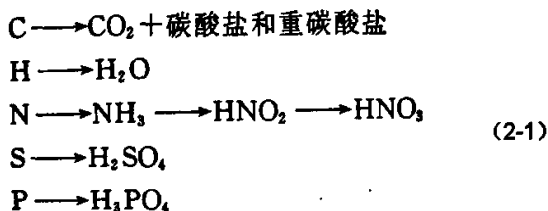


图 2.1 有机物的好氧分解过程



对厌氧菌，其分解反应过程可用图 2-2 表示

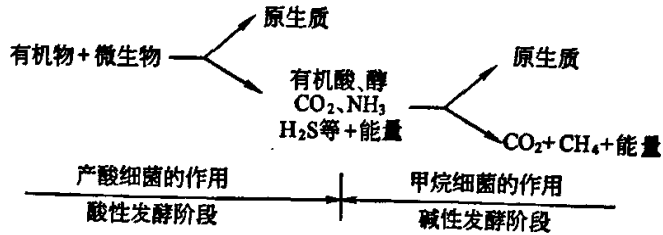
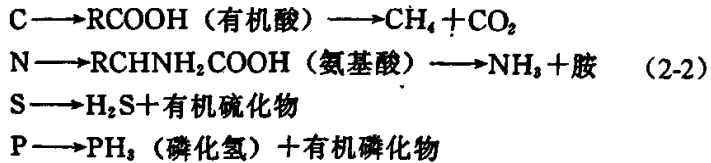


图 2-2 有机物的厌氧分解过程



微生物生长繁殖的速度非常快，一般细菌在适宜的条件下，大约 20~30 分钟就可以分裂一次，如果不断迅速地分裂，短时间内可达惊人的数目，但实际上是不可能的。在培养条件保持稳定的状况下，定时取样测定培养液中微生物的菌体数目，发现在培养的开始阶段，菌体数目并不增加，一定时间后，菌体数目就增长很快，继而菌体数目增长速度保持稳定，最后增长速度逐渐下降以致等于零。如果以培养时间为横坐标，以活菌数的对数值作纵坐标，就可做出一条生长曲线。这条生长曲线 (growth curve) 代表单细胞微生物从生长开始到衰老死亡的一般规律。

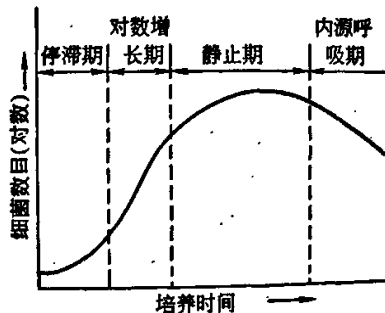


图 2-3 细菌生长曲线

根据微生物的生长速率常数 (growth rate constant)，即每小时的分裂代数的不同，一般把典型的生长曲线粗分为了四个阶段：停滞期、对数增长期、静止期和內源呼吸区^[92]。

(1) 延滞期 (lag phase)

又叫适应期、缓慢期或调整期，是指把少量微生物接种到新培养液刚开始的一段时间细胞数目不增加的时期，甚至细胞数目还可能减少停滞期；细菌为适应新的营养环境所需要的一个过度阶段。

(2) 对数增长期 (log phase)：又叫指数期，指在生长曲线中，紧接着延滞期后的一段时期。此时菌体细胞生长的速率常数 R 最大，分裂快，细胞每分裂繁殖一次的增代时间 (即代时, generation time) 短，细胞进行平衡生长，菌体内酶系活跃，代谢旺盛，菌体数目以几何级数增加，群体的形态与生理特征最一致，抗不良环境的能力强。此阶段细菌已经适应新环境，繁殖迅速，增长数目的对数同培养时间呈直线关系。

(3) 稳定期 (stationary phase)

又叫最高生长期或恒定期。处于稳定期的微生物其特点是新繁殖的细胞数与衰亡细胞数几乎相等，即是正生长与负生长达动态平衡，此时生长速度逐渐趋向于零。

出现稳定期的原因主要有

- 1) 营养物质特别是生长因子的耗尽，营养物质的比例失调，例如 C/N 比值不合适等；
- 2) 酸、醇、毒素或过氧化氢等有害代谢产物的累积；
- 3) pH、氧化还原势等环境条件越来越不适宜等。

稳定期是以生产菌体或与菌体生长相平行的代谢产物，例如单细胞蛋白、乳酸等为目的的一些发酵生产的最佳收获期，也是对某些生长因子例如维生素和氨基酸等进行生物测定的必要前提。稳定期的微生物，在数量上达到了最高水平，产物的积累也达到了高峰，这时，菌体的总产量与所消耗的营养物质之间存在着一定关系。生产上常常通过补料、调节温度和 pH 等措施，延长稳定期，以积累更多的代谢产物^[93]。

4) 内源呼吸期或衰亡期 (decline phase 或 death phase)

稳定期后, 微生物死亡率逐渐增加, 以致死亡数大大超过新生数, 群体中活菌数目急剧下降, 出现了“负生长”(R 为负值), 此阶段叫衰亡期。这时, 细胞形态多样, 例如产生很多膨胀、不规则的退化形态; 有的细胞内多液泡, 革兰氏染色反应为阳性的变成阴性; 有的微生物因蛋白水解酶活力的增强发生自溶 (autolysins); 有的微生物在这时产生抗生素等次生代谢产物; 对于芽孢杆菌, 芽孢释放往往也发生在这一时期。

产生衰亡期的原因主要是外界环境对继续生长的微生物越来越不利, 从而引起微生物细胞内的分解代谢大大超过合成代谢, 导致菌体死亡。

温度是影响微生物生长繁殖最重要的因素之一。在一定温度范围内, 机体的代谢活动与生长繁殖随着温度的上升而增加, 当温度上升到一定程度, 开始对机体产生不利的影 响, 如再继续升高, 则细胞功能急剧下降以至死亡。就总体而言, 微生物生长的温度范围较广, 已知的微生物在零下 12-100℃均可生长。而每一种微生物只能在一定的温度范围内生长。绝大多数微生物最适生长温度在 20-40℃之间, 最低生长温度 10-20℃, 最高生长温度 40-45℃。

每种微生物的生长所需要的环境都有一个 pH 范围, 也有一个最适合生长的 pH 值。环境中 pH 值变化过于剧烈, 对于微生物的生长无疑是非常不利的。它会改变营养物质的供给状态, 影响菌体细胞膜的带电荷性质和稳定性, 还会影响对物质的吸收能力。过酸过碱的环境都会使菌体表面蛋白变性, 最终导致生物体死亡。对于大多数微生物来说, 生长的环境 pH 值为 5-9, 但不同种类的微生物最适合生长的环境 pH 值也不尽相同。例如, 霉菌和酵母菌一般适宜在偏酸 (pH 值为 5 或低于 5) 的条件下生长, 大部分细菌适合在 pH 值为中性的环境中生长。只有极少数的微生物能够在 pH 值低于 2 (强酸性) 或 pH 值大于 10 (强碱性) 的环境中生长, 被称之为嗜酸微生物或嗜碱微生物。因为它们能够正常生长在一般生物难以生存的环境中, 我们把它们看成是极端环境下生长的微生物。

表 2-2 细菌和真菌耐受和适合的 pH 值范围

微生物类型	PH 值范围	说明及微生物举例
嗜酸微生物	2.0-4.0	氧化硫硫杆菌 (Thiobacillus thiooxidans)、嗜酸热硫化叶菌 (Sulfolobus acidocaldarius)、隐蔽热网菌 (Pyrodictium occultum)
耐酸微生物	3.5-6.0	少数细菌耐酸, 如醋杆菌属 (Acetobacter)、乳杆菌属 (Lactobacillus); 多类真菌较喜偏酸性 (pH 值为 5 左右)

嗜中性微生物	6.0-8.0	多数微生物在中性 pH 的环境中生长良好,但多数细菌宜偏碱性 (pH 值为 8 左右),例如产碱菌属 (Alcaligenes)、假单胞菌属 (Pseudomonas)、根瘤菌属 (Rhizobium)、硝化细菌、放线菌等
嗜碱性微生物	9.0-10.0	少数嗜盐碱杆菌属 (Natronobacterium)、外硫红螺菌属 (Ectothiorhodospira)、某些芽孢杆菌

2.3 污水处理方法

污水处理方法主要有物理法、化学法、物理化学法和生物法。其中生物学处理法具有效率高、效果好、处理量大、适用范围广和成本低等优点,因此成为污水处理的主要方法,生物学处理法有很多种形式,见图 2-4。在废水的生物处理中,虽然用于废水处理的生物反应器类型及工艺流程很多(如厌氧—好氧工艺、硫化床工艺、接触氧化法、上流式厌氧污泥床(UASB)工艺、连续批式反应器(SBR)工艺等),视废水类型及污染程度而采取不同的处理策略,但其基本原理都是基于微生物通过酶的作用将复杂的有机物转化为简单的物质,把有毒的物质转化为无毒的物质的方法。根据在处理过程中起作用的微生物对氧气的不同要求,生物处理可分为好气(氧)生物处理和厌气(氧)生物处理两种^[94]。根据处理系统中微生物所处的状况,则可以分为:悬浮细胞法、活性污泥法、生物膜法等。

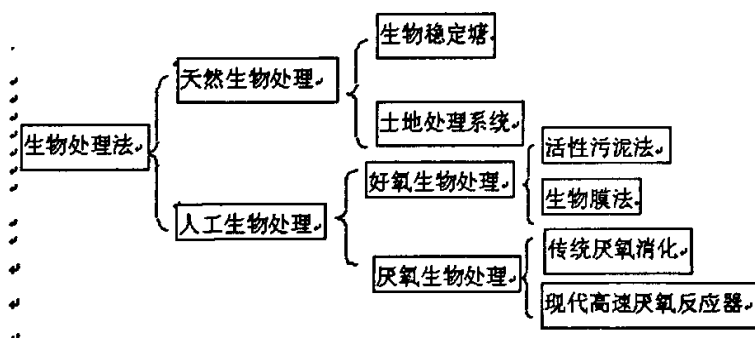


图 2-4 生物学处理法

按处理程度的不同,废水处理系统可分为一级处理、二级处理和深度处理。一级处理只除去废水中的悬浮物,以物理方法为主,处理后的废水一般还不能达到排放标准。对于二级处理系统而言,一级处理是预处理。二级处理最常用的是生物处理法,它能大幅度地除去废水中呈胶体和溶解状态的有机物,使废水符合排放标准。但经过二级处理的水中还存留一定量的悬浮物、生物不能分解的溶解性有机物、溶解性无机物和氮磷等藻类增值营养物,并含有病毒和细菌。因而不能满足要求较高的排放标准,如处理后排入流量较小、稀释能力较差的河流就

可能引起污染，也不能直接用作自来水、工业用水和地下水的补给水源。三级处理是进一步去除二级处理未能去除的污染物，如磷、氮及生物难以降解的有机污染物、无机污染物、病原体等。废水的三级处理是在二级处理的基础上，进一步采用化学法（化学氧化、化学沉淀等）、物理化学法（吸附、离子交换、膜分离技术等）以除去某些特定污染物的一种“深度处理”方法。

我国现有城市污水处理厂 80%以上采用的是生物法，其余采用一级处理、强化一级处理、稳定塘法及土地处理法等，同时，国外许多新技术、新工艺如 AB 法、氧化沟法、A/O 工艺、A/A/O 工艺、SBR 法在我国城市污水处理厂中也开始得到应用^{[95][96]}。

2.4 常用的污水生物处理过程

活性污泥法是最常见的污水生物处理方法，活性污泥（activated sludge）可分为好氧活性污泥和厌氧颗粒活性污泥，不论是哪一种，活性污泥都是由各种微生物、有机物和无机物胶体、悬浮物构成的结构复杂的肉眼可见的绒絮状微生物共生体。这样的共生体有很强的吸附能力和降解能力，可以吸附和降解很多的污染物，可以达到处理和净化污水的目的。污水经格栅、一次沉淀池（初沉池），去除大的悬浮物和沙砾，之后送到好氧反应池，在池中通过曝气或搅拌供给氧气。在活性污泥法中，经处理后排出的水中的大部分活性污泥被沉淀下来返回反应池，这样可以维持很高的微生物密度和活性。当污水停留在好氧反应池期间，一部分有机物被处理成无机物，即矿化；另一部分转化为微生物细胞物质。

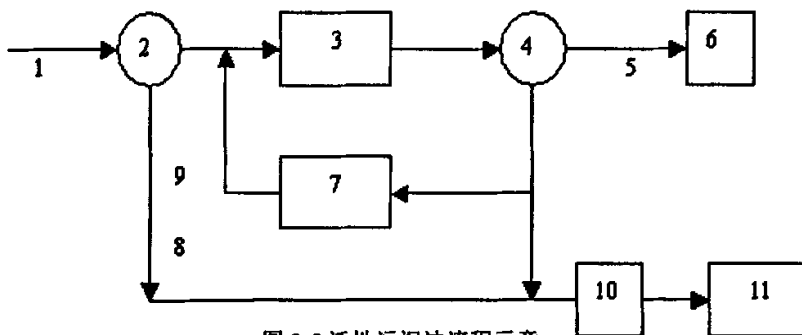


图 2-5 活性污泥法流程示意

- 1、原污水；2、初次沉淀池；3、曝气池；4、二次沉淀池；5、处理后污水；6、回流污泥；7、再生池；8、生污泥；9、剩余污泥；10、污泥浓缩池；11、脱水设备或污泥消化池等。

在活性污泥法中，严重影响处理效果的是污泥的沉降性能。如果活性污泥沉降性能差，由于丝状细菌和真菌的过分繁殖将导致活性污泥膨胀。虽然活性污泥的膨胀机理尚不完全清楚，但通常在碳氮比（C：N）和碳磷比（C：P）的比值较高，水中溶解的氧气浓度较低的情况下容易产生。为维持良好的处理效果，应当避免发生污泥膨胀，因此在活性污泥法中要严格控制进入系统废水的 C：N 和 C：P 的比值，并维持较高的溶解氧水平，这样才能维持良好运行状态。产生的活性污泥除一部分回流利用外，其它多余的则需要另外处理。处理的方法是厌氧消化、填埋或干燥。干燥后的处理物可以用作农业肥料。

废水好氧生物处理是耗能型的废水处理技术，而厌氧生物法是一种既节能又产能的废水生物处理工艺，厌氧微生物有可能对好氧微生物不能降解的一些有机物进行降解或部分降解。厌氧处理法是在贫氧的条件下，由多种（厌氧或兼性）微生物的共同作用下，使有机物分解并产生 CH_4 和 CO_2 的过程，又称厌氧消化。有机物质的厌氧分解，可分为两个阶段。在分解初期，一些微生物把有机物分解成有机酸、醇、 CO_2 、 NH_3 、 H_2S 等，此阶段有机酸大量积累，pH 值随即下降，故称为酸性发酵阶段。在分解后期，由于所产生的 NH_3 与酸发生中和作用，pH 值逐渐上升，甲烷细菌开始分解有机酸和醇，产物主要是甲烷和 CO_2 。甲烷细菌的大量繁殖，加速了有机酸的分解，pH 值迅速上升，此阶段称为碱性发酵阶段，这就是两阶段理论（图 2-6），随着厌氧微生物学的发展，人们又提出了三阶段理论（图 2-7）和四种群理论，典型的厌氧工艺流程如图 2-8。

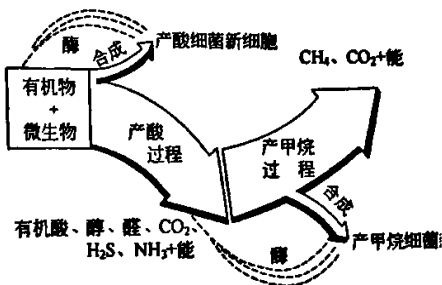
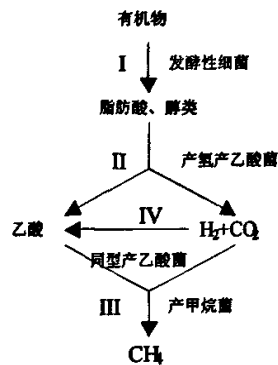


图 2-6 厌氧消化两阶段学说示意



说明：I、II、III 为三阶段理论，I、II、III、IV 为四种群理论；
2) 所产生的细胞物质未表示在图中

图 2-7 厌氧消化三、四阶段学说示意

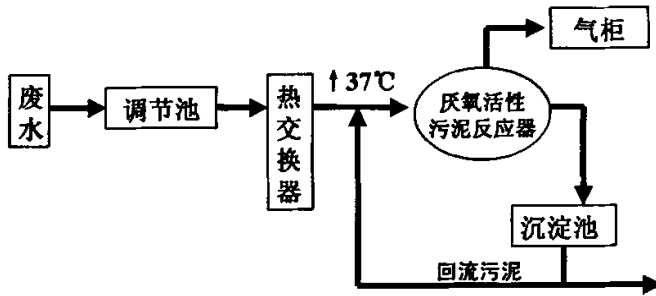


图 2-8 典型的厌氧工艺流程

2.5 污水处理构筑物腐蚀破坏

混凝土属于非均质、多孔性物质，表面布满了大量的孔隙，腐蚀介质沿孔隙进入混凝土内部，与混凝土发生反应，使其变的结构松散，并为钢筋腐蚀创造了条件，同时，温度、液体流速、干湿交替变化、环境、温差及冻胀作用均可加剧腐蚀的进行，下面对污水处理构筑物常见的钢筋混凝土腐蚀作简要分析。

2.5.1 钢筋锈蚀

混凝土中的钢筋，由于处于较高的碱性环境中，其表面形成一层致密稳定的氧化物保护膜(钝化膜)，使钢筋免受腐蚀。而钢筋表面的钝化膜一旦遭到破坏，在存在氧气和水分的情况下，钢筋就会被腐蚀。如果混凝土受到严重碳化，使钢筋表面 pH 值下降，或环境中较多的氯离子扩散到钢筋表面，使钢筋表面钝化膜受到破坏，则混凝土中的钢筋将因失去保护而被腐蚀^[97]。电化学腐蚀是混凝土中钢筋腐蚀的根本原因，电化学腐蚀必须具备两个条件：①钢筋表面形成电位差，即在钢筋表面不同电位区段形成阳极与阴极；② 阳极部位的钢筋表面处于活化状态，可以自由地释放电子，在阴极部位钢筋表面存在足够的水和氧。由于钢筋材质和表面的非均匀性，钢筋表面总有可能形成电位差，因此，在潮湿的环境下就可以发生电化学反应，反应过程如下，

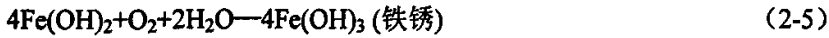
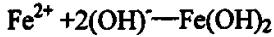
阳极反应：



阴极反应：



综合反应:



钢筋表面生成的铁锈, 体积膨胀数倍, 从而引起混凝土结构开裂。

2.5.2 混凝土物理破坏

2.5.2.1 盐结晶胀裂

在液面以上部位, 由于毛细作用, 混凝土孔隙中充满了液体, 当水位及环境温度变化时, 液相中的盐份析出, 在一定温度和湿度下转化为体积膨胀的结晶水化物, 体积膨胀, 破坏混凝土结构^[98]。下表为各种盐类结晶膨胀率

表 2-3 盐类晶体转化膨胀率

名称	结晶水化物	转换温度 (°C)	膨胀率 (%)
NaCl	NaCl·2H ₂ O	0.15	130
Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	33.0	148
Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32.3	311
Mg ₂ SO ₄ ·H ₂ O	Mg ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	73.0	145
Mg ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	Mg ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	47.0	11

2.5.2.2 冻融破坏

混凝土在拌和过程中, 加入水总要多于水泥的水化水, 这部分多余的水便以游离水的形式滞留于毛细孔内并占有一定的体积, 而在水泥水化后形成的胶凝孔和其它原因形成的非毛细孔中常常混有空气, 在混凝土处于非饱水状态下毛细孔中的水结冰膨胀时, 气孔能起缓冲调节作用, 即它可将一部分未结冰的水挤入胶凝孔从而减少膨胀压力。但当混凝土处于饱水状态时情况则不然, 由于混凝土孔隙中水的冰点随孔径的减小而降低, 胶凝孔中形成冰核的温度在-78°C以下, 胶凝孔水是不可能结冰的^[99]。所以处于饱水状态的混凝土受冻时其毛细孔壁同时承受膨胀压及渗透压, 当两种压力超过混凝土的抗拉强度时, 混凝土就会开裂。在反复冻融循环作用后, 混凝土中的损伤会不断扩大, 其强度逐渐降低甚至完全丧失。一般来说, 混凝土的饱水状态主要与混凝土结构的部位及其所处的自然环境有关, 在大气中使用的混凝土, 其含水量未达到该极限值, 故存在冻融破坏问题

不大,而处于潮湿环境的混凝土其含水量要明显增大。最不利的部位是水位变化区,此处混凝土经常处于干湿交替变化,混凝土表层的含水率通常大于其内部的含水率,且受冻时表层的温度均低于内部的温度,冻害往往是由表层开始逐步深入发展的。

2.5.3 混凝土化学破坏

2.5.3.1 碳化反应

碳化是大气中的 CO_2 与混凝土中的碱性物质的作用过程,是在气相、液相和固相中进行的一个十分复杂的多相物理化学连续过程。混凝土是一个多孔体,空气中的 CO_2 扩散到混凝土内部的毛细孔中,与水泥水化产生的氢氧化钙、水化硅酸钙及未水化的硅酸三钙、硅酸二钙相互作用,形成碳酸钙,使混凝土的碱度逐渐降低^[100]。水泥水化产生大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等碱性水化物,以及水泥中少量 K_2O , Na_2O , 使混凝土具有较高的碱度 ($\text{pH} > 12.5$), 混凝土的高碱度对于保持结构物的耐久性是极其重要的。钢筋在混凝土的高碱度环境中,表面形成一层钝化膜,它是一层不渗透的牢固地粘附于钢筋表面上的氧化物,钝化膜的存在,使钢筋表面不存在活性状态的铁,从而使钢筋免受腐蚀。研究表明,混凝土的高碱度是保护钢筋不腐蚀的最重要的条件,通常 $\text{pH} > 11.5$ 称为保护钢筋的“临界值”^[101]; 而碳化后 $\text{pH} = 8 \sim 9$, 所以,碳化一旦达到钢筋表面,钢筋就会因其表面钝化膜遭到破坏而腐蚀。混凝土保持适当的高碱度,其意义不只在于保护钢筋,还在于保持水泥水化产物的稳定性。水泥石处于一定的碱度中,各水化产物能稳定存在,并保持良好的胶结能力,水泥石中各水化物稳定存在的 pH 值见表。由表 2 可知,碳化使混凝土碱度降低的过程中,水泥水化产物有被分解的可能,最终可能导致混凝土强度降低或丧失。碳化过程中释放出水化产物中的结晶水,使混凝土产生了不可逆的收缩,碳化收缩若在约束条件下进行,往往引起混凝土表面微裂纹,因而又加剧碳化过程;碳化使混凝土变脆,延性变差。

表2-4 水泥石中各水化产物稳定存在的 pH 值^[102]

成分	pH 值
水化硅酸钙	10.4
水化铝酸钙	11.43
水化硫铝酸钙	10.17
氢氧化钙	12.23

2.5.3.2 碱骨料反应

碱骨料反应是指水泥或混凝土中其他成分中的碱与某些活性骨料发生化学反应,引起混凝土膨胀开裂,甚至破坏。按照反应类型,碱骨料反应可分为三种:

①碱、硅酸反应:碱与骨料中活性二氧化硅发生反应,生成碱硅酸盐凝胶,吸水后体积膨胀,引起混凝土膨胀和开裂;

②碱、碳酸反应:碱与泥质石灰质白云石反应,将白云石转化为水镁石,水镁石晶体排列的压力和粘土吸水膨胀,导致混凝土开裂;

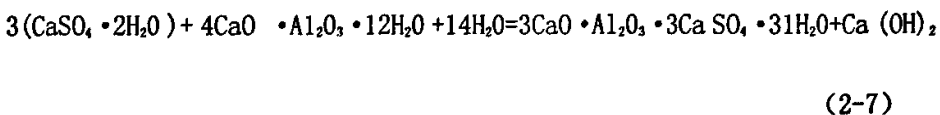
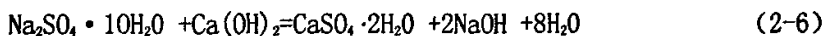
③碱、硅酸盐反应:碱与某些层状硅酸盐骨料反应,使层状硅酸盐岩层间距离增大,骨料膨胀而造成混凝土膨胀和开裂。

不同类型碱、骨料反应的共同特征是:骨料发生膨胀和开裂;混凝土的裂缝形状类似地图状的龟裂,往往是大面积的和内部外部均可发生的;骨料和水泥浆接触的周边发生反应;有反应产物碱硅酸凝胶。迄今为止,世界各国发生的碱、骨料反应绝大多数为碱、硅酸反应^{[103][104]}。

2.5.3.3 硫酸盐侵蚀

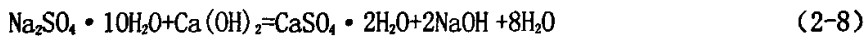
硫酸盐侵蚀混凝土破坏是一个复杂的物理化学过程,其实质是外界侵蚀介质中的 SO_4^{2-} 进入混凝土的孔隙内部,与水泥石的某些组分发生化学反应生成膨胀性产物,而产生膨胀内应力,当膨胀内应力超过混凝土的抗拉强度时,就会使混凝土强度严重下降,导致混凝土遭受破坏。根据结晶产物和破坏类型的不同,硫酸盐侵蚀破坏可分为两种类型^{[105][106]}。

钙矾石膨胀:破坏绝大多数硫酸盐对混凝土都有显著的侵蚀作用,这主要是由于硫酸钠、硫酸钾等多种硫酸盐都能与水泥石中的 $Ca(OH)_2$ 作用生成硫酸钙,硫酸钙再与水泥石中的固态水化铝酸钙反应生成三硫型水化硫铝酸钙 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ 即钙矾石,简写为 Aft)。以 Na_2SO_4 为例,其反应方程式为:



钙矾石是溶解度极小的盐类矿物,在化学结构上结合了大量的结晶水,其体积约为原水化铝酸钙的 2.5 倍,使固体体积显著增大,加之它在矿物形态上是针状晶体,在原水化铝酸钙的固相表面成刺猬状析出,放射状向四方生长,互相挤压而产生极大内应力,致使混凝土结构物受到破坏。钙矾石膨胀破坏的特点是混凝土试件表面出现少数较粗大的裂缝。

石膏膨胀破坏:当侵蚀溶液中 SO_4^{2-} 浓度相当高(大于 1000mg/L)时,水泥石的毛细孔若为饱和石灰溶液所填充,不仅有钙矾石生成,而且在水泥石内部还会有二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)结晶析出,反应方程式为:



从 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 转变为石膏,体积增加的原来的两倍,使混凝土因内力过大而导致膨胀破坏。

2.5.4 混凝土的微生物腐蚀

微生物腐蚀是指微生物引起的腐蚀或受微生物影响的腐蚀(Microbially Influenced Corrosion)。引起混凝土腐蚀的微生物有很多种,硫酸还原菌、真菌、蓝细菌、硝化细菌、几乎各种厌氧菌、真菌,这些细菌不仅造成混凝土的劣化,对其中的钢筋、铁件也造成强烈的腐蚀^{[107][108]},材料的微生物腐蚀是一个涉及到多学科的交叉性的科学问题,它涉及生物学、化学、材料学以及结构工程^[109]。

微生物的腐蚀主要是由其生命活动中产生腐蚀性物质而造成的^[110]。微生物的代谢过程可分为好氧和厌氧两种。好氧代谢主要发生在供氧充分的区域,如曝气池、沉淀池的水面表层等处,厌氧代谢主要发生在贫氧的环境,如地下管网、沉淀池的水下部位等^[111]。两种代谢过程的产物不同,腐蚀机理也不一样。

2.5.4.1 厌氧环境下的混凝土腐蚀

在厌氧生物处理过程中,微生物对有机物的转化分为水解、产酸和甲烷形成 3 个阶段^{[112][113]}。

厌氧水解阶段是指大分子有机物脂肪、蛋白质、多糖等在微生物的作用下,脂肪分解为长链脂肪酸和醇类;蛋白质经氨基酸脱氨基、脱羧基作用分解为有机酸、胺或氨等;多糖分解为二糖、单糖。

产酸阶段的作用菌可分为两大类，一类降解大分子聚合物产生酸，如丙酸、丁酸、乳酸、琥珀酸和乙醇、乙酸等，这些产物除乙酸以外，还是不能作为甲烷细菌产甲烷的基质。另一类微生物把这些低分子物质进一步分解为甲烷菌能利用的基质，如甲酸、甲醇、乙酸、 CO_2 和 H_2 等简单的化合物。

产甲烷细菌利用一碳化合物、乙酸、 H_2 和 CO_2 等产生甲烷。。

在上述厌氧生物处理过程中，微生物在严格厌氧条件下，对有机物质发酵或消化过程中，大部分有机物被分解生成 H_2 、 CO_2 、 H_2S 和 CH_4 等气体。在厌氧发酵中，难分解的大分子物质先在微生物的胞外酶（如纤维素酶、果胶酶、脂酶、蛋白酶）作用下，把有机物分解成为可溶性物质，如有机酸、醇、 CO_2 、 NH_3 、 H_2S 等，此阶段有机酸大量积累，pH 值随即下降，实验表明，脂肪酸、柠檬酸、乳酸等弱酸对混凝土也会造成不同程度腐蚀，其原理与强酸相似，即与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应，生成可溶性盐，逐渐被水溶解带走。

调查表明，厌氧菌侵蚀最严重的部位是地下排污管网，最主要的元凶是硫酸盐还原菌（SRB）^[114]。

硫酸盐还原菌（SRB）是指在厌氧条件下能把硫酸根还原成二价硫的一群细菌，主要是脱硫弧菌属的细菌^[115]。现在，人们发现这类细菌有脱硫弧菌（*Desulfovibrio desulfuricans*），T 硫氧化菌。第一种被称为硫杆菌，或叫做 T 那不勒斯菌。第二种则是一种生物假单胞菌属，也称为嘴硅菌（*Thiobacillus thiooxidans*）。它极容易在管壁上成为菌落，而不易在流动的液流中找到。SRB 最适宜生长的温度为 20-40℃，在压力和温度较高时也能生存。在水流不快处或死水区，如结垢沉淀物或有机物残渣下面，流动管线中的滞留点容易存留。

硫酸盐还原菌属是以无机物为营养源而繁殖的细菌，以氧化硫，硫化氢、硫代硫酸获得生存必要的能量。如前所述，硫杆菌属有三类，有在中性环境附近繁殖的 T 硫氧化菌，其生长增殖区域为 pH4.5-8.0；T 那不勒斯菌，其生长增殖区域为 pH6.0-10；在低 pH 环境下生长繁殖的是噬砷菌，其生长增殖区域为 pH1.0-6.0^[116]。其中使混凝土急剧腐蚀的就是这种噬砷菌。噬砷菌把硫氧化为硫酸，使 pH 值降低，称为嗜酸性微生物。能在高 pH 值下生长的微生物称为嗜碱性微生物。硫酸盐还原菌属于嗜温性微生物。当环境的相对湿度为 95%，温度为 30 度时，细菌繁殖最佳。硫杆菌属于厌氧菌，也就是只有在贫氧的情况下才能生长。氧化还原电位即 Eh 值，以伏特表示。氧化还原电位的高低，对生物的生长有很大的影响。好氧微生物需要最高的 Eh 值，即 0.1V 以上，以 0.3-0.4V 为宜；

兼性好氧微生物适应范围较广, 0.1V 以上进行好氧性呼吸, 0.1V 以下进行厌氧性呼吸, 厌氧微生物要在 0.1V 以下才能呼吸。在微生物的代谢过程中, 所产生的氢、硫化氢等还原物质, 会使环境中的 Eh 值降低。

图 2-8 示意地表达了混凝土管壁的微生物腐蚀的主要过程。污水和废水中的有机和无机悬浮物随水流流动而逐渐沉积于管道底部成为淤泥, 淤泥中的硫酸根离子被硫还原菌还原, 生成硫化氢。释放的硫化氢气体进入管道内未充水的上部空间, 与管壁相接触。在管壁上, 硫化氢由于生物化学的作用, 氧化生成硫酸, 在硫酸的不断作用下, 管壁混凝土被腐蚀。

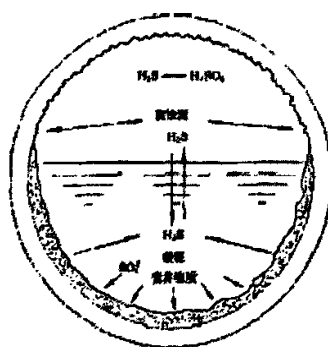
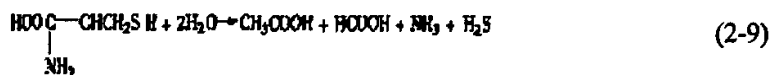


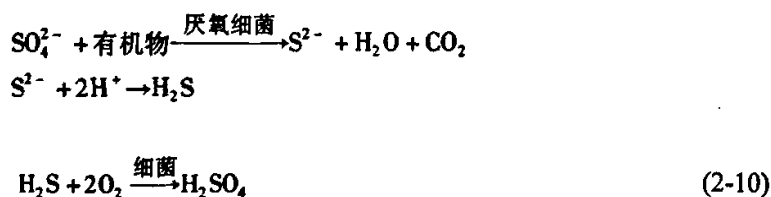
图 2-8 混凝土管中污水腐蚀机理

污水中既有有机的硫化物也有无机的硫化物, 当污水管中的污水流速较低时, 硫酸盐还原菌很容易在管壁上成为菌落。在贫氧条件下, 它能将含硫蛋白质及硫酸盐还原为硫化物, 生成 H_2S , 与水结合形成对混凝土、金属等多种材料有腐蚀的硫酸, 从而使混凝土和钢筋产生腐蚀。

含硫蛋白质在厌氧条件下分解出硫化氢, 方程式如下:



工业废水中的硫酸盐, 在厌氧状态下, 硫酸根作为受氢体, 使硫酸盐还原成 H_2S , 方程式如下:



硫酸还原菌对混凝土污水管形成腐蚀的条件如下：

- (1) 污水中有溶解的硫存在；
- (2) 污水中会逸出硫化氢气体；
- (3) 在污水管内水位线上的管壁上硫化氢被氧化成硫酸；
- (4) 硫酸在污水管水位线以上腐蚀污水管。

由于管壁的温度一般比管中的污水温度低，污水管空气中的湿气将在管壁上凝结，并使污水管中的空气形成对流，被管壁冷却的空气下降，从污水流中部水面逸出的较暖气体上升。其结果在管顶上部的硫化氢浓度最高，被氧化成硫酸的量也最多，形成的硫酸沿管壁向下流动，从而侵蚀污水管壁。在水位线附近的混凝土一般受侵蚀比较严重，因为在水位波动时，被酸侵蚀后的已经降解的混凝土会被污水带走，新暴露出来的混凝土又遭到了酸的侵蚀。

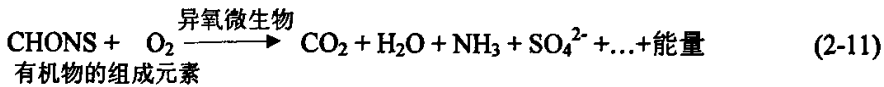
另外，微生物在生长后期或在高碳氮比环境中，或在表面附着期间，产生大量的胞外聚合物。这些聚合物储备了丰富的碳和能量，在营养不足时得到了利用。由硫杆菌产生的胞外聚合物中带负电荷的羧基和羟基与钙形成络合物，从而造成混凝土基体中钙的浸出，使混凝土劣化。

2.5.4.2 好氧菌对混凝土的腐蚀

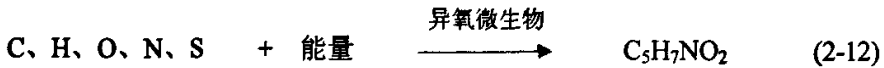
污水中存在大量碳氢化合物、蛋白质、纤维素等有机物质，它们是微生物的营养源，并被微生物分解，消化。而这些微生物被称为好氧菌，它们会消耗污水中的溶解氧。据有关资料介绍，在好氧条件下，污水中存在许多好氧菌。这些好氧菌包括：这类菌常见的有硫杆菌属（*Thiobacillus*）中的排硫硫杆菌（*T. thloparus*）、氧化亚铁硫杆菌（*T. ferrooxidans*）、氧化硫硫杆菌（*T. thiooxidans*）。硫化氢生成菌、*B. snbtillis* 菌、*E. coli* 菌、*P. expmmum* 菌、*A. pollolam* 菌等等。这些细菌在代谢过程中排出有机酸、二氧化碳、硫酸根离子等。在实验中使用的硫化氢生成细菌代谢产物中除了碳酸之外，还有大量的醋酸及丙基酸。由于硫化氢或硫酸离子的生成量很少，因此硫化氢生成细菌引起的腐蚀，应为弱酸——碳酸与有机酸两者共同造成的。有机酸及呼吸作用排出的碳酸是引起砵腐蚀的主要原因。

好氧生物处理过程的生化反应方程式如下：

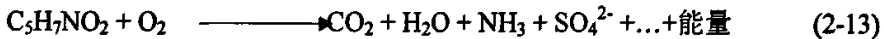
分解反应（又称氧化反应、异化代谢、分解代谢）



合成反应（合成代谢）



内源呼吸（也称细胞物质的自身氧化）



2.5.4.3 真菌对混凝土的腐蚀

在分类学上，真菌不同于细菌。细菌是单细胞的真细菌，而真菌是真核生物，真菌能侵蚀很多有机物，包括聚合物、纤维等，真菌侵蚀混凝土的机理主要有几种。复合有机物如聚芳烃和氯化芳烃，有关真菌在无机材料，尤其是在石材和混凝土腐蚀中的作用的信息非常少。最近分离出来一种能腐蚀混凝土的镰孢菌属的真菌与中间硫杆菌(*T.intermedius*)经过 120 天的培养后能对混凝土产生几乎相同的重量损失。真菌代谢产生柠檬酸、草酸和葡萄糖酸^{[117][118]}，与混凝土中的钙反应，引起混凝土的溶解和做坏。另外，真菌能将菌丝伸进混凝土的内部，增加了破坏面积和增大混凝土的孔隙率。真菌在很宽的环境条件下都有活性，因此由这些微生物引起的破坏比想象的要严重得多。

2.6 本章小结

本章介绍了污水处理的原理和主要的工艺流程，重点介绍了污水中的微生物的生理特点，分别对好氧菌及厌氧菌分解有机物的过程做了介绍，指出其代谢产物是混凝土生物腐蚀的主要原因，尤其对硫酸还原菌进行比较深入的分析，同时，对污水处理构筑物所遭受污水中的化学成分以及由于外界气候等因素造成的混凝土腐蚀也进行了分析。

第三章 人工强化污水的制备

微生物的腐蚀, 早在上世纪初就已被人们所发现。到了上世纪 30 年代, 荷兰学者克尔提出硫酸盐还原菌参与金属腐蚀中阴极去极化理论后才开始受到重视。由微生物引起的腐蚀广泛地存在于地下管道、矿井、海港、水坝以及循环冷却系统, 给冶金、电力、航海、石油及化工等行业带来极大的损失。调查也表明, 地下管线腐蚀的 50%~80%是由微生物引起或参与造成的, 因此, 近十多年来, 对微生物腐蚀的研究日益引起有关部门的高度重视, 越来越多的人从事这方面的考察与研究^{[119][120][121][122]}。

3.1 人工强化污水模型的提出

混凝土的劣化是一个长时间的过程, 因而几乎所有的实验都采取人工强化的方法, 以便在相对短的时间内得到有用的数据。污水对混凝土的腐蚀也同样如此, 污水腐蚀混凝土机理复杂, 包括盐腐蚀、冻胀、盐结晶胀裂、微生物腐蚀等多种作用。因此, 配置适宜的强化污水是本课题的关键所在。

配置强化污水要考虑的因素很复杂, 因为污水既是腐蚀介质, 也是微生物的培养基。常规的微生物培养基主要作用是培养某一种菌类, 所用的营养源如牛肉浸膏、肉胨等, 这显然与本课题的要求相去甚远。对强化污水的配置, 国内只有苏州科技学院和同济大学的学者做过这方面的工作, 但其都有一定的局限。如苏州科技学院配置的强化污水是在原污水中加入营养而成, 更多考虑微生物的腐蚀问题; 同济大学是把原污水中的盐份扩大 100 倍而成, 很可能造成微生物不能正常生长繁殖, 所以更多考虑盐份的作用, 在本文中, 将重点研究人工污水的配置方法, 以期能将各主要因素包括进来。

3.1.1 微生物正常生长繁殖的条件

微生物为了维持正常的生长和繁殖, 需要不断地从外界环境中吸收各种物质, 以便合成自身的细胞物质并获得生命活动所需要的能量, 在这一过程中, 微生物所吸收的物质称为营养物质。这些营养物质为微生物的生命活动提供结构物质、代谢调节物质和能量, 是微生物生长、繁殖和维持一切生命活动的物质基础。

组成微生物细胞的化学物质主要包括 3 类: 水、无机离子、生物分子。水作为生物细胞中最主要的组成成分, 是微生物代谢过程中不可缺少的溶剂。无机离子参与有机物组成或单独存在于细胞原生质中。生物分子主要包括糖、脂、蛋白

质、核酸和维生素等有机化合物,它是生物体和生命现象的结构基础和功能基础。

组成微生物细胞的化学元素有 C、H、O、N、P、S、K、Na、Mg、Ca、Fe、Mn、Cu、Co、Zn、Mo 等,其中 C、H、O、N 是生命体最基本的组成元素, S 是蛋白质的重要组成元素, P 是组成核酸和 ATP 不可缺少的元素。这 6 种元素在微生物体内大量存在,占细胞干质量的 97%,称为大量元素。其余元素也是微生物生命活动所必需的,但在体内的含量很低,称为微量元素。不同种类微生物细胞的化学元素组成也各不相同。根据资料介绍^[123],一般可用下列化学组成实验式表示微生物细胞内各种元素之间的比例关系:细菌为 $C_5H_7NO_2$ 或 $C_{60}H_{87}O_{23}N_{12}P$,真菌为 $C_{10}H_{17}NO_8$,藻类为 $C_3H_8NO_2$,原生动物为 $C_7H_{14}NO_3$,表 3-1 给出了各微生物的化学组成。

表 3-1 微生物细胞的化学组成

主要成分		细菌	酵母菌	霉菌
水分(占细胞鲜重的%)		75~85	70~80	85~90
占细胞干重的%	蛋白质	50~80	32~75	14~15
	碳水化合物	12~28	27~63	7~40
	脂肪	5~20	2~15	4~40
	核酸	10~20	6~8	1
	无机盐	2~30	3.8~7	6~12

组成微生物细胞的化学元素,来自微生物从外界环境中所摄取的各种营养物质,微生物细胞的化学组成也在一定程度上反映了其生长、繁殖对不同营养物质的需求情况。不同种类的微生物,组成细胞的化学元素的种类和含量存在差异,维持微生物生长所需的化学元素的种类与含量也不相同。一般来说,微生物细胞中某种元素的含量高,则细胞对这种元素的需要量就大,含量低则需要量就小,因此细胞的化学组成也是配制微生物培养基的主要依据。例如,在废水的生物处理中,就需要根据系统中生活的微生物种类,对废水处理系统中的 C、N 和 P 等元素的比例加以调节,营养元素比例的不平衡,会直接影响微生物的代谢活性,进而影响废水处理系统的净化效果。在好氧生物处理中,好氧微生物群体营养元素的比例一般为 $BOD_5: N: P=100: 5: 1$ 。在厌氧消化污泥中, $BOD_5: N: P$ 的比例为 $(350-500): 5: 1$ 。

微生物维持生命活动所需要的营养物质种类除了微生物生长所必需的成分一水之外,主要有碳源、氮源、矿质营养和生长因子等。

水是一切生物生存的基本条件。水是一切营养物质的溶剂,营养物质进入细胞和代谢废物排出细胞均以水为媒介。水能维持生物大分子结构稳定和酶活性。细胞内的一切生化反应均在水介质系统中进行。水是蓝细菌等少数微生物还原

CO₂ 时的供氢体。一定量的水分是维持细胞膨胀压的必要条件，水的比热高，又是热的良导体，能有效地吸收代谢过程中产生的热量，使细胞温度不致于骤然升高，能有效调节细胞内的温度。

微生物细胞内的水分有游离态和结合态两种形式，两者的生理功能不同。结合水不流动，不易蒸发，不冻结，不能作为溶剂，也不渗透。游离水与之相反。微生物细胞内游离与结合水的比例大约为 4: 1。

微生物可利用的水用水活度来表示 (Q_w)， Q_w 是指在相同的温度和压力下，溶液中水的蒸气压和纯水的蒸气压的比即 $a_w = P_{\text{溶液}} / P_{\text{纯水}}$ 。微生物生长所需的水活度通常在 0.63—0.99 之间，细菌水活度较高为 0.8，酵母菌次之，耐旱的微生物水活度为 0.6，水中溶质越高水活度越低，为了表示微生物生长与水的关系，有时也常用相对湿度 (RH) 的概念 ($Q_w \times 100 = RH$)；通常也用测定蒸气相中相对湿度的方法得知溶液或物质的水活度。

碳源(carbon source) 能被微生物用来构成细胞物质或代谢产物中的碳素来源的营养物质称为碳源。碳元素在细胞干物质中约占 50%左右，可见微生物对碳的需求量是很大的。能作为微生物碳源物质的种类很多且分布广泛，既包括简单的无机碳化物，如 CO₂和碳酸盐等，也包括糖类、脂类、醇类、有机酸、烃类、芳香族化合物以及各种含氮的复杂有机物。如表 3-2 所示。

表 3-2 微生物的碳源谱

类型	元素水平	化合物水平	培养基原料水平
无机碳	C·H·O·N·X	复杂蛋白质、核酸等	牛肉膏、蛋白胨、花生饼粉等
	C·H·O·N	多数氨基酸、简单蛋白质等	一般氨基酸、明胶等
	C·H·O	糖、有机酸、醇、脂类等	葡萄糖、蔗糖、各种淀粉、糖蜜等
	C·H	烃类	天然气、石油及其不同馏份、石蜡油等
有机碳	C(?)	—	—
	C·O	CO ₂	CO ₂
	C·O·X	NaHCO ₃	NaHCO ₃ 、CaCO ₃ 、等

氮源(nitrogen source) 能被微生物用来构成细胞物质或代谢产物中氮素来源的营养物质通常称为氮源。氮是细胞的一种主要组成元素，微生物的氮源物质主要用于合成细胞内各种氨基酸和碱基，进而合成蛋白质和核酸等细胞成分。自然界中的氮源物质有分子态氮、无机氮化物、简单的有机氮化物(氨基酸等)和复杂的含氮有机物(如蛋白质)(表 3-3)。不同类型的微生物对氮源的要求也各不相同。无机氮源有氨、尿素、铵盐、硝酸盐等。大肠杆菌、产气杆菌(Aerobacter)等都可以利用硫酸铵、硝酸铵作为氮源，放线菌可以利用硝酸钾作为氮源，霉菌可以利用硝酸钠作为氮源。培养微生物常用的有机氮源有牛肉膏、蛋白胨、酵母

膏、黄豆饼粉、花生饼粉、玉米浆等。其中，玉米浆中的氮主要以蛋白质降解产物的形式存在，容易吸收和利用，被称为“速效氮源”；黄豆饼粉和花生饼粉中的氮主要以蛋白质的形式存在，需水解后才能加以利用，被称为“迟效氮源”，速效氮源，通常有利于机体的生长，迟效氮源有利于代谢产物的形成。很多微生物既可以利用无机氮源，也可以利用有机氮源。

表 3-3 微生物的氮源谱

类型	元素水平	化合物水平	培养基原料水平
有机氮	N·C·H·O·X	复杂蛋白质、核酸等	牛肉膏、酵母膏、饼粕粉、蚕蛹粉等
	N·C·H·O	尿素、一般氨基酸、简单蛋白质等	尿素、蛋白胨、明胶等
无机氮	N·H	NH ₃ 、铵盐等	(NH ₄) ₂ SO ₄ 等
	N·O	硝酸盐等	KNO ₃ 等
	N	N ₂	空气

矿质营养 矿质元素是微生物生长必不可少的一类营养物质，其主要作用是构成细胞的组成成分、参与酶的组成、维持酶的活性、调节和维持细胞的渗透压平衡、控制细胞 pH 值和氧化还原电位等（图 3-1）。一般微生物生长所需要的无机盐有硫酸盐、磷酸盐、氯化物以及含有钠、钾、镁、铁等金属元素的化合物。根据微生物需要量的大小，矿质元素分为大量元素和微量元素两类。微生物生长所需浓度在 10⁻⁴-10⁻³mol/L 范围内的元素，称为大量元素。大量元素有 P、S、K、Mg、Ca、Na 等，没有它们微生物就无法生长。微生物生长所需浓度在 10⁻⁸-10⁻⁶mol/L 范围内的元素，称为微量元素。微量元素有 Cu、Zn、Mn、Mo、Co 等，主要是一些酶的辅助因子。

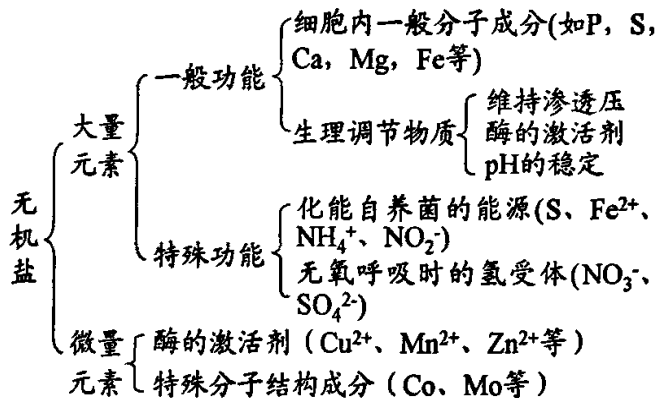


图 3-1 无机盐的生理功能

表 3-4 无机元素的来源和功能

元素	人为提供形式	生理功能
P	KH_2PO_4 、 K_2HPO_4	核酸、磷酸和辅酶的成分
S	MgSO_4	含硫氨基酸、含硫维生素成分
K	KH_2PO_4 、 K_2HPO_4	酶的辅因子、维持电位差和渗透压
Na	NaCl	维持渗透压、某些细菌和蓝细菌需要
Ca	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCl_2	胞外酶稳定剂、蛋白酶辅因子、细菌芽孢和真菌孢子形成
Mg	MgSO_4	固氮酶辅因子、叶绿素成分
Fe	FeSO_4	Cyt 成分；合成叶绿素、白喉毒素和氯高铁血红素所需
Mn	MnSO_4	超氧化物歧化酶、氨肽酶、L-阿拉伯糖异构酶等的辅因子
Cu	CuSO_4	氧化酶、酪氨酸酶的辅因子
Co	CoSO_4	VB12 复合物的成分、肽酶的辅因子
Zn	ZnSO_4	碱性磷酸酶、脱氢酶、肽酶、脱羧酶辅因子
Mo	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	固氮酶和同化型及异化型硝酸盐还原酶的成分

生长因子(growth factor) 微生物生长必需的微量有机物质称为生长因子。生长因子也称为生长素, 主要包括维生素、氨基酸和碱基(嘧啶和嘌呤)。生长因子不提供能量, 也不参与细胞结构组成, 它们大多为酶的组成成分, 与微生物代谢有着密切关系。

按微生物与生长因子间的关系将微生物分为 3 种类型: 一是生长因子自养型微生物, 能自身合成各种生长素, 不需外界供给。二是生长因子异养型微生物, 它们自身缺乏合成一种或多种生长素的能力, 需外源提供所需生长素才能生长。三是生长因子过量合成微生物, 它们在代谢活动中向细胞外分泌大量的维生素等生长因子, 可用于维生素的生产。

有的微生物自己不能合成维生素, 需要外加, 主要是 B 族维生素(表 3-5)、硫胺素、叶酸、泛酸、核黄素等, 如生产味精需加生物素(是 B 族中的一种即 VH)。有些微生物自己不能合成某种 AA, 必须给予补充。嘧啶和嘌呤是核酸和辅 E 的重要组分, 是许多微生物必须的生长因素。有些微生物不仅不能合成嘧啶和嘌呤, 而且不能将补充的嘧啶和嘌呤结合在核苷酸上, 还必须供给核苷酸, 有的菌需补充卟啉或其衍生物, 还有的菌需供给(低碳)脂肪酸等。

表 3-5 维生素 B 族的生理功能

维生素	生理功能
维生素 B ₁ (硫胺素)	其辅酶形式 TPP(焦磷酸硫胺素)是脱羧酶的辅酶, 主要催化酮酸的脱羧反应
维生素 B ₂ (核黄素)	FAD 和 FMN(黄素辅酶)的前体, 脱氢酶的辅基, 起传递氢的作用
维生素 B ₃ (烟酰胺)	是辅酶 A 的前体, 辅酶 A 是乙酰化酶的辅酶, 起传递酰基的作用
维生素 B ₅ (泛酸)	是辅酶 I 和辅酶 II 的前体, 作为脱氢酶的辅酶参与逆氢过程以及氧化还原反应
维生素 B ₆ (吡哆素)	其辅酶形式为磷酸吡哆素, 是消旋酶、转氨酶和脱羧酶的辅酶, 参与氨基酸的消旋、转氨和脱羧反应
维生素 B ₇ (生物素)	是羧化酶的辅酶, 在 CO ₂ 固定、氨基酸和脂肪酸的合成以及糖代谢中起重要作用
维生素 B ₉ (叶酸)	其辅酶形式为四氢叶酸, 是合成酶的辅酶, 作为一碳基团的载体参与多种生物合成过程
维生素 B ₁₂ (钴胺素)	其辅酶形式辅酶维生素 B ₁₂ 是变位酶的辅酶, 催化分子内基团的变位反应

3.1.2 强化污水的配置

3.1.2.1 配置污水的原则

本质上, 污水生物处理单元中的污水也是微生物的培养基, 所要配置的强化污水也必须遵循一些基本原则。

1) 满足微生物对营养物质的需要

培养基作为微生物生长和代谢的营养基质必须具有水、碳源、氮源、矿质元素等微生物所需要的各种营养物质, 而且某些微生物还需要在培养基中加入生长因子才能生长。不同营养类型的微生物对营养物质的需求差异很大, 所以需要根据不同微生物对各种营养成分的具体要求配制不同的培养基。例如自养微生物利用简单的无机物质合成糖类、脂类、蛋白质、核酸、维生素等复杂的细胞物质, 而异养微生物的培养基则必须以有机物作为碳源和能源。

调配好营养物质的浓度和配比营养物质的浓度对微生物的生长有重要影响。若营养物质的浓度过低, 就无法满足微生物生长的需要; 而营养物质的浓度过高, 又会对微生物的生长产生抑制作用。从本质上来说, 为了维持活性污泥微生物的正常生长, 一般要求污水中的 BOD₅: N: P 为 100: 5: 1。如果污水中没有足够的氮、磷营养, 就需要向污水中添加适量的氮源和磷源, 否则就会影响污水的净化效果。

根据微生物菌体化学组成的分析结果可大致确定培养基中各种营养成分的比例。营养物质的浓度适宜; 营养物质之间的配比适宜; 培养基中各营养物质之间的浓度配比也直接影响微生物的生长繁殖和(或)代谢产物的形成和积累, 在各种营养要素间的比例中, C/N 最为重要。

2) 培养基的 pH 值

pH 值必须控制在一定的范围内, 以满足不同类型微生物的生长繁殖或产生代谢产物。通常培养条件: 细菌与放线菌: pH7-7.5; 酵母菌和霉菌: pH4.5-6 范围内生长为了维持培养基 pH 的相对恒定, 常在培养基中加 pH 缓冲剂, 或工业发酵时补加酸、碱。

3) 渗透压对微生物生长达到影响

等渗环境适宜微生物生长; 高渗环境会使细胞脱水, 发生质壁分离; 低渗环境会使细胞吸水膨胀, 甚至导致胞壁脆弱和缺壁细胞(如支原体和原生质体等)破裂。微生物在长期进化中形成了能适应较大幅度渗透压变化的特性^[124]。但培养基中营养物质浓度过高时, 会使渗透压超过微生物的适宜范围, 抑制微生物生长, 同时微生物对不同物质的忍受是有限制的, 如表 3-6。

表 3-6 活性污泥系统中有毒物质的最高允许浓度 mg/L

物质种类	允许浓度	物质种类	允许浓度
铜化合物(以 Cu 计)	0.5~1.0	苯	10
锌化合物(以 Zn 计)	5~13	氯苯	10
镍化合物(以 Ni 计)	2	对苯二酚	15
铅化合物(以 Pb 计)	1.0	间苯二酚	450
锑化合物(以 Sb 计)	0.2	邻苯二酚	100
镉化合物(以 Cd 计)	1~5	间苯三酚	100
钒化合物(以 V 计)	5	邻苯三酚	100
银化合物(以 Ag 计)	0.25	苯胺	100
铬化合物(以 Cr 计)	2~5	二硝基甲苯	12
(以 Cr ³⁺ 计)	2.7	甲醛	160
(以 Cr ⁶⁺ 计)	0.5	乙醛	1000
硫化物(以 S ²⁻ 计)	5~25	二甲苯	7
(以 H ₂ S 计)	20	甲苯	7
氢氰酸氧化钾	1~8	氯苯	10
硫氰化物	36	吡啶	400
砷化合物(以 As ³⁺ 计)	0.7~2.0	烷基苯磺酸盐	15
汞化合物(以 Hg 计)	0.5	甘油	5

3.1.2.2 强化污水的配置

基于前面提到的原因,并考虑微生物的正常生长,以纪庄子污水处理厂初沉池原水为母液,并在其中加入适量的营养物质,而不放大其中的盐份,尽量少改变其所适应的环境渗透压,同时,迟效、速效营养成分按一定比例投放,特别是,葡萄糖本身会造成混凝土的饿腐蚀,因此,营养成分中以淀粉替代大部分糖作为碳源,此污水主要用来研究微生物对混凝土的腐蚀。因后面的冻融和浸烘实验中,微生物基本不能存活,故而考察盐份的作用时,只在清水中加入各种盐份,就可以作为人工模拟污水。

人工强化污水配置,考虑了不同环境微生物的营养需求不同,其中氮、磷的投加量:厌氧环境按 $BOD_5:N:P = (350-500):5:1$ 的比例投加,好氧环境按 $BOD_5:N:P = 100:5:1$ 的比例投加。

具体配置如下表

表 3-7 人工强化污水配制(以 150 kg 原污水为母液) 单位: g

成分	淀粉	葡萄糖	豆饼粉	尿素	磷酸氢二铵	V _b	硫酸镁	氯化钠
富氧污水	920	500	400	180.74	102	0.018	18	9
贫氧污水	920	500	140	61	34	0.018	18	9

人工模拟污水主要考虑盐份的作用,实验参考了一些文献^[125]中的污水成分检测值和纪庄子污水处理厂提供的成分分析,如表 3-8,其中甲乙两地为同一地

区两个污水厂的不同时段进水成分,丙为纪庄子污水处理厂数值,看出,污水成分随地区的不同和时间不同在很大一个范围内变动,本文中取其平均值,在此基础上,将主要离子浓度放大 50 倍(表 3-9),以用于后面的浸烘循环和冻融循环实验中。

表3-8 生活污水成分 单位: mg/L

地点	时段	PH	悬浮物 ($\times 10^2$)	硫化物	Na ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	游离 CO ₂
甲	1	7.67	2.78	0.523	6.70	1.10	5.5	未检测	5.0	未检测
	2	7.59	2.92	0.683	5.60	1.10	4.5		3.00	
	3	7.71	2.48	0.621	4.90	1.00	4.9		2.20	
乙	1	7.10	未检测	0.369	45.3	10.6	64.2	38.6	21.8	9.2
	2	7.20		0.702	51.2	10.2	75.5	4.5	36.2	10.3
	3	7.15		0.589	59.7	10.2	69.8	56.7	31.3	14.7
丙		7.02	1.85	0.77	38.29	7.84	未检	38.89	28.8	未检测

表 3-9 人工模拟污水配置

成分	氯化钠	硫酸铵	七水硝酸镁	硫酸镁
含量/%	0.5	0.25	0.25	0.1

3.2 微生物的驯化

污水配置完毕后,接下来的工作是培养和驯化微生物。培养驯化微生物就是利用逐步改变其生存环境,通过人工措施使微生物逐步适应某特定条件,最后获得具有较高耐受力 and 代谢活性的菌株。在环境微生物学中常通过驯化,获取对污染物具有较高降解效能的菌株,用于废水、废物的净化处理或有关科学实验中。

驯化是基于细菌遗传与变异的原理。驯化工作是让微生物获取一个适应性变异的过程,即改变微生物的生存条件,而使其逐渐适应变化后的环境。这包括两个方面,一是使不适应所处理对象的微生物逐渐被淘汰;二是使能适应环境的微生物得到发展和繁殖。驯化方法有多种,最普通的途径是以目标化合物为唯一碳源或主要碳源来培养微生物,在逐步提高该化合物浓度的条件下,经多代传种而获得高效降解菌^[126]。有机底物的浓度对其降解速率会有明显的影响。某些化合物在高浓度时由于微生物量迅速增加而导致快速降解。另一方面,某些在低浓度时易生物降解的化合物,高浓度时会抑制微生物的活性^[127]。

活性污泥的培养驯化可归纳为异步驯化法、同步驯化法和接种驯化法,异步法为先培养后驯化,同步法则培养和驯化同时进行或交替进行,接种法系利用其他污水处理厂的剩余污泥,再进行适当的驯化,根据出水 COD 和微生物相的变化,

可以考察微生物驯化的效果^[128]。

本文中，为了缩短污泥培养时间，采用接种驯化法，接种污泥取自纪庄子污水处理厂二沉的污泥池。

3.2.1 好氧微生物的培养驯化

在水箱内注入 150 公斤清水，放入活性污泥，并投入少量配置好的营养物质。开始连续鼓风曝气，控制在溶解氧浓度 2-3mg/l，当池内出现少量活性污泥絮体时，停止曝气，使池内的混合液静置澄清后，排放池内上清液到预定的水位后，投入相同量废水，进入下一个周期运行。投入废水占总进水量比例由 20% 逐渐提高至 100%，同时营养物不断加大用量，以便对微生物进行驯化，每天排除日产泥量 30%~50% 的剩余污泥。在此过程中，每天测试进出水水质指标，大约经历半个月的时间，投入营养使最终 COD 达到 8000mg/l，镜检发现微生物种类丰富，大量存在着活性的菌胶团、钟虫及轮虫，组成良好的生物相系统，沉降速度快，泥水迅速分离，混合液经泥水分离后的上清液清澈透明，水质良好，说明其生物相已经适应，驯化菌种已完成。

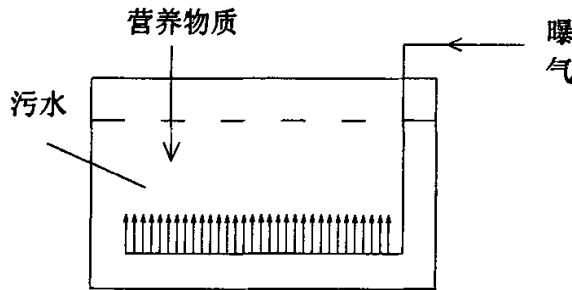


图 3-1 好氧微生物培养示意

3.2.2 厌氧微生物的培养驯化

在水箱内注入 150 公斤清水，放入活性污泥，并投入少量配置好的营养物质。为使水箱内不存在死区，在水箱底部对角处放置 2 台小型潜水泵，以保证均匀，测定溶解氧浓度，以塑料膜覆部分水表面控制其溶解氧在 0.5mg/l 以下，每天测试水质指标，定时检测 COD，投放营养，每周更换 1/3 污水，并投入部分污泥，4 周后，目测并检测反应产物—有机酸的浓度及 COD 变化率表明培训成功。

3.3.3 污水水质变化测定

为确定实验中人工污水更换的频度，模拟在充分曝气的环境下和厌氧环境，

检测污水 COD 和 PH 值的变化，实验温度 25 度。

表 3-9 强化污水 COD 和 PH 值的变化

时间 (d)	富氧污水		贫氧污水	
	COD (mg/l)	PH	COD (mg/l)	PH
0	8000	7.1	8200	7.1
1	4600	6.6	6850	6.7
2	2500	6.6	5100	6.5
3	800	7.0	3800	6.5

根据上面的测定，在曝气环境下，每 2 天投放一次营养，同时为保证微生物代谢产物的及时排除，每周更换污水（停曝气泵，去除上清液和部分污泥），厌氧厢同样每周更换污水，每周投放营养 2 次。

为后面的实验做准备，在厌氧环境下进行产酸检测。将配置好的厌氧人工强化污水置于密闭容器内，放于 30 度恒温人工水域中（环境温度 20 度），上接玻璃管引出蒸气，引至一烧杯中，用精密 PH 试纸定时检测 PH 值。

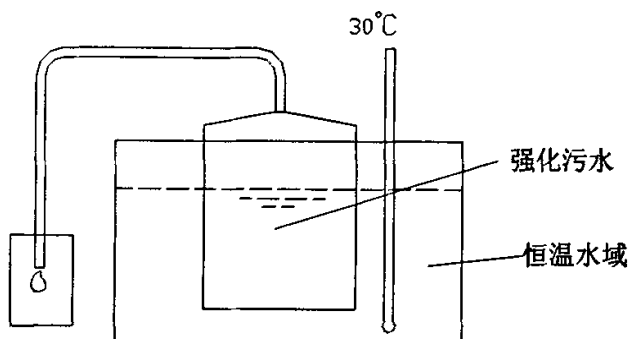


图 3-2 厌氧环境产酸检测示意

表 3-10 厌氧环境液面蒸气 PH 值测定

时间	0	1d	2d	3d
PH 值	-	6.0	5.0	3.5

3.3 本章小结

本章分析了微生物的化学组成及保证其正常生理代谢所必须满足的条件，指出在高浓度盐溶液中是很难有效生存与繁殖的，由此提出了腐蚀实验的污水强化模型，分别配置了满足好氧微生物和厌氧微生物生存的强化污水以及人工模拟污水，同时进行了微生物产酸检测、COD 变化检测，给出了投料和更换污水的频度，为下一步实验做好了准备。

第四章 城市污水环境下混凝土腐蚀实验研究

污水处理构筑物以污水池水面附近（富氧）和地下排污管（贫氧）腐蚀最为严重，在本课题中，将对这两种环境下的混凝土进行系统研究。

混凝土结构的耐久性离不开选材、配比、设计、施工以及后期的养护，而混凝土材料（水泥、外加剂、骨料、矿物掺料）的选择是获得高耐久性的基础。目前，我国大量应用的是 C50 以下的中等强度普通混凝土，实现普通混凝土高性能化，具有重要的技术经济意义和社会效益^{[129][130]}。理论和实践都表明，矿物掺加料的应用，是节能降耗，改善混凝土耐久性的必经之路^{[131][132]}。我国混凝土，特别是商品混凝土胶凝材料体系正由“水泥”、“水泥+粉煤灰”向“水泥+粉煤灰+矿粉”体系转变，这种复合体系的混凝土在不同环境下的耐久性，则是结构设计的依据。

4.1 混凝土材料

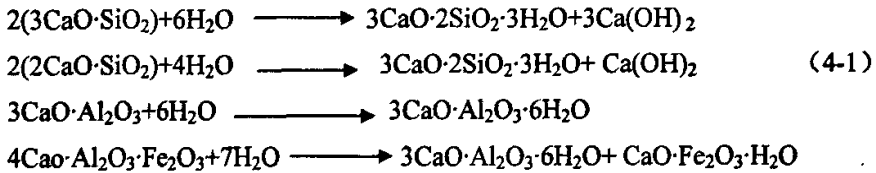
4.1.1 水泥

根据水泥中矿物掺加料的量不同，可分为硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、复合硅酸盐水泥等，硅酸盐水泥根据 28 天水泥石浆强度不同，分为：42.5、52.5、62.5、42.5R、52.5R、62.5R 级，其中：R 型表示早强型水泥，其 3d 强度比普通水泥高，28d 强度指标完全相同。

硅酸盐水泥主要的组成矿物有四种， C_4AF （铁铝酸四钙）、 C_3A （铝酸三钙）、 C_3S （硅酸三钙）、 C_2S （硅酸二钙），它们的水化性质不同，在水泥中所占比例不同时影响对水泥整体的性质。其中 C_3A 对早期强度贡献较大，但水化热是其他矿物水化热的数倍。因此 C_3A 含量较大的早强水泥容易因早期的温度收缩、自收缩和干燥收缩而开裂。因此，在大体积混凝土中，尽量选用低 C_3A 的水泥，而且，配置普通等级的混凝土（C60 以下），为获得好的耐久性，应选用较低标号水泥。

水泥通过与水发生化学反应，生成具有粘结砂石集料的可塑性浆体，并通

过凝结硬化逐渐变成具有强度的石状体,主要产物是水化硅酸钙、水化铝酸钙和石灰(4-1)。同时,还伴随着水化放热和体积变化和强度增长等现象。这说明水泥加水后产生了一系列的物理、化学、物理化学和力学变化,这些变化决定着水泥的各种性能,如凝结时间、强度发展、安定性和耐久性等。水泥的品种与用量在一定程度上影响了混凝土的强度以及耐久性。

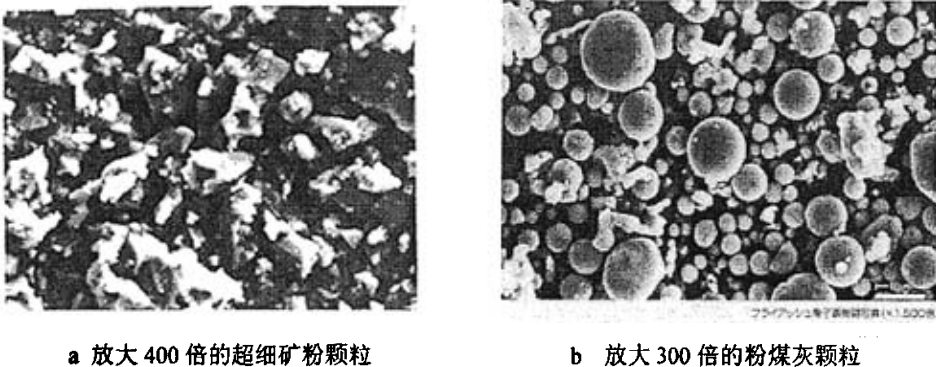


4.1.2 矿物掺料

矿渣是将钢铁企业使用高炉冶炼生铁时产生的熔融态炉渣经过急冷得到的,由于来不及结晶而大部分形成玻璃态的物质。玻璃体是熔融物在急速冷却时,质点来不及按特定规律排列,所形成的内部质点无序排列(短程有序,长程无序)的固体或固态液体。因其大量的化学能未能释放出,故其化学稳定性较晶体差,容易和其它物质反应或自行缓慢向晶体转换。粒化高炉矿渣粉(以下简称矿渣粉)是将符合国家标准规定的粒化高炉矿渣(以下简称矿渣)经干燥、粉磨(或添加少量石膏一起粉磨)达到相当细度且符合活性指数要求的粉体(图4-1 a)。其主要化学成分:CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO、Fe₂O₃和硫化物,CaO、SiO₂之和>90%,其中Al₂O₃>12%,CaO>40%的活性较好,影响矿渣活性的因素①化学成分:活性组分主要指:CaO、Al₂O₃、MgO,其中SiO₂、Al₂O₃能与水泥水化产物—石灰进一步发生二次水化反应,生成水化硅酸钙和水化铝酸钙,称为火山灰反应,这改善了水泥石的孔结构,使水泥石中总的孔隙率降低,平均孔径降低,大孔数量下降,小孔数量增加,孔结构进一步细化,孔分布更加合理,硬化混凝土更加致密,相应的收缩值也越小。另外,矿粉中的活性成份能与水泥中的水化产物进行二次水化反应,可以取代部分水泥,从而减少水泥用量。

粉煤灰是火电厂燃烧粉煤时从烟气中收集下的微细烟灰,是工业“三废”之一,属于火山灰质材料(图4-1 b)。它是目前应用最广泛的混凝土掺料。粉煤灰是人工火山灰质材料,本身并无胶凝性能,粉煤灰的化学成分主要有SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO等,其中高温产生的SiO₂、Al₂O₃、CaO等具有一定的活性,

在常温下,当有水存在时,能与石灰起化学反应,生成具有胶凝性能的水化产物,这些水化产物,一般能在空气中立即硬化,而后渐渐具有水硬性。粉煤灰是一种良好的活性混合料,在混凝土中掺用粉煤灰具有增加灰浆量,节约水泥用量,降低混凝土水化温升,减少混凝土出现裂缝的可能性,提高拌和物抗分离性,加强碾压混凝土层间结合粘结力等作用。长期以来,人们只是将粉煤灰当作传统的火山灰来使用,甚至有些发达国家的技术标准规定,粉煤灰只能作为填充性混合材料使用。从微观的角度分析,粉煤灰的活性主要产生于它的四种效应即(1)微填充效应;(2)形貌效应;(3)比重效应;(4)分散效应。掺入混凝土中的粉煤灰所具有的形态、活性和微集料效应的叠加,可以使混凝土结构趋于致密、孔隙率下降、孔隙结构改善、体积稳定、耐久性能提高^{[133][134]}。20世纪八十年代以后,粉煤灰在建筑方面的应用迅速扩大,国内外许多专家将其作为混凝土的基本材料之一,认为它是具有非凡的、独有的、性能特优的辅助性胶凝材料^{[135][136]}。



a 放大 400 倍的超细矿粉颗粒

b 放大 300 倍的粉煤灰颗粒

图 4-1 超细矿粉和粉煤灰 SEM 图片

4.1.3 骨料

粒径 $>5\text{mm}$ 的岩石颗粒称为粗骨料,主要有卵石(砾石)和碎石,粗骨料的粗细用最大粒径来表示,即骨料公称粒级的上限来表示,粒径在 $0.16\text{--}5\text{mm}$ 之间的岩石颗粒称为细骨料,细骨料的粗细程度用细度模数 M_x 来表示,由标准筛(筛孔尺寸为 5 、 2.50 、 1.25 、 0.63 、 0.315 、 0.16mm 的筛)的各筛上的累计筛余百分率计算细度模数值后进行评定。粗、细骨料越粗大,则粗、细骨料的比表面积越小,所需用水量和水泥浆的数量越少。宜优先采用中砂($M_x=2.3\sim 3.0$)和粗砂($M_x=3.1\sim 3.7$),前者适合配制各种流动性的混凝土,特别适合流动性大的混凝土(如流态混凝土、泵送混凝土等),后者则更宜配制低流动性的混凝土或富混凝土

(水泥用量多的混凝土)。配制中等以下强度的混凝土时，在满足结构要求和施工要求的前提下，应尽量选择最大粒径较大的粗骨料。

级配表示骨料大小颗粒的搭配程度。级配好，即搭配好，亦即大小颗粒间的空隙率小。因此，级配好的骨料可降低水泥用量和用水量，有利于改善混凝土拌合物的和易性、提高混凝土的强度、耐久性，减小混凝土的变形。

4.1.4 外加剂

为了改善混凝土的性能，在拌制混凝土的过程中掺入不超过水泥质量 5% 的其他物质，称为外加剂，这些物质能使混凝土按照工程需要改变性质。混凝土外加剂已成为混凝土必不可少的第五组份，对改善新拌和硬化混凝土性能具有重要作用。正是由于有了混凝土外加剂以及外加剂的研究和应用技术，混凝土施工技术和新品种混凝土才得到了长足的发展，没有混凝土外加剂，就没有高性能混凝土的今天^[137]。根据对混凝土不同性能的要求，可分为（高效、普通）减水剂、膨胀剂、速凝剂、缓凝剂以及复合型外加剂等。

4.1.5 拌和水

符合国家标准的生活饮用水(如自来水)或清洁的地下水、地表水均可以使用。海水可用于拌制素混凝土(不配钢筋的混凝土)，不得用于拌制钢筋混凝土和预应力钢筋混凝土，也不宜拌制有饰面要求的混凝土。

4.2 本课题实验所用材料性能介绍

4.2.1 水泥

选用天津水泥厂生产的 P.O42.5 级普通硅酸盐水泥，指标如下：

表 4-1 42.5 普通硅酸盐水泥性能指标

项目	细度 (%)	初凝时间(min)	终凝时间(min)	安定性	抗折强度 (MPa)		抗压强度 (MPa)	
					3d	28d	3d	28d
	2.0	130	175	合格	5.4	8.8	26.2	54.9

表 4-2 42.5 普通硅酸盐水泥化学成分

项目	化学成分 (%)								比表面积 (cm ² /g)
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	SO ₃	烧失量	
指标	64.67	20.75	5.21	3.78	0.51	1.85	2.71	1.15	3730

4.2.2 粉煤灰

选用天津第一热电厂二级粉煤灰, 指标如下

表 4-3 粉煤灰性能指标

项目	细度(0.045mm 方孔筛筛余), %	需水量比, %	含水量, %
指标	18	100	0.8

表 4-4 粉煤灰化学成分

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Loss
56.61	21.73	9.80	4.77	0.80	2.22	2.63	0.68	0.76

4.2.3 矿粉

为唐山钢铁公司钢渣磨细而成

表 4-5 磨细矿渣粉的品质指标

项目	密度 (g/cm ³)	比表面积 (m ² /kg)	含水量/%	流动度比 /%	活性指数 /%	
					7d	28d
指标	2.88	586	0.08	95	66	97.3

表 4-6 磨细矿渣粉的化学成分

项目	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	SO ₃	烧失量
指标	39.35	32.22	14.06	2.42	2.90	6.73	0.37	0.36

4.2.4 外加剂

选用天津建筑科学研究院生产的 YNB 型泵送剂, 性能指标如表

表 4-7 YNB 型泵送剂性能指标

项目	指标
塌落度增加值(mm)	110
常压泌水率%	26.5
含气量%	2.6
塌落度保留值	30min
	60min
	190
	180

抗压强度比	1d	—
	3d	128
	7d	116
	28d	130
收缩率比	28d	119
总碱量%		11.79
氯离子含量%		0.00

4.2.5 骨料

碎石：（人工筛分）5-10mm 碎石，连续级配，堆积密度 1490kg/m^3 ，表观密度 2710kg/m^3 ，含泥量 0.5%；粗骨料为河北易县产 5mm~25mm 石灰石碎石，表观密度为 2660kg/m^3 ，级配良好，含泥量为 1.14%，针片状含量为 8.18%，压碎指标为 6.96%；

砂：蓟县产中砂，细度模数为 2.6，堆积密度 1480kg/m^3 ，表观密度 2690kg/m^3 ，含泥量 2.1%

4.2.6 拌和水

混凝土拌和用水为天津建筑科学研究院自来水。

4.3 混凝土的配比

进行混凝土配合比设计时要考虑的几个主要因素为^[138]：

- I、水与胶凝材料（水泥+矿物掺加料）之间的比例关系—w/c 水胶比；
- II、砂与石子之间的比例关系—砂率；
- III、水泥浆与骨料之间的比例关系—单位体积用水量

用水量是决定混凝土拌合物流动性的主要因素。分布在水泥浆中的水量，决定了拌合物的流动性。拌合物中，水泥浆应填充骨料颗粒间的空隙，并在骨料颗粒表面形成润滑层以降低摩擦，由此可见，为了获得要求的流动性，必须有足够的水泥浆。

实验表明，当混凝土所用粗、细骨料一定时，即使水泥用量有所变动，为获得要求的流动性，所用水量基本是一定的。流动性与用水量的这一关系称为恒定用水量法则。这给混凝土配合比设计带来很大方便。增加用水量虽然可以提高流动性，但用水量过大，又使拌合物的粘聚性和保水性变差，影响混凝土的强度和耐久性。因此，必须在保持水灰比即水与水泥的质量比不变的条件下，在增加用水量的同时，增加水泥的用量。

水灰比决定着水泥浆的稀稠。为获得密实的混凝土，所用的水灰比不宜过大；

为保证拌合物有良好的和易性，所用的水灰比又不能过小。

砂率是指混凝土中砂的用量占砂、石总量的质量百分率。在合理砂率下，在水泥浆量一定的情况下，使混凝土拌合物有良好的和易性。

实际污水处理构筑物中，所应用的混凝土强度多为 C25-C30 左右，有的部位甚至更低，对抗渗的要求为 S6。因此，在本实验中，以 C30 为混凝土配置的基准强度。按照混凝土配比设计的要求，40mm×40mm×160mm 试块采用 5-10 mm 碎石，其余试块采用 5-25mm 碎石，将砂率维持在 0.36 左右，保持外加剂的用量在胶凝材料的 1%，而将水灰比、粉煤灰掺量、矿粉掺量、水泥用量作为研究腐蚀性的影响因素，借用四因素、五水平正交试验表 $L_{16}(4^5)$ ，配置 16 种混凝土，其中水灰比 0.4, 0.45, 0.50, 0.55，粉煤灰和矿粉掺量分别为 0, 10%, 20%, 30%，用水量 170, 180, 190, 200 kg/m³，同时，制作 YC1, YC2, YC3 三组试块，配比见表 4-12，泵送剂掺量依然为胶凝材料的 1%。

表 4-8 $L_{16}(4^5)$ 因素水平表

因素 水平	A 矿粉%	B 粉煤灰%	C 用水量 (kg/m ³)	D 水胶比	E 空列
1	0	0	200	0.55	
2	10	10	190	0.50	
3	20	20	180	0.45	
4	30	30	170	0.40	

表 4-9 $L_{16}(4^5)$ 正交实验表

编号	A 矿粉%	B 粉煤灰%	C 用水量 (kg/m ³)	D 水胶比	E 空列
SC1	1	1	1	1	1
SC2	1	2	2	2	2
SC3	1	3	3	3	3
SC4	1	4	4	4	4
SC5	2	1	2	3	4
SC6	2	2	1	4	3
SC7	2	3	4	1	2
SC8	2	4	3	2	1
SC9	3	1	3	4	2
SC10	3	2	4	3	1
SC11	3	3	1	2	4
SC12	3	4	2	1	3
SC13	4	1	4	2	3
SC14	4	2	3	1	4
SC15	4	3	2	4	1
SC16	4	4	1	3	2

表 4-10 混凝土配比正交实验表

编号	矿粉替代量	粉煤灰替代量	用水量	水胶比
SC1	0	0	200	0.55
SC2	0	10%	190	0.5
SC3	0	20%	180	0.45
SC4	0	30%	170	0.4
SC5	10%	0	190	0.45
SC6	10%	10%	200	0.4
SC7	10%	20%	170	0.55
SC8	10%	30%	180	0.5
SC9	20%	0	180	0.4
SC10	20%	10%	170	0.45
SC11	20%	20%	200	0.5
SC12	20%	30%	190	0.55
SC13	30%	0	170	0.5
SC14	30%	10%	180	0.55
SC15	30%	20%	190	0.4
SC16	30%	30%	200	0.45

表 4-11 混凝土配合比

单位: Kg/m³

编号	水	水泥	砂	碎石	矿粉	粉煤灰	混凝土容重
SC1	200	364	736	1201	0.0	0.0	2500
SC2	190	342	732	1197	0.0	38.0	2499
SC3	180	320	727	1190	0.0	80.0	2498
SC4	170	298	720	1181	0.0	127.5	2496
SC5	190	380	704	1170	42.2	0.0	2486
SC6	200	400	666	1116	50.0	50.0	2482
SC7	170	216	756	1253	30.9	61.8	2488
SC8	180	216	730	1215	36.0	108.0	2485
SC9	180	360	681	1159	90.0	0.0	2471
SC10	170	264	716	1210	75.6	37.8	2474
SC11	200	240	693	1178	80.0	80.0	2471
SC12	190	173	721	1218	69.1	103.6	2474
SC13	170	238	723	1234	102.0	0.0	2467
SC14	180	196	724	1235	98.2	32.7	2467
SC15	190	238	648	1138	142.5	95.0	2451
SC16	200	178	658	1150	133.3	133.3	2452

表 4-12 YC 组混凝土配合比

单位: kg/m³

编号	矿粉替代量	粉煤灰替代量	用水量	水胶比	水泥	砂	碎石	矿粉	粉煤灰	混凝土容重
YC1	5%	25%	170	0.5	238	748	1234	17.0	85.0	2492
YC2	10%	15%	180	0.4	338	694	1159	45.0	67.5	2483
YC3	25%	10%	190	0.45	274	682	1170	105.6	42.2	2464

4.4 实验设计

4.4.1 不同配比混凝土力学性能研究

工程上,以边长为 150 mm 的立方体试件,在标准养护条件(温度为 $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$,相对湿度大于 90%)下,养护至 28 天龄期,测得的抗压强度值称为混凝土标准立方体试件抗压强度,简称立方体抗压强度或抗压强度。采用边长为 100、200mm 的非标准立方体试件时,需折算为标准立方体试件抗压强度,折算系数分别为 0.95、1.05。为检测不同配比混凝土强度发展,分别检测了 7d, 14d, 28d, 56d, 90d 的抗压强度,抗压强度采用 $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 试块进行。

4.4.2 混凝土抗渗性试验

混凝土抗渗性是指混凝土抵抗有压介质(水,油,溶液等)渗透作用的能力。抗渗性对混凝土耐久性起着重要作用,因为环境中的各种侵蚀介质只有通过渗透才能进入混凝土内部产生破坏作用,从而劣化混凝土的耐久性能,可以说,混凝土的抗渗性是混凝土耐久性的第一道防线

本试验以 28 d 龄期的标准抗渗试件(顶面直径为 175 mm,底面直径为 185 mm,高为 150 mm),采用渗水法研究混凝土的抗渗性。试验设备为 HS-40 型混凝土渗透仪,并参照《水工混凝土试验规程》(SD 105-82),采用一次加压法,恒压 24 h 后劈开试件,测试平均渗水高度,以每个试件等间距 10 个点的渗透高度平均值作为该试件的渗透高度,再以 6 个试件渗透高度的平均值作为测试结果。在恒压过程中,如试件端面出现渗水,则停止加压并记录出水时间,此时该试件的渗水高度即为 150 mm。相对渗透系数按下式计算

$$S_k = kD_m^2 / (2 TH) \quad (4-2)$$

式中: S_k 为相对渗透系数(cm^2/s);

D_m 为平均渗水高度(cm);

H 为以水柱高度表示的水压(cm);

T 为恒压经过的时间(s),

k 为混凝土的吸水率,0.03。

当抗压强度小于 40MPa 时,水压取值为 2MPa (20414cm 水柱);当抗压强度大于 40MPa 时,水压取值为 3MPa (30621cm 水柱)

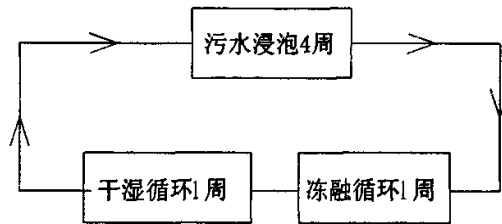
4.4.3 水面区域混凝土劣化研究

在大多数已发表的研究成果中,各种混凝土耐久性破坏因素都是单独考虑

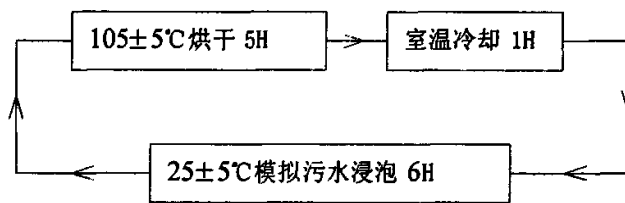
的。而事实上，混凝土所处的使用环境是多种破坏因素共存的复杂环境，不可能只受单一因素作用。P.K Mehta 明确指出，混凝土耐久性是一个整体性能，必须看成是所有劣化机制共同作用造成的结果，本课题将综合研究各种腐蚀因素的作用。污水环境下，混凝土的腐蚀完全不同于常规的酸碱盐（如海水）腐蚀，主要有微生物腐蚀，盐腐蚀、冻融循环、盐结晶膨胀、局部酸腐蚀等。在水面区域（富氧环境下），腐蚀最为严重，主要有微生物腐蚀，冻融循环、盐结晶膨胀造成，其试验不能套用已有的方法，必须重新设计。

试验由污水浸蚀、冻融、干湿循环构成，传统试验（如海水、硫酸盐侵蚀）是将三种侵蚀依次进行，而在冻融、浸烘环境下，微生物基本不能生存，而且其繁殖、生长需要一定的时间，故此本试验将分阶段进行：微生物腐蚀在纪庄子污水处理厂试件浸泡箱的强化污水中进行（如图 4-2），浸烘、冻融在试验室利用模拟污水进行。

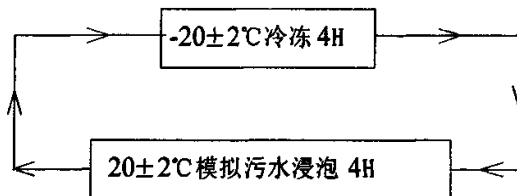
每个实验周期内 6 周为 1 循环，强化污水浸蚀 4 周，浸烘循环 1 周，冻融循环 1 周（以下简称污水组实验安排见图 4-3、4-4）



4.2 富氧污水环境混凝土腐蚀实验流程



a 浸烘实验流程



b 冻融实验流程

图 4-3 分项实验操作步骤

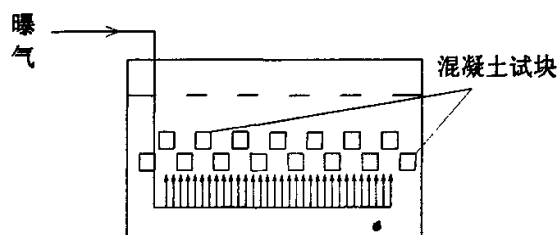


图 4-4 混凝土试块浸泡示意

同时，在清水中，将另一批试块按上述实验方案同步做上述实验（以下简称清水组），以作为对比。

将所有试块在 42d 龄期烘干、称重、记录，并测初始抗压、抗折强度，然后在清水和强化污水中进行试验。每周期试验完毕，清水污水各取一组进行烘干、称重，并进行抗压、抗折试验，折算抗压耐蚀系数和抗折耐蚀系数。

$$k_y = \frac{f_y}{f_{cy}} \quad (4-3)$$

k_y —混凝土抗压耐蚀系数

f_y —污水（或清水对比组）中试块的抗压强度值，MPa

f_{cy} —同龄期清水中养护试块抗压强度值，MPa

$$k_z = \frac{f_z}{f_{cz}} \quad (4-4)$$

k_z —混凝土抗压耐蚀系数

f_z —污水（或清水对比组）中试块的抗折强度值，MPa

f_{cz} —同龄期清水中养护试块抗折强度值，MPa

定义相对抗压腐蚀系数:

$$k_{ry} = \text{污水组抗压耐蚀系数} / \text{清水组抗压耐蚀系数}$$

定义相对抗折腐蚀系数:

$$k_{rz} = \text{污水组抗折耐蚀系数} / \text{清水组抗折耐蚀系数}$$

定义第 n 个循环的失重率:

$$W_{Ln} = 1 - W_n / W_0 \quad (4-5)$$

W_n —试块第 n 个循环时的干重, g

W_0 —试块初始干重, g

4.4.4 水面区域各腐蚀因素实验研究

本实验目的:

- 1) 研究在本课题实验条件下, 定性研究不同劣化因素对混凝土的影响程度;
- 2) 研究几种因素共存所产生的综合作用, 是各因素作用的简单叠加, 还是产生超叠加效应。

实验方法:

选 SC1 和 SC16 组进行实验, 浸蚀试件一直浸泡与污水箱中, 每月检测 1 次; 冻融和干湿循环制度按图 4-3 进行, 每周检查 1 次。

试块规格: 同 4.4.3

数据处理方法:

考察 n 个循环后的强度衰减系数 D_n

$$D_n = \frac{C_q^n - C_q^n}{C_q^n} \quad (4-6)$$

C_q^n —某个循环后试块的抗压 (或抗折) 强度

C_q^n —同龄期清水养护试块强度抗压 (或抗折) 强度

4.4.5 地下排污管混凝土的腐蚀研究

地下排污管道 (贫氧环境下), 混凝土的腐蚀主要为微生物腐蚀。在饱水环境, 相对于微生物腐蚀、生活污水的盐腐蚀程度相对要小的多。微生物腐蚀主要表现在两个方面: 其一是兼性氧菌和厌氧菌代谢过程中产生的中间产物造成, 如有机酸; 其二是当管道中存在空气团时, 如管道未满水, 硫酸还原菌产生的硫化

氢与氧生成硫酸引起。微生物试验表明,强化污水在贫氧环境下,由硫酸还原菌生成的硫酸PH值可以达到3.5,为模拟此环境,用PH值为4的稀硫酸模拟。试验以6周为一周期,其中污水、稀硫酸浸泡各占3周,每周期进行一次检测(以下简称贫氧污水组)。

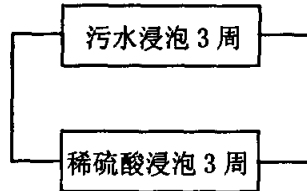


图 4-5 贫氧环境下混凝土腐蚀流程

试验方法:

将试块在42d龄期测初始抗压、抗折强度,然后每种配比分别在清水和强化污水中同步进行试验。每次试验完毕,清水污水中的试块各取一组进行烘干、称重,并进行抗压、抗折试验。

检测指标为抗压耐蚀系数和抗折耐蚀系数,计算方法参考4.4.3节进行。

4.4.6 硫酸盐对混凝土的侵蚀研究

在某些地区地下水中,特别在盐渍土地区,硫酸盐含量往往很高,污水池体底部将不可避免受到腐蚀,本试验就是模拟此环境下的腐蚀情况。

试验方法:

将所有试块在42d龄期烘干、称重、记录,并测初始抗压、抗折强度,然后每种配比试块,分别在清水和5%硫酸钠溶液中进行浸泡,在试块浸泡于硫酸盐溶液的过程中,混凝土中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会不断溶出,改变溶液的PH值,实际情况下,地下水是不断流动的,其PH值在7左右。为此,在浸泡箱内放置一循环水泵模拟水的流动,同时每周检测溶液的PH值,并用硫酸调整PH值在7左右,每6周进行一次检测。

检测指标为抗压耐蚀系数、抗折耐蚀系数和失重率,计算方法参考4.4.3节。

4.4.7 不同环境下,混凝土体积稳定性研究

混凝土的体积稳定性不良,是混凝土裂缝产生的主要因素,直接影响混凝土的耐久性,为此,针对水面区域、水下区域、硫酸盐环境,进行研究。

试验方法:

每种配比混凝土制作 $40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 160\text{mm}$ 试块三组(富氧、贫氧、硫酸

盐各一组), 试块两端各带一铜头(触点), 在养护室标养 42 天后, 取出备用。

将富氧污水组的测长试件在 80℃烘箱内烘 24h, 取出用高精度专用千分尺测量其长度, 冷却后与富氧污水组试块一起进行实验, 另两组饱水处理, 擦干表面水后测长, 然后分别投入贫氧污水和硫酸盐溶液进行浸泡, 经过一定周期后, 再按初始测长方法进行长度测量, 观察其长度变化。

4.4.8 提高混凝土结构耐久性的措施研究

本实验针对既有混凝土结构而言, 对既有结构, 如何延长其耐久性一直是工程界非常关注的现实问题, 无疑, 对既有结构进行保护的最直接方法就是涂层保护, 而不同的材料在污水环境下的适用性如何将直接影响结构的使用性能, 在本实验中将对不同防护材料在污水环境下的防护效果进行比较与分析。

实验方法:

将 28d 龄期的 SC1 基准混凝土 40mm×40mm×160mm 试块分别涂覆水泥基渗透结晶类、非结晶类、有机硅类混凝土防水材料, 标养 2 周, 然后浸泡在强化贫氧污水中, 每 6 周检测一次抗压、抗折强度。

4.5 实验结果及分析

4.5.1 混凝土抗压强度发展

图 4-6 给出了各组混凝土试块不同龄期的抗压强, 及极差分析见表 4-13、4-14。

表 4-13 不同龄期混凝土抗压强度 单位: MPa

编号	A 矿粉	B 粉煤灰	C 用水量	D 水胶比	7d	14d	28d	42d	56d	90d	塌落度 (mm)
SC1	0	0	200	0.55	32.2	35.4	42.0	45.6	52.2	53.0	204
SC2	0	10%	190	0.5	31.0	38.0	43.6	44.2	45.6	50.4	141
SC3	0	20%	180	0.45	41.4	46.0	55.4	58.2	60.2	64.2	59
SC4	0	30%	170	0.4	52.4	56.0	60.2	65.0	65.4	68.2	52
SC5	10%	0	190	0.45	39.6	45.6	50.0	52.4	58.2	62.0	119
SC6	10%	10%	200	0.4	43.4	48.0	52.0	58.8	62.4	68.0	171
SC7	10%	20%	170	0.55	25.2	27.6	34.0	39.2	40.0	42.0	53
SC8	10%	30%	180	0.5	31.6	35.0	41.3	48.4	50.8	56.0	65
SC9	20%	0	180	0.4	43.2	49.8	59.8	61.6	64.8	68.0	55
SC10	20%	10%	170	0.45	32.8	42.8	50.4	52.5	54.2	58.6	52
SC11	20%	20%	200	0.5	27.0	30.0	36.0	38.6	42.8	45.0	200
SC12	20%	30%	190	0.55	25.4	32.2	37.2	40.2	41.0	44.0	152
SC13	30%	0	170	0.5	30.2	38.8	41.6	48.0	54.0	55.6	53
SC14	30%	10%	180	0.55	25.9	29.2	35.0	37.6	38.6	42.0	71
SC15	30%	20%	190	0.4	32.4	40.2	46.8	52.0	56.0	58.2	91
SC16	30%	30%	200	0.45	26.5	32.2	36.0	41.0	47.2	51.4	191

表 4-14 实验数据极差分析

	7d				28d			
	A 矿粉	B 粉煤灰	C 用水量	D 水胶比	A 矿粉	C 粉煤灰	B 用水量	D 水胶比
K_{1j}	157	145.2	129.1	108.7	201.2	193.4	166	148.2
K_{2j}	139.8	133.1	128.4	119.8	177.3	181	177.6	162.5
K_{3j}	128.4	126.0	142.1	140.3	183.4	172.2	191.5	191.8
K_{4j}	115	135.9	140.6	171.4	159.4	174.7	186.2	218.8
\bar{K}_{1j}	39.2	36.3	32.2	27.1	50.3	48.3	41.5	37.0
\bar{K}_{2j}	34.95	33.2	32.1	29.9	44.3	45.2	44.4	40.6
\bar{K}_{3j}	32.1	31.5	35.52	35.0	45.8	43.0	47.8	47.9
\bar{K}_{4j}	28.7	33.9	35.15	42.8	39.8	43.6	46.5	54.8
极差	42.0	19.2	13.7	62.7	41.8	21.2	25.5	70.6
排序	2	3	4	1	2	4	3	1
	56d				90d			
	A 矿粉	B 粉煤灰	C 用水量	D 水胶比	A 矿粉	C 粉煤灰	B 用水量	D 水胶比
K_{1j}	223.4	229.2	204.6	171.8	235.8	238.6	217.4	181
K_{2j}	211.4	200.8	200.8	193.2	228	219	214.6	207
K_{3j}	202.8	199.0	214.4	219.8	215.6	209.4	230.2	236.2
K_{4j}	195.8	204.4	213.6	248.6	207.2	219.6	224.4	262.4
\bar{K}_{1j}	55.85	57.3	51.1	42.9	58.9	59.6	54.3	45.2
\bar{K}_{2j}	52.85	50.2	50.2	48.3	57	54.7	53.6	51.7
\bar{K}_{3j}	50.7	49.7	53.6	54.9	53.9	52.3	57.5	59.0
\bar{K}_{4j}	48.95	51.1	53.4	62.1	51.8	54.9	56.1	65.6
极差	27.6	30.2	13.6	76.8	28.6	29.2	15.6	81.4
排序	3	2	4	1	3	2	4	1

从表 4-14 的极差分析可以看出,影响混凝土早期(7d)强度最主要的因素是水胶比—矿粉掺量—粉煤灰掺量—单方用水量,影响 28d 强度的因素顺序为水胶比—矿粉掺量—单方用水量—粉煤灰掺量,影响混凝土 56d 强度最主要的因素顺序是水胶比—粉煤灰掺量—矿粉掺量—单方用水量,90d 强度影响最主要的因素顺序是水胶比—矿粉掺量—粉煤灰掺量—单方用水量混凝土,无论何时,影响强度的最主要因素都是水胶比,而单方用水量影响的因素要小的多。

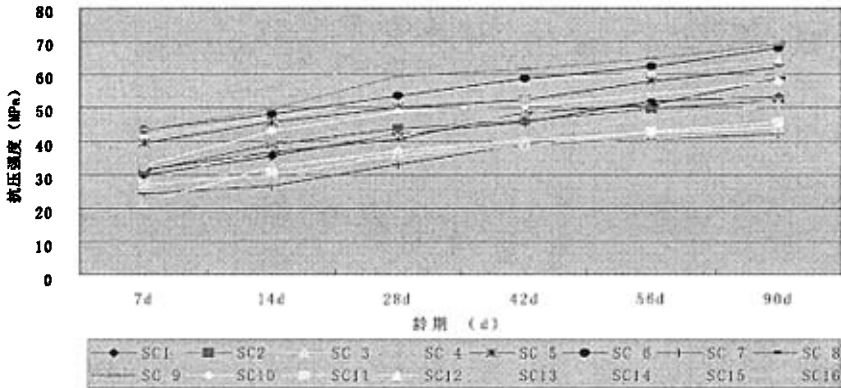


图 4-6 不同龄期混凝土强度发展

掺矿物掺加料的水泥水化，首先是熟料矿物的水化，生成水化硅酸钙、水化铝酸钙、水化铁酸钙、氢氧化钙、水化硫铝酸钙或水化硫铁酸钙等水化产物。矿渣微粉经过骤冷处理，熔融的矿渣来不及结晶，大部分形成玻璃体结构，具有比粉煤灰更大的化学内能和化学活性，特别是矿粉矿渣微粉在磨细时形成新的断裂面，自由能和活性进一步提高，这时水泥水化所生成的氢氧化钙和掺入的石膏就分别作为矿渣微粉的碱性激发剂和硫酸盐激发剂，并与矿渣微粉中的活性组分相互作用，生成水化硅酸钙、水化硫铝酸钙或水化硫铁酸钙。矿渣微粉颗粒在硬化早期大部分像核心一样参与结构形成的过程，钙矾石即在矿渣微粉四周，围绕表面生长，矿粉对混凝土早期强度贡献率要高于粉煤灰。另外，矿渣微粉中的活性物质含量高于粉煤灰，所以矿渣微粉对混凝土中后期强度影响也比较大，与粉煤灰相仿。

由于粉煤灰的球形玻璃体比较稳定，表面又相当致密，不易水化，在水泥水化 7d 后的粉煤灰颗粒表面上，几乎没有变化，直到 28d 才开始初始水化，粉煤灰的主要化学成分是二氧化硅、氧化铝和氧化铁，其形状为微细硅铝玻璃微珠。这些玻璃体单元-硅氧四面体、铝氧四面体和铝氧八面体的聚合度较大，一般呈无规则的长链式和网络结构，不易解体断裂。粉煤灰处在这种碱性介质中，其硅铝玻璃体中部分 SiO_2 、 Al_2O_3 键与 OH^- 、 Ca^{2+} 及剩余石膏发生反应，生成水化硅酸钙、水化铝酸钙和钙矾石而产生强度。但由于活性较高的硅铝玻璃体表面致密光滑， OH^- 或极性水分子对其侵蚀缓慢，因而上述反应过程非常缓慢，生成的水化产物数量自然很少，早期强度会有所降低，在水泥水化后期(一般在 28d 以后)表现出增强作用，这从极差分析可以看出。

掺和料掺量过大时，胶凝材料总量中的水泥熟料含量相对较少，熟料水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量较少，减少了掺和料水化反应生成 C-S-H 的比例，有些掺和料颗

的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量较少, 减少了掺料水化反应生成 C-S-H 的比例, 有些掺料颗粒没有参与火山灰反应, 难以有足够的生成物填充周围的空隙, 所以掺料掺量超过一定范围时, 混凝土强度会随掺料掺量的增大(水泥用量减少)呈下降趋势。

4.5.2 混凝土的渗透系数测定

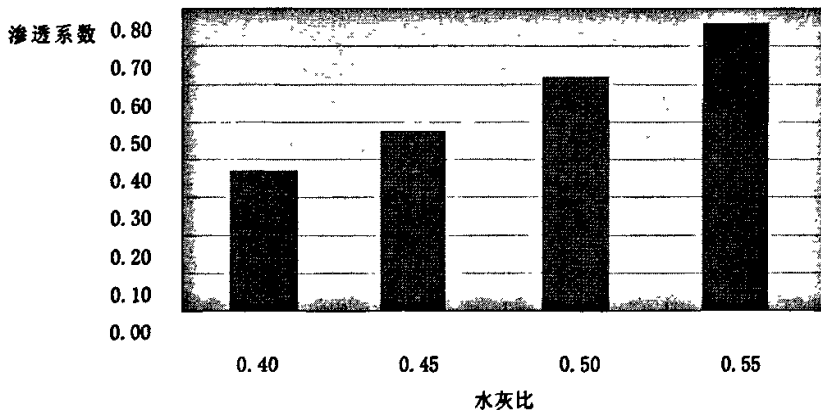
水在混凝土中有两种作用: 一是满足水泥水化的需要, 约占胶结材料用量的 20%~25%; 二是使所配混凝土拌合物具有一定的流动性, 便于施工。超过水化作用所需的水在混凝土浇筑完成后存在于混凝土的较大孔隙中, 降低混凝土的强度和抗渗性。

表 4-15 各组混凝土渗透系数

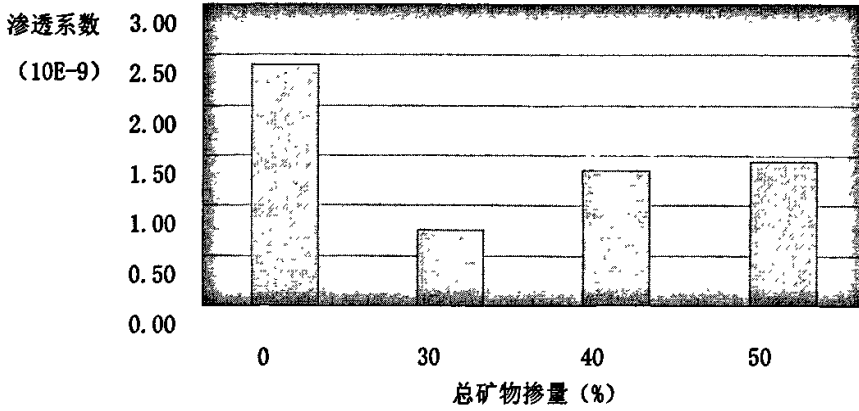
单位: ($10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$)

混凝土编号	SC1	SC2	SC3	SC4	SC5	SC6	SC7	SC8	SC9	SC10
渗透系数	2.40	2.16	1.22	0.37	1.95	1.33	0.76	1.05	0.85	0.47
混凝土编号	SC11	SC12	SC13	SC14	SC15	SC16	YC1	YC2	YC3	-
渗透系数	1.47	1.43	0.62	1.35	0.59	0.72	0.57	0.74	1.0	-

影响混凝土抗渗性的主要因素是混凝土的孔结构, 包括孔的大小、数量、曲折度以及分布状况等。矿粉和粉煤灰中的微细颗粒均匀分布在水泥颗粒之中, 发生火山灰反应生成二次 C-S-H 凝胶, 可以填充其中的孔隙, 改善混凝土中水泥石的孔结构, 使总的孔隙率降低, 大孔数量减少, 小孔数量增多, 孔结构进一步细化, 分布更为合理, 混凝土更加密实, 抗渗性能得以提高。表 4-15 是本次实验数据, 图 4-7 给出了水灰比、矿物外掺量与渗透系数关系, 可以直观看出, 矿物外掺量一定时, 水灰比越大, 其渗透系数也越大; 当水灰比一定时, 随着矿物外掺料的增加, 渗透系数逐渐变小, 但大到一定值时, 渗透系数变大。



a. 矿物总掺量相同 (30%)



b.水灰比相同 (0.55)

图 4-7 水灰比、矿物外掺量与渗透系数关系

4.5.2 水面区域混凝土劣化分析

图 4-8-4.19 给出了本次实验的混凝土劣化曲线, 具体数据见第五章。从表 4-8 及图 4-11 可以看出, 在清水养护条件下, 抗压强度和抗折强度一致性很好, 都是在实验的早期发展较快, 在第一个循环后, 强度发展曲线变得平缓, 特别是第一组, 因为没有掺加矿物外加剂, 没有后期的二次水化反应, 反映在强度上发展很慢。

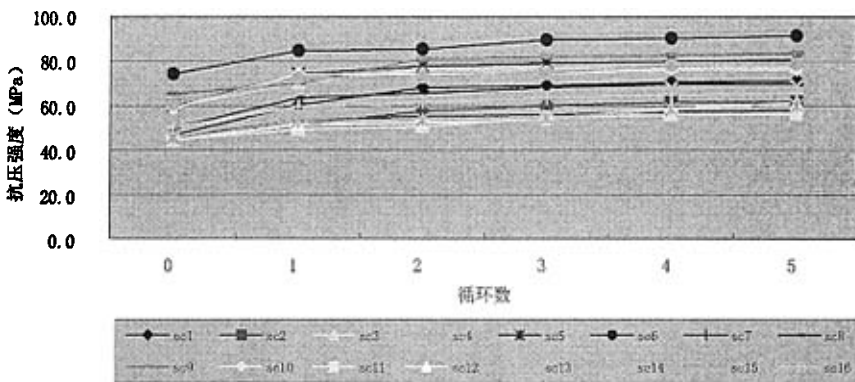


图 4-8 清水养护试块强度发展

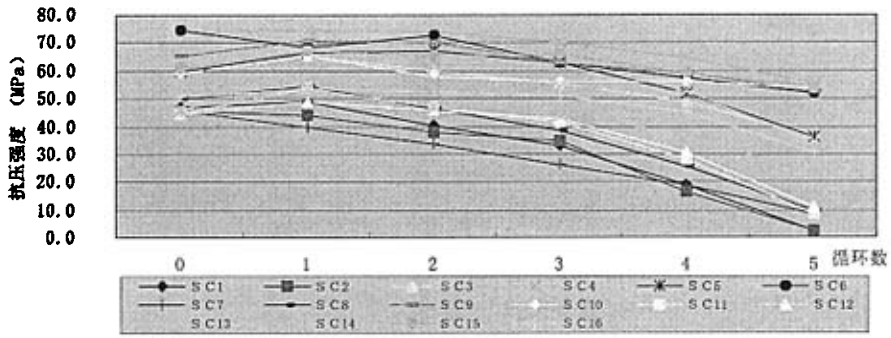


图 4-9 污水组试块强度变化

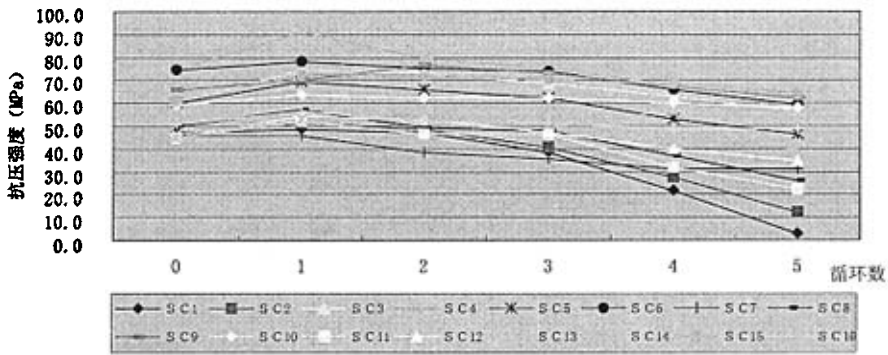


图 4-10 清水组试块抗压强度变化

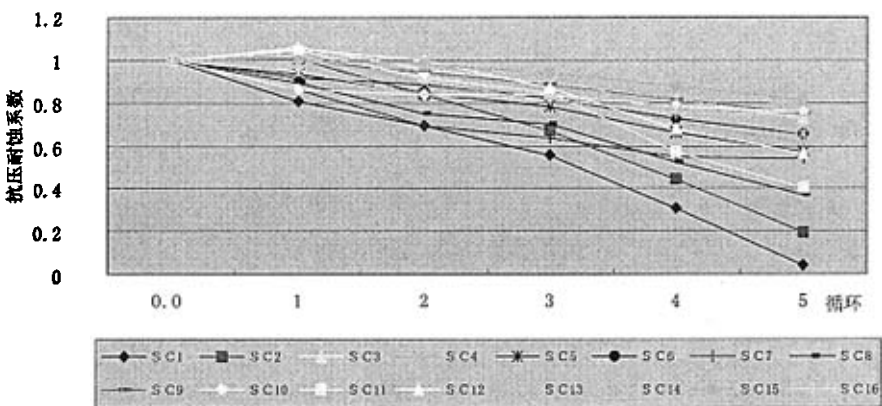


图 4-11 清水组抗压耐蚀系数

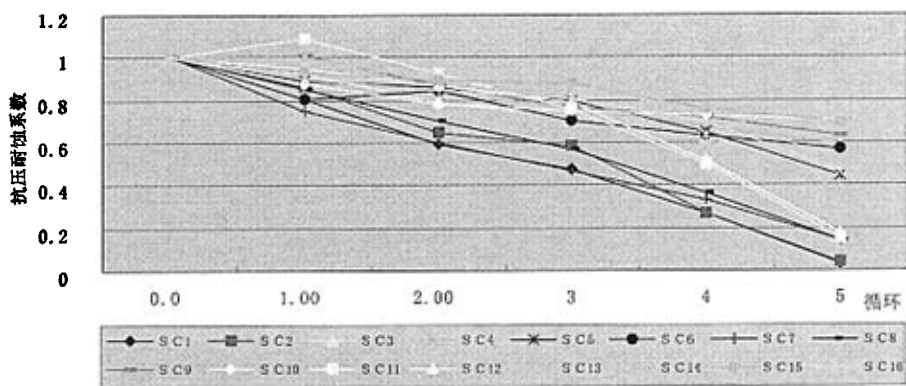


图 4-12 污水组抗压耐蚀系数

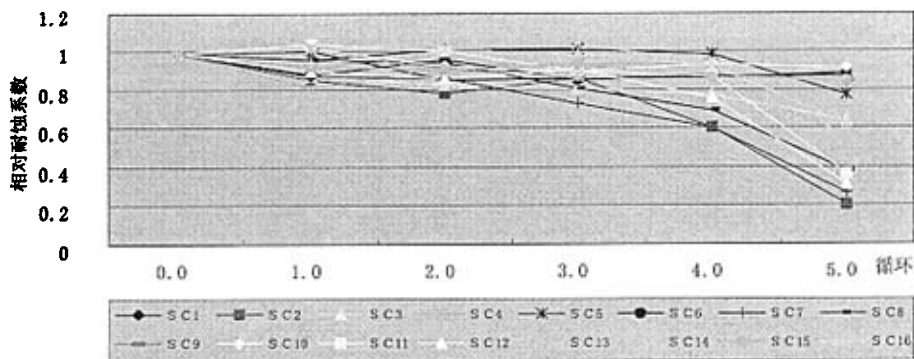


图 4-13 相对抗压耐蚀系数

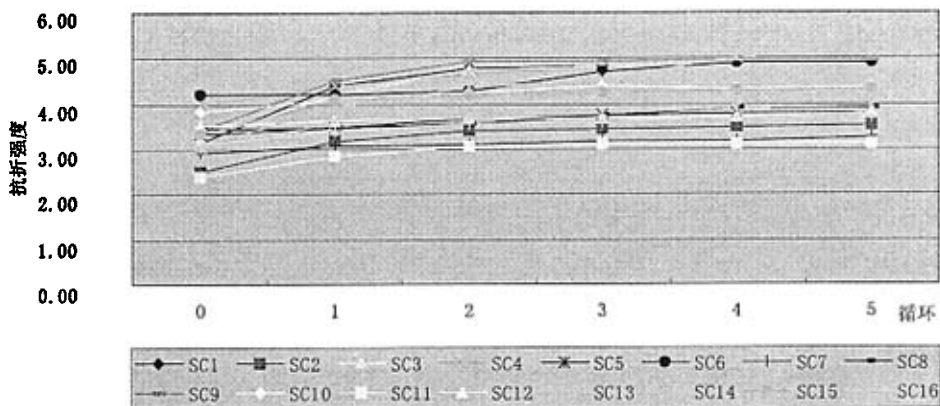


图 4-14 清水养护试块抗折强度发展

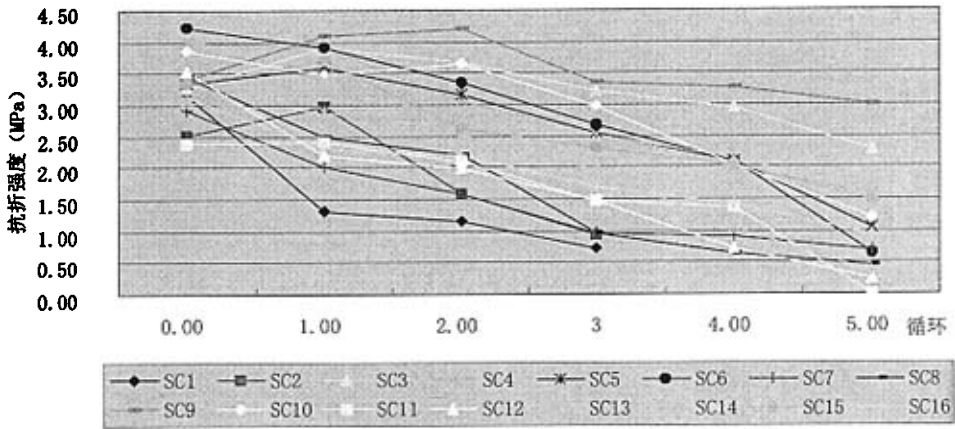


图 4-15 清水组试块强度变化

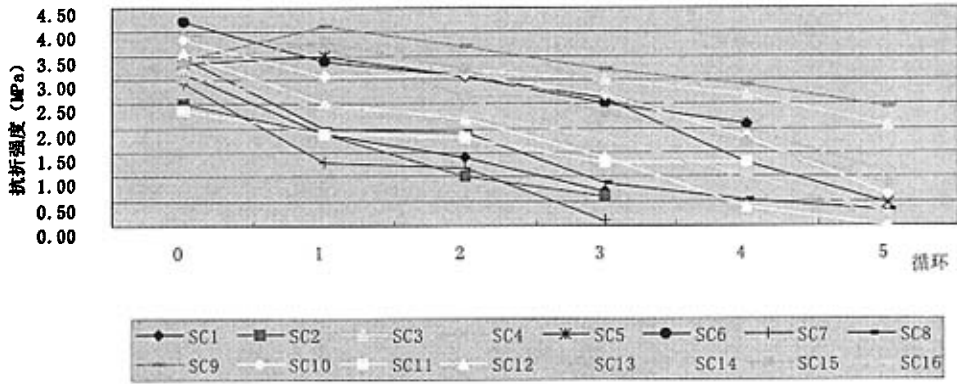


图 4-16 污水组抗折强度变化

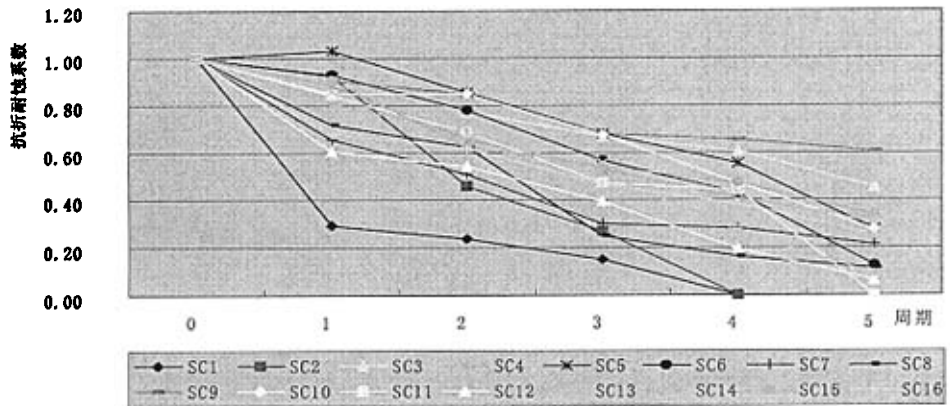


图 4-17 清水组试块耐蚀系数

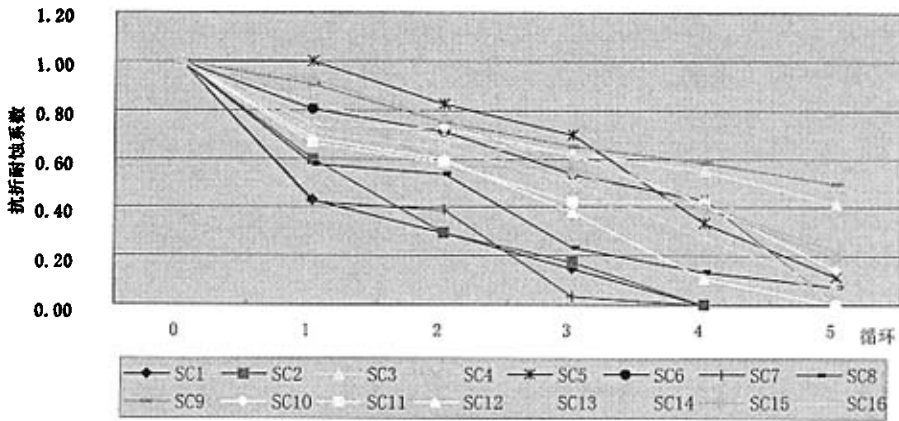


图 4-18 污水组试块耐蚀系数

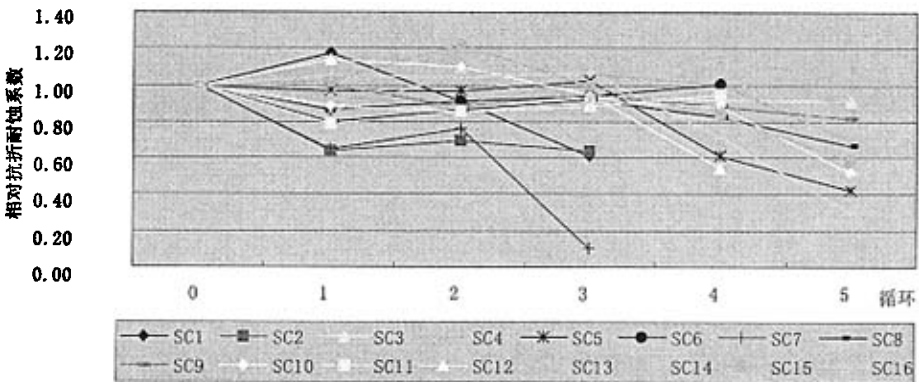


图 4-19 相对抗折耐蚀系数

从混凝土的劣化过程看，无论是清水组还是污水组，抗压强度在早期（第一个循环）基本都是上升的，这期间强度的发展是两个过程的叠加：一方面，混凝土的水化反应还在不断进行，使强度上升，同时，在浸烘实验中，使混凝土表层的毛细孔中盐份堆积，表层混凝土更加密实，强度暂时上升；另一方面，污水中微生物造成局部的酸环境，造成水泥石的侵蚀，更重要的，冻融使混凝土的强度降低。但在早期，混凝土强度的上升占主导，而随着实验的进行，盐结晶膨胀、冻融开始起主要作用，宏观上表现强度不断下降。而对于抗折强度，基本上从实验开始，强度都在下降，特别污水组，表现的更明显，分析认为，环境作用对混凝土的抗折强度的影响远比抗压强度敏感，这一点在后面的其他实验中也得以证实，从相对抗压耐蚀系数和相对抗折耐蚀系数图中可以直观的看到。

在第二循环后,抗压强度开始下降,抗折强度下降更快,特别是污水组。分析认为,盐份可以降低水冰点,可将水冻结时的冰膨胀率降低到 9%以下,但它却提高了混凝土饱水度。同济大学的学者,通过毛细管吸水试验也证明:溶液中盐含量愈高,混凝土饱水愈快,达到平衡时间愈短^[139]。

对于富氧环境下,好氧微生物的新陈代谢产生二氧化碳并生成碳酸,与混凝土毛细孔中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,逐渐使之溶蚀,同时,营养成分的代谢过程产物,如有机酸,也会侵蚀混凝土。对混凝土冻融破坏的机理,目前的认识尚不完全一致, T. C. Powarse 的观点比较具有代表性,即吸水饱和的混凝土在其冻融的过程中,遭受的破坏应力主要由两部分组成。其一是当混凝土中的毛细孔水在某负温下发生物态变化,由水转变成冰,体积膨胀 9%,因受毛细孔壁约束形成膨胀压力,从而在孔周围的微观结构中产生拉应力;其二是当毛细孔水结成冰时,由凝胶孔中过冷水在混凝土微观结构中的迁移和重分布引起的渗管压。由于表面张力的作用,混凝土毛细孔隙中水的冰点随着孔径的减小而降低。凝胶孔水形成冰核的温度在 -78°C 以下,因而由冰与过冷水的饱和蒸汽压差和过冷水之间的盐分浓度差引起水分迁移而形成渗透压。黄土元在此基础上进一步提出^[140],当混凝土毛细孔中有盐份的存在时,表层毛细孔中水结冰,盐份析出,未冻结的溶液中盐份不断增大,在凝胶液相中由于盐的浓度差使溶液也向外扩散,于是在毛细孔中又产生一种渗透压力,胶凝水向毛细孔渗透的结果必然使毛细孔中的冰体积进一步膨胀,当经过反复多次的冻融循环以后,损伤逐步积累不断扩大,发展成互相连通的裂缝,使混凝土的强度逐步降低,最后甚至完全丧失。李金玉^[141]等通过对混凝土冻融过程中水化产物结构形态和成分的微观分析和测试发现,从微观水化产物结构上看,混凝土的冻融破坏过程,实际上是水化产物结构由密实体到松散体的过程,而在这一发展过程中,又伴随着微裂缝的出现和发展,而且微裂缝不仅存在于水化产物结构中,也会使混凝土中的气泡壁产生开裂和破坏,由于混凝土微孔结构的增加以及微裂缝的增加和发展,从而导致了混凝土宏观强度的下降和密实度的降低。

干湿循环过程和毛细管的吸附使混凝土的毛细孔盐成分不断富集起来,混凝土时干时湿,干时收缩,而盐份结晶膨胀,引发混凝土开裂。

从图中可以看出, SC1、SC2 和 SC7 组的劣化速度最快,分析认为:这三组的水灰比大(分别为 0.55, 0.5, 0.55),外加矿物掺料少,孔隙率大,因而对侵蚀性介质的抵抗力要差;而同样水灰比为 0.55 的 SC12 和 SC14,矿物掺加料比例增大,抗蚀能力也大大提高,小掺量对混凝土的强度发展以及抗蚀性并没有明显的改善,从实验中还可以得出,混凝土强度与抗蚀性能并不完全统一,如 SC1 组,强度并非最低,而抗蚀性却是最差的,这也体现了强度高并不一定耐久性好。

4.5.3 混凝土劣化因素分析

图 4-20-4.25 是不同环境作用下各因素综合作用及单独作用对混凝土强度影响曲线。

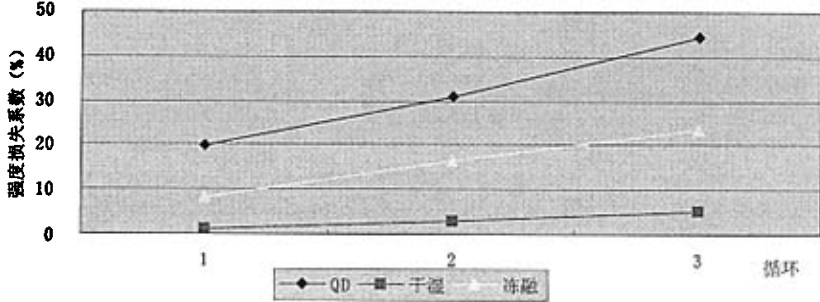


图 4-20 SC1 清水组抗压强度损失率

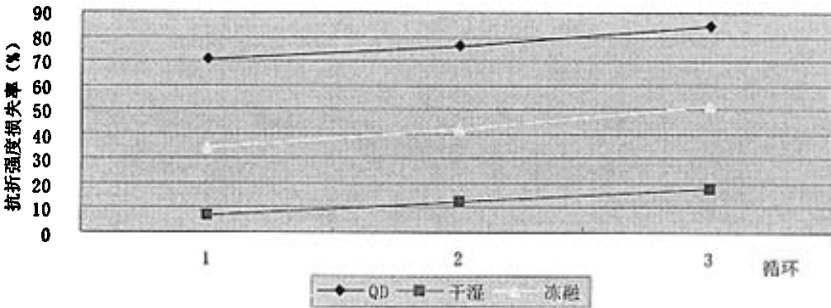


图 4-21 SC1 清水组抗折强度损失率

实验中我们考察的指标依然是抗压强度和抗折强度，图 4-20-4.25 给出了两种配比混凝土试块在不同环境下的强度损失率，可以看出，无论是污水中还是清水中，混凝土劣化因素的综合作用（浸烘、冻融、污水浸蚀）并不是几种劣化因素的简单叠加，而是要大于各个分项的和，也就是出现了超叠加现象。在本课题实验条件下，可以看出，冻融破坏是试件强度降低的主要因素，浸烘破坏远低于冻融破坏，而微生物的腐蚀与浸烘因素相当。

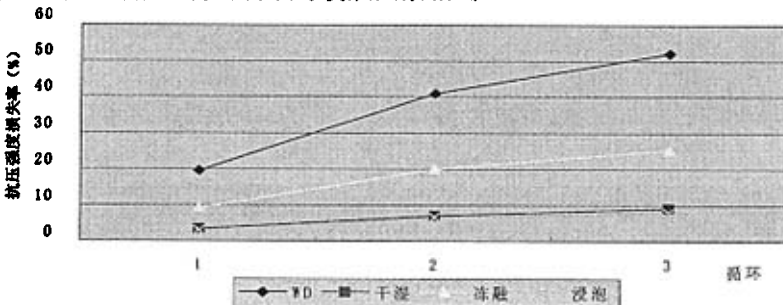


图 4-22 SC1 污水组抗压强度损失率

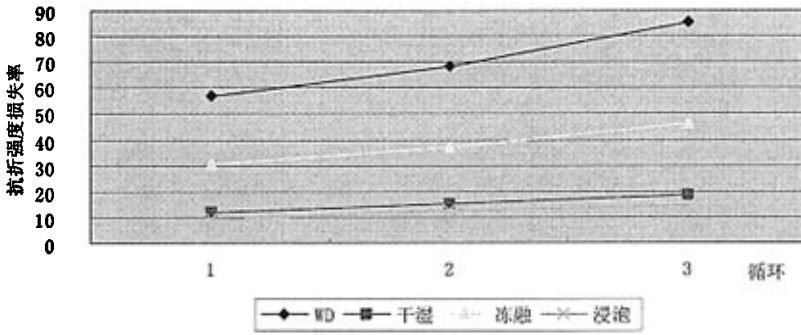


图 4-23 SC1 污水组抗折强度损失率

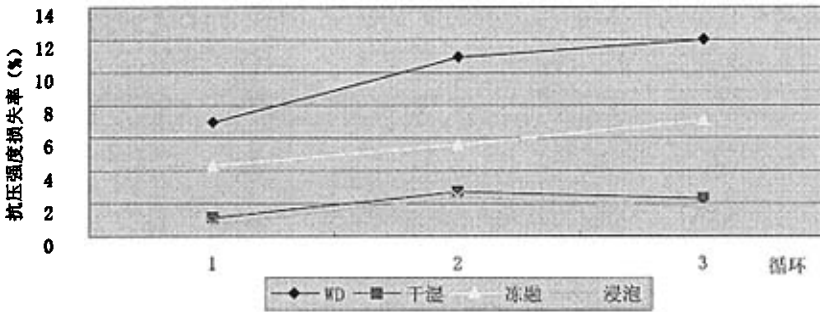


图 4-24 SC15 污水组抗压强度损失率

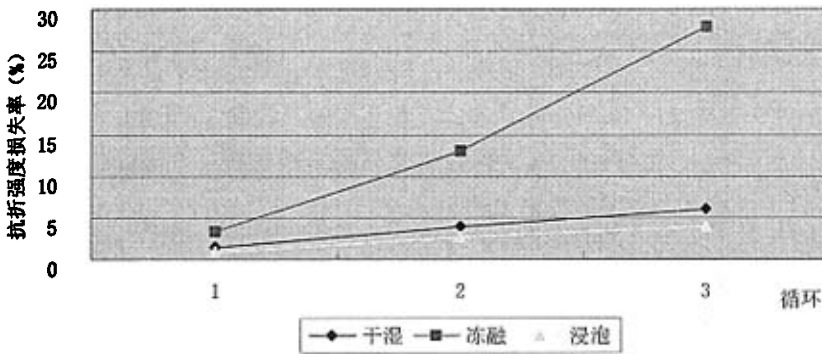


图 4-25 SC15 污水组抗折强度损失率

4.5.4 贫氧污水环境下，混凝土的腐蚀

图 4-26-4.29 给出了贫氧污水环境下，抗压、抗折强度以及耐蚀系数的变化。

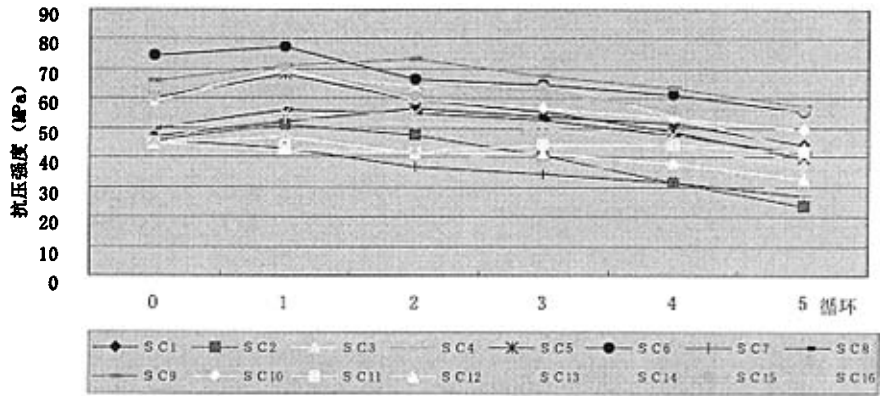


图 4-26 贫氧污水组试块抗压强度变化

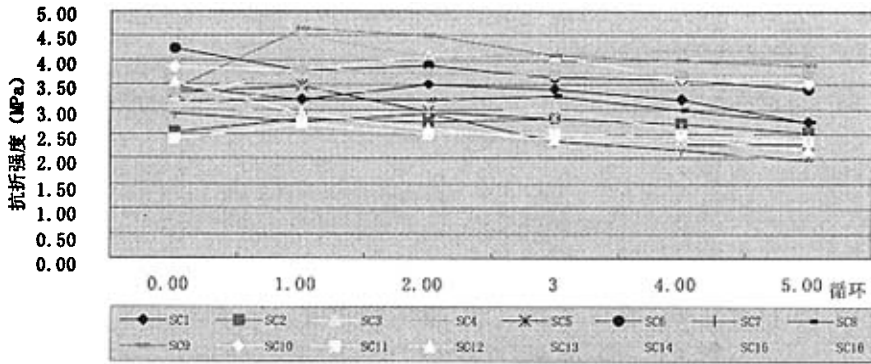


图 4-27 贫氧污水组试块抗折强度变化

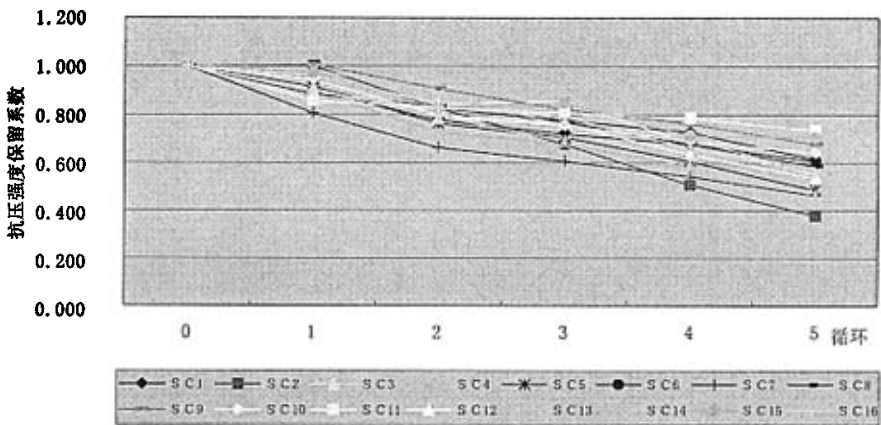


图 4-28 贫氧污水组试块抗压耐蚀系数变化

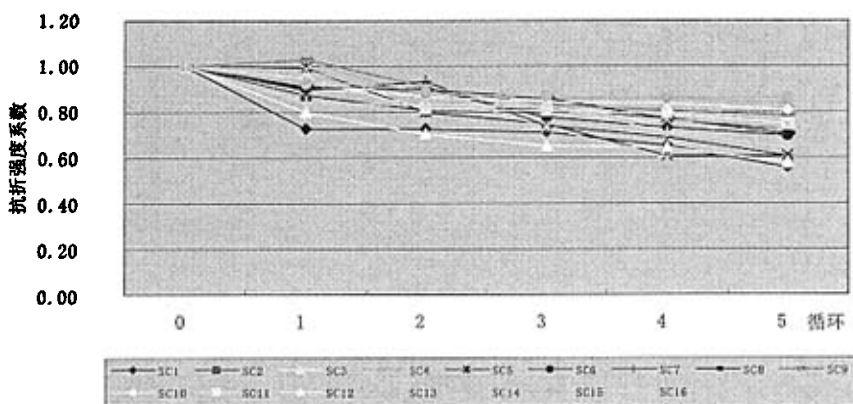


图 4-29 贫氧污水组试块抗折强度系数变化

污水中含有大量无机物、有机物和极易于微生物生长的营养物质，对混凝土构件具有潜在的腐蚀作用。从图中可以清楚的看出，在实验进行的第一个周期，抗压强度和抗折强度普遍上升，如同富氧污水中的情形，此时水化作用引起的强度增长占据优势，随着实验的进行，强度下降，这一点在图 4-28 和 4.29 中表现的更加明显。

硫酸还原菌厌氧过程产生硫酸对混凝土的腐蚀无疑是非常强烈，而微生物厌氧分解的有机酸如乙酸、柠檬酸、脂肪酸等弱酸对混凝土的侵蚀同样不可忽视。通常认为，酸对混凝土的腐蚀源于 H^+ 与水泥水化生成的 $Ca(OH)_2$ 发生中和反应，导致 C-S-H 的分解破坏，腐蚀产物为无胶凝性的 SiO_2 胶体和相应的酸盐；当 pH 值很低时，还可能直接使水化物脱钙分解。混凝土的受蚀程度与混凝土的孔结构、抗中性化能力和腐蚀产物的性质有关，生成不溶性的密实腐蚀产物时，对腐蚀有明显的钝化作用^[142]。 H^+ 向混凝土内部的渗透主要取决于腐蚀产物而非水化产物的抗渗性^[143]。张小伟利用柠檬酸和磷酸分别对混凝土进行腐蚀浸泡，发现相同 pH 值下柠檬酸的腐蚀性远大于磷酸，而乙酸对水泥石的腐蚀也有同样的现象，他认为由于柠檬酸结构中羟基和多元羧基的存在，很可能导致对混凝土中 CSH 腐蚀作用机制的不同，近年来有机酸对长石、云母等岩石的溶蚀研究^{[144],[145]}表明，有机酸可使岩石矿物中的多种元素活化，可能形成有机复合物从而增大溶解能力，有机酸对矿物的溶蚀度与岩石种类、有机酸浓度和官能团结构等有关。而依据有关硅灰石在有机酸体系中的溶解性试验研究，硅灰石和有机酸反应可生成无定形 SiO_2 和相应的有机酸钙盐，而多元羧酸和含有羟基的多元羧酸则可通过羟基、羧基与无定形 SiO_2 形成氢键，或直接与之作用生成含硅有机酸配合物，导致非晶态 SiO_2 被大量吸附和溶解，腐蚀产物和腐蚀介质的扩散作用得以加强，

最终使混凝土遭受更严重的侵蚀。

4.5.5 硫酸盐对混凝土的侵蚀研究

在硫酸盐溶液中，由于毛细孔中的 $Ca(OH)_2$ 与硫酸根离子产生石膏，有铝酸钙存在时还可能进一步生成钙矾石，体积进一步膨胀，使毛细孔密实，因而在早期，混凝土的抗压强度和抗折强度都是上升的，随着反应的进行，在混凝土微结构内部产生的内应力使混凝土膨胀，导致裂缝，并破坏混凝土的强度。

从强度保留系数图中可以看出，矿物外掺量大的试块，由于火山灰反应，游离的钙离子含量低，在实验进行的时间内，生成的物质产生的应力尚未累计到破坏混凝土微结构，表现为强度一直在增长；水灰比小的试块由于孔隙率低，扩散到孔隙内的硫酸根离子也少，同样生成的物质相对少，表现在强度上也一直在升高。而水灰比大、矿物外掺量少的混凝土，虽然从外观上丝毫没有破坏的痕迹，但由于内部微结构的破坏，强度迅速降低。

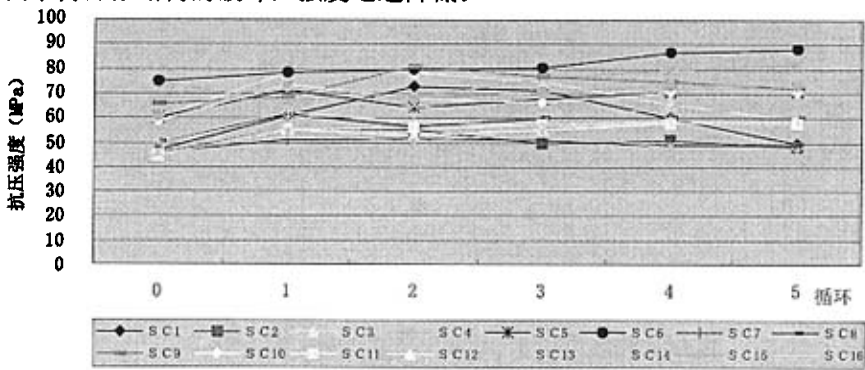


图 4-30 硫酸盐环境下混凝土抗压强度变化

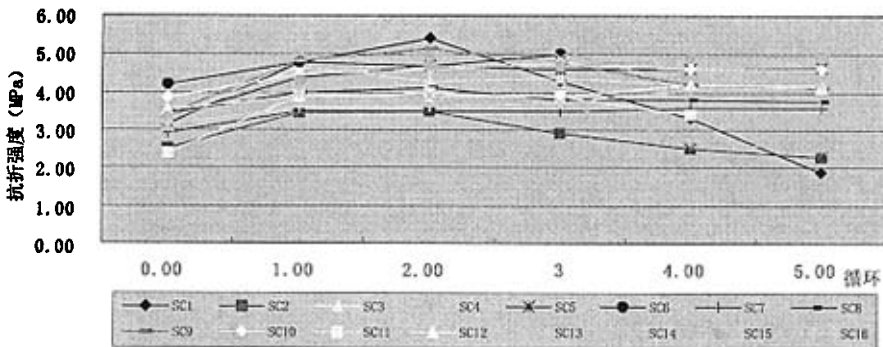


图 4-31 硫酸盐环境下混凝土抗折强度变化

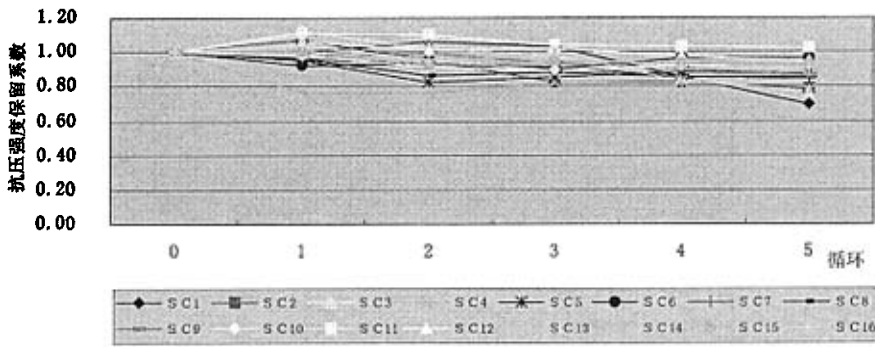


图 4-32 硫酸盐环境下混凝土抗压强度保留系数

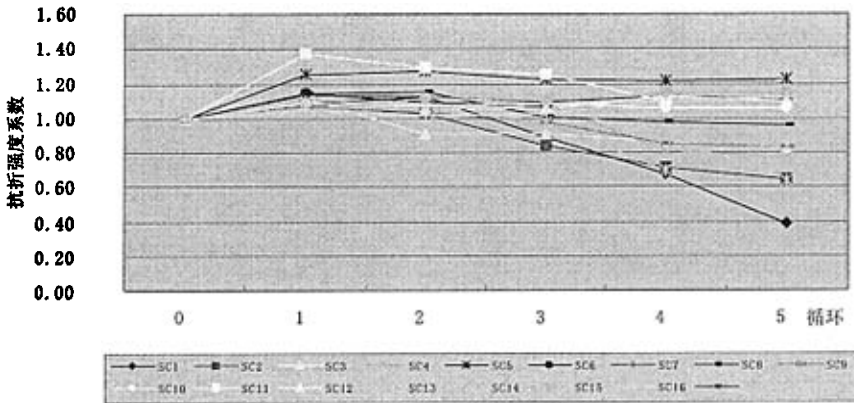


图 4-33 硫酸盐环境下混凝土抗折强度保留系数

4.5.6 混凝土重量损失率

图 4-34、4-35 是实验进行到第 5 个循环时，两种环境下混凝土试块的质量损失情况，贫氧污水组因为有机酸和硫酸不断浸蚀水泥石，在第 5 个循环的时候，多数表面出现麻面，特别是 SC1 组，骨料裸露，失重也最大，而 SC15 组表面几乎没有任何变化，失重率也非常小；富氧污水组的 SC1，SC2，SC8，SC12 在第 5 个循环时已经碎掉，图上不再显示。可以从图上直观看出，水灰比大及矿物掺加料少的混凝土失重率普遍都大，这与前面的强度损失比较一致。

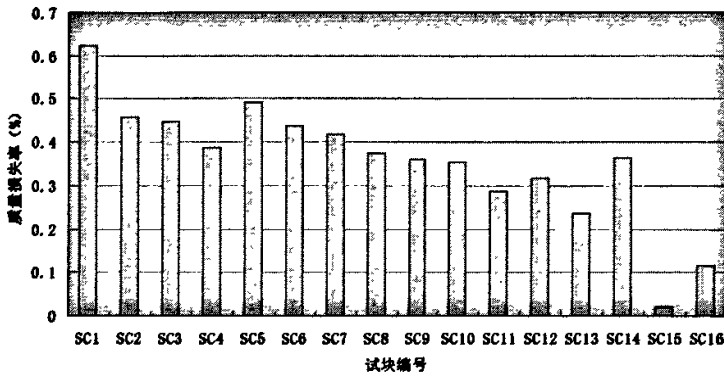


图 4-34 厌氧污水中试块质量损失率

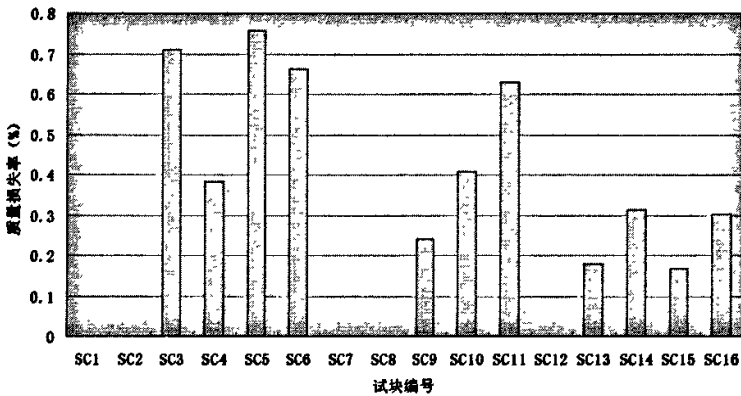


图 4-35 富氧污水中试块质量损失率

4.5.7 不同环境下，混凝土体积稳定性研究

硫酸盐侵蚀在微结构内部建立局部应力并由此导致局部微裂缝，而从表面一般观察不到。长期结果是混凝土整体体积膨胀，产生蠕变，却无明显的物理破坏。图 4-36 列出了各组试块在实验条件下的线膨胀率。

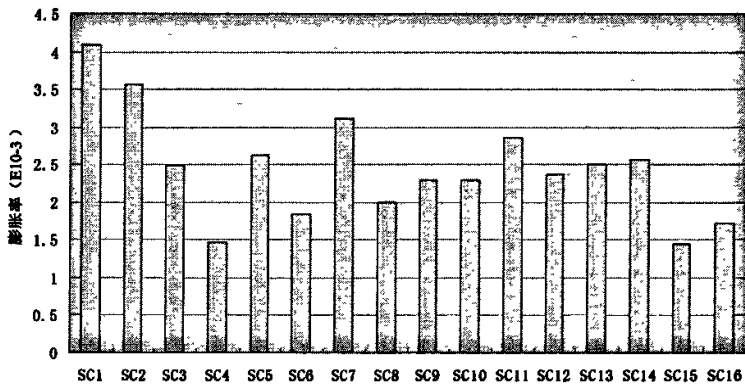


图 4-36 硫酸盐溶液中的试块

与 4.5.5 情形类似，凡水灰比大的以及矿物外掺料少的试件，其膨胀率都大，这与强度破坏的情形一致。

在贫氧污水环境下，由于稀硫酸的存在，同样存在硫酸根离子的侵蚀，造成毛细孔内石膏的堆积，体积膨胀，图 4-37 给出了不同混凝土的线膨胀率。可以看出与图 4-36 趋势相近。

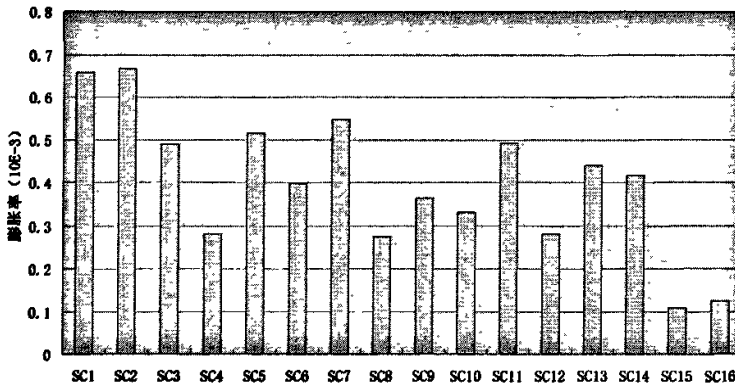


图 4-37 贫氧污水中混凝土膨胀率

与前两种情形相反，在富氧污水中，试块经过微生物腐蚀、冻融、干湿循环后，体积是收缩的图 4-38 列出了实验条件下的各组试块收缩率。巧合的是，在前两组实验中膨胀率的大，在本实验中收缩率也大，分析认为，由于矿物掺料的应用，使混凝土内部的不稳定成分 $CA(OH)_2$ 减少，使混凝土的稳定性增强造成的。

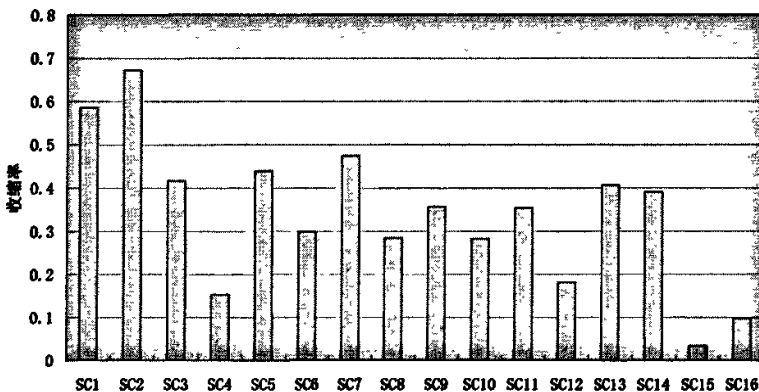


图 4.38 好氧污水环境下混凝土的收缩率

4.4.8 提高混凝土结构耐久性的措施研究

在本实验中,对几种混凝土表面防护材料在污水环境下的性能进行了测量,图 4-39、4.40 分别给出了基准试块(未做任何处理)、涂覆水泥基渗透结晶、水泥基渗透非结晶、硅烷类混凝土防护材料的试块在贫氧污水中的抗压和抗折强度的变化,为作对比,同时给出了清水养护试件的强度值。

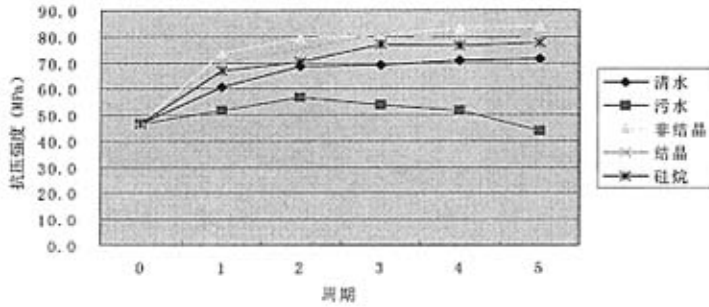


图 4-39 不同防护材料下抗压强度值

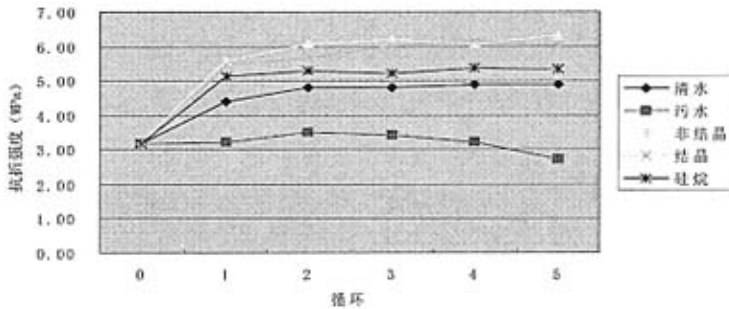


图 4-40 不同防护材料下抗折强度值

水泥基渗透结晶型防水材料是由硅酸盐水泥,石英砂以及多种活性化学物质配制而成的,防水材料中的活性化学物质在水的作用下促使硅酸二钙与水泥水化过程中产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应,在混凝土毛孔内部生成不溶于水的枝蔓状结晶体硫铝酸钙($3\text{CaOAl}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) (图 4-41a),以此来堵塞混凝土毛细孔,使混凝土的强度增大,抗腐蚀性增强。

聚合物改性水泥基渗透非结晶型防水材料,内含非晶态的微硅粉,与混凝土结构中的游离钙发生化学反应生成硅酸钙晶体,其凝硬体为球状结构,而非晶体(图 4-41b),这样可以更有效地经受环境变化带来的冲击,而不发生凝硬体的断裂,密封毛细孔,使其强度变大,抗蚀性提高。

硅烷为小分子结构,施用后会与空气及暴露在酸性或碱性环境中的建筑物基底中的水分发生化学反应,生成羟基团。这些羟基团与建筑物基底结合,而不堵塞毛细孔,形成斥水处理层。由于碱性环境(如浇制不久的混凝土)会刺激该反应并加速斥水表面的形成,因此这种材料尤其适用于混凝土的表面防水处理,此

类材料不会封闭毛细孔，因而在有水压的环境下一般不用。



a 渗透结晶材料微观结构

b 渗透非结晶材料微观结构

图 4-41 混凝土毛细孔中渗透结晶材料与非结晶材料的微观对比照片

4.4.9 混凝土碳化检测

为考察严酷环境下混凝土抗中性化的性能，在实验最后分别对富氧污水组和清水组进行了碳化深度检测，即在混凝土试块的断面喷洒 1% 的酚酞酒精溶液，周边已经呈中性化的区域不变色，中间部分变紫红色（图 4-42），用读数放大镜从试件表面到变色边界每边测量两处距离，以其算术平均值作碳化深度。检测发现，清水组虽然也经历冻融、干湿循环，但检测均未发现碳化现象，而污水组都有不同程度的碳化发生，如表 4-15。

按照我国著名材料科学家吴中伟院士根据孔的作用对孔进行的分类，孔径 $d \leq 20\text{nm}$ 为无害孔， $20\text{nm} \leq d \leq 50\text{nm}$ 为少害孔， $50\text{nm} \leq d \leq 200\text{nm}$ 为有害孔， $d \geq 200\text{nm}$ 为多害孔，由于盐份的存在，使冻融和干湿过程中，混凝土表面很快遭到损伤，表面的毛细孔不断变大，无害孔逐步变成有害孔，一则使混凝土中的钙离子更容易溶出，二则使污水中的碳酸水更容易渗入，使混凝土表面层碱度不断降低。

表 4-15 各组混凝土碳化深度

混凝土编号	SC1	SC2	SC3	SC4	SC5	SC6	SC7	SC8	SC9	SC10
碳化深度(mm)	0.81	0.81	0.80	0.80	0.82	0.81	1.50	0.90	0.81	1.00
混凝土编号	SC11	SC12	SC13	SC14	SC15	SC16	YC1	YC2	YC3	~
碳化深度(mm)	1.20	1.30	1.20	1.40	1.40	1.97	0.91	0.83	1.05	~

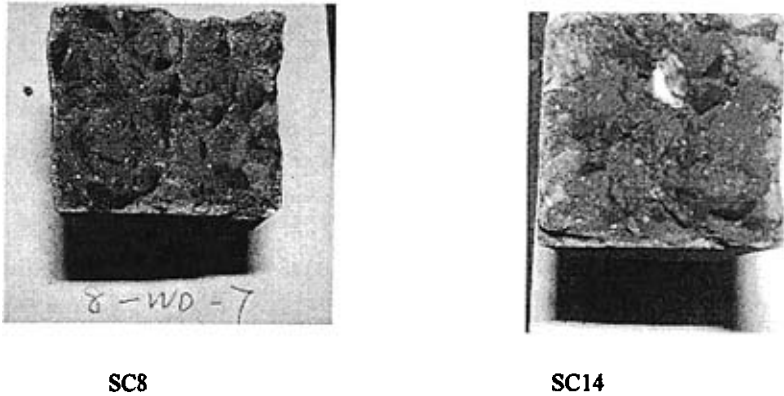


图 4-42 试块碳化断面

粉煤灰和矿粉是具有潜在活性的火山灰掺合料，这些活性物质被水泥熟料水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 激活，并与之发生反应，生成水化产物，一方面会造成混凝土碱含量和吸收 CO_2 的能力大幅度下降；另一方面，粉煤灰的火山灰反应会在一定程度上改善混凝土的孔结构，提高混凝土的密实度。有资料表明^[146]，粉煤灰掺量在 15%~30% 时其抗碳化性能与不掺粉煤灰的混凝土相近，但掺量为 50% 以上时其抗碳化性能急剧下降。火山灰质掺合料，虽然可以改善混凝土的多种性能，但由于在大掺量粉煤灰中粉煤灰取代了大量水泥，导致单位体积内的水泥含量降低，掺量越高，水泥含量的减少就越明显。由此，单位体积内水泥水化后生成的 CSH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量就相应的降低。由于碳化主要是 CO_2 与水泥水化产物发生反应，也就是说混凝土的碱含量是影响碳化深度的一个重要因素。其他条件不变的情况下，混凝土的抗碳化性能随着矿物掺加料的掺量增加而下降，外掺量一定时，随着水灰比的增大而下降，目前工程界，大掺量矿物掺加料是一个必然的趋势，矿物掺料一方面使混凝土碱性降低，不利于护筋，另一方面，又使混凝土更密实，阻碍二氧化碳的渗入，合理的掺量不仅降低成本，而且还改善了抗碳化性能，同时为弥补因大掺量引起的碱性的不足，混凝土中掺入阻锈剂。

4.5 分析讨论

从实验数据的分析可以明显看出，加入粉煤灰和矿渣提高了混凝土的密实性，从而使得混凝土的各项性能明显优于普通混凝土，粉煤灰和矿渣对减少混凝土的渗透性、提高抗腐蚀作用的原因可以归为以下几点^[147]：

- (1) 降温作用 掺入粉煤灰和矿渣后，由于水泥熟料相对减少，水泥水化总热量就会减少，从而可降低混凝土内部的温度应力，提高混凝土的耐久性。
- (2) 超叠效应 磨细矿渣的需水量不大，对混凝土的强度有利，但自干燥

收缩大；粉煤灰的自干燥收缩和干燥收缩都小，且需水量小，但抗碳化性能差，两者掺合使用就形成了超叠效应(Synergistic)和互补作用，从而提高了混凝土的耐久性。这是因为矿渣玻璃结构网络中的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 聚合度低，易被碱激发，水化速度快。而粉煤灰玻璃结构网络中的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 聚合度高，较难激活，消化速度比矿渣慢，到后期，粉煤灰的活性逐渐发挥出来，对后期强度产生有利影响。

(3) 活性效应 水泥在水化时析出的氢氧化钙能与掺合料中所含的活性氧化硅或氧化铝结合，生成低碱度的水化产物，从而降低其在硬化水泥浆体中的浓度和其在水中的溶析速度。同时，还能使水化铝酸盐的浓度降低，而且水化硫铝酸钙是在氧化钙浓度较低的液相中产生结晶，膨胀比较缓和。又因加入掺合料后，浆体的密实度较高，反应生成的水化产物填充和分割砂中的大孔，使孔隙细化，抗渗性好。

(4) 形态效应 粉煤灰颗粒呈球形，表面光滑，减少了内部摩擦阻力，能改善混凝土拌和物的和易性，使之易于浇注密实。如果保持流动性不变，就可以减少用水量，降低水灰比，也就减少了水泥浆体硬化后水分消耗和蒸发留下的空隙，也就提高了砼的耐久性。

(5) 界面效应 集料和水泥石之间的界面是砼结构中的薄弱环节。加入粉煤灰和矿渣能减少硬化水泥浆体和集料界面间的过渡区域的宽度，干扰过渡区域中氢氧化钙晶体的取向性，提高界面强度和密实性，刘海峰经大量微观实验，发现当混凝土中掺入20%~60%比表面积 $600\text{m}^2/\text{Kg}$ 的矿渣微粉时，界面薄弱区也已经完全消失，而且，水泥石基体得到了进一步强化^[148]。在本课题的研究表明，20%粉煤灰和30%矿粉综合效果最好，超过此值，性能则很快下降，刘斌的研究也证实50%的粉煤灰掺量具有最低抗渗透性，与本课题一致。

4.6 本章小结

在本章中，针对污水处理构筑物所处的不同环境，所遭受的不同腐蚀因素，设计了专门实验，从抗压、抗折强度，渗水性，体积稳定性，质量变化率等多角度进行实验研究，取得了大量数据，实验得到了不同配比混凝土在不同环境下的劣化规律，指出降低水灰比和大掺量应用矿物掺加料是普通混凝土高性能化的有效措施，但总掺量不宜超过50%。

第五章 基于人工神经网络的混凝土耐久性评估与预测

混凝土耐久性是结构可靠性重要组成部分之一,基于可靠性的混凝土结构耐久性研究,将是今后混凝土结构耐久性研究的又一重要发展方向。混凝土结构耐久性的研究已从定性分析逐步向定量分析的深层次发展,各种先进的理论方法在研究混凝土结构耐久性上发挥着重要作用,另外,基于专家系统、整体论、还原论及通过多学科交叉等复杂性科学思维方式的混凝土耐久性研究也在逐渐展开。

传统的评估与预测模型一般都包括数学规则和表达式,如回归分析、指数平滑法、残差辨识法、趋势分析法、最小方差法、马尔柯夫预测法、时间序列法等^{[149][150]}。虽能在一定程度上反映上述复杂特性,但是,这种传统的构造方法存在以下几个方面的局限性:

它依赖于回归方法,使用不同的回归公式可以得到完全不同的数学形式,这将导致模型的形式繁多和不一致性

当输入输出变量多、作用复杂时,建立模型具有很大的困难;

回归经验公式代入人为的影响因素和相应的局限性,一般无法完全再现试验数据,可重复性差。

近年来,随着计算机和生命科学的进步,人工神经网络(Artificial Neural Network,简称ANN)理论和模型得到了迅速发展,已经在许多领域内得到成功应用。神经网络作为系统的一种非传统的黑箱式表达工具,在系统辨识、预测、优化、建模和控制中的应用^{[151][152]},大致以1985年Rumelhart^[153]的突破性研究为界,近20年来已经得到很大的发展。神经网络在复杂系统辨识和建模方面,比传统的方法具有许多优越之处;主要建模方法有:正向建模(Forward modelling)逆向建模(Inverse modelling)和正逆建模^{[154][155]}。美国工程索引(EI)每年摘录的有关神经网络方面的文章都在6000篇以上^[156]。这也说明全球性的人工神经网络研究热潮方兴未艾,神经网络理论的应用已经渗透到各个领域并已经取得令人鼓舞的研究成果。BP神经网络具有如下两大优点:(1)只要有一定的隐层结点,它就可以以任意精度逼近任意连续函数。(2)它可以采用反向传播算法(也就是BP算法)进行学习训练,它有比较强的认识能力和泛化能力。

近年来,许多学者已将人工神经网络方法成功地应用于实际问题的预测中,取得了令人满意的结果。特别是人工神经网络具有预测非线性系统未来行为的巨大潜力,更显示出其广阔的应用前景。同时,利用人工神经网络从不同的侧面对预测问题的研究也十分活跃^[157]。

人工神经网络模型是基于连接学说构造的智能仿生模型，它是由大量的神经元组成的非线性动力学系统。这种模型能对信息进行大规模并行处理；具有很强的鲁棒性和容错性，且善于联想、概括、类比和推理；并具有很强的自学习能力，善于从大量的统计资料中分析提取宏观统计规律。因此将它用于解决输入、输出明确，而中间过程不明确的所谓“黑箱”或“暗箱”问题，就特别合适和有效。

从混凝土劣化过程看，具有明显的模糊性，很适合应用人工神经网络预测。

5.1 人工神经网络的提出

人工神经网络 (ARTIFICIAL NEURAL NETWORK, 简称 ANN)是在对人脑组织结构和运行机智的认识理解基础之上模拟其结构和智能行为的一种工程系统，是由具有适应性的简单单元组成的广泛并行互连的网络，它的组织能够模拟生物神经系统对真实世界物体所作出的交互反应。

人工神经网络的研究发端于人们对人脑思维过程的研究不断深入，受到启发而形成的。人的大脑是由很复杂的神经网络所组成的，正是因为这些神经网络的作用，人才能以很高的速度理解感觉器官传来的信息，尽管这些信息有时含糊不清，比如人在危机的时刻往往能急中生智，依据积累的经验迅速作出正确判断，遇到难以解决的问题，会翻阅典籍，寻找相似的案例作为参考。人脑之所以有这些能力，主要取决于人脑本身的构造，加之多年以来的学习过程，为了解释人脑的奥秘，也为了提高目前人造机器的能力，人们对人脑的工作机理进行了长期不懈的探索和模拟，逐渐发展起来了一门新兴的学科——人工神经网络。

5.2 人工神经网络的发展

人工神经网络的研究始于本世纪 40 年代。1943 年，心理学家 McCulloch 和数学家 Pitts 合作，融合了生物物理学和数学，提出了第一个神经元计算模型——MP 模型。这种单个神经元模型功能较弱，但连接而成的网络记忆能力巨大。这种巨大的记忆能力存储在网络中足够多的神经元之间丰富的连接强度上。

MP 模型虽然简单，但它开创了神经网络模型的理论研究，为各种神经元模型及网络模型的研究打下了基础。1949 年心理学家 Hebb 提出神经元之间突触联系强度可变的假设。他认为学习过程是在突触上发生的，突触的联系强度随其前后神经元的活动而变化。根据这一假说提出了改变神经元连接强度的 Hebb 规则。它对以后人工神经网络的结构及算法都有很大影响。

直到现在，Hebb 的学习算法仍在不少人工神经网络中应用。50 年代末，Rosenblatt 提出感知器模型，第一次把神经网络的研究付诸工程实践。这是一种

学习和自组织的心理学模型,它基本上符合神经生理学的知识,模型的学习环境是有噪声的,网络构造中存在随机连接,这符合动物学习的自然环境。这是第一个真正的人工神经网络,他给出了两层感知器的收敛定理。后来的一大类神经网络模型都是感知器模型的变形。

上世纪 60 年代末,美国著名人工智能学者 Minsky 和 Papart 对 Rosenblatt 的工作进行了深入的研究,写了很有影响的《感知器》一书,指出感知器的处理能力有限,单层感知器只能作线性划分,对于非线性或其他分类会遇到很大的困难。这时应采用含有隐单元的多层神经网络,但引入隐单元后找到一个有效的学习算法非常困难, Minsky 断言这种感知器无科学研究价值可言,包括多层的也没有什么意思。这个结论对当时的神经网络研究无疑是一个沉重的打击,客观上对神经网络的研究起了一定的消极作用。同时当时的微电子技术也无法为神经网络的研究提供有效的技术保障。故在其后的十几年内,从事神经网络研究的人数及经费支持大大下降,神经网络研究处于低潮。然而在此期间,仍有为数不多的学者致力于神经网络的研究,1969 年 Grossberg 等提出了自适应共振理论模型。1972 年 Kohonen 提出自组织映射的理论模型,并称神经网络为联想存贮器。所有这些理论为神经网络的进一步发展奠定了理论基础。

1982 年,美国加州工程学院物理学家 Hopfield 提出了一个用于联想记忆及优化计算的新途径—Hopfield 模型,并于 1984 年进行修改,提出了利用模拟电路的基础元件构成了人工神经网络的硬件原理模型,为实现硬件奠定了基础。1985 年 Hopfield 和 Tank 提出用神经网络解决优化问题。这一时期还有一个以 Rumelhart 和 McClelland 为首的并行分布处理(PDP)的研究小组,他们提出了多层网络学习的误差反向传播学习算法(BP 算法),解决了多层网络的学习问题,从实践上证实了人工神经网络具有很强的学习能力,并不象 Minsky 等人预料的那样弱,相反它可以完成许多学习任务,解决许多实际问题,也因此推动了前馈式神经网络的研究。BP 算法目前已成为迄今为止应用最普遍的神经网络学习算法。

到目前为止,人工神经网络系统已经具有一些同人脑相类似的特点,在信息的分布式存储、数据的并行处理及利用外来的信息进行自学习的能力等方面都同人脑很相似所以它在智能控制、信息处理、模式识别等领域已经起着重要的作用并有着广阔的应用前景。

5.3 人工神经网络的基本原理

5.3.1 生物学的启示

神经系统的基本构造是神经元(神经细胞),它是处理人体内各部分之间相互信息传递的基本单元。据神经生物学家研究的结果表明,人的一个大脑一般有 $10^{10} \sim 10^{11}$ 个神经元。如图 5-1 所示,每个神经元都由一个细胞体,一个连接其他神经元的轴突和一些向外伸出的其它较短分支——树突组成。轴突的功能是将本神经元的输出信号(兴奋)传递给别的神经元。其末端的许多神经末梢使得兴奋可以同时传送给多个神经元。树突的功能是接受来自其它神经元的兴奋。神经元细胞体将接受到的所有信号进行简单地处理后由轴突输出。神经元的树突与另外的神经元的神经末梢相连的部分称为突触。

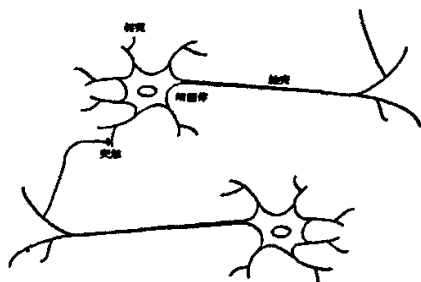


图 5-1 神经元结构图

5.3.2 人工神经网络的工作原理

对应于图 1,可以很容易的建立起神经元的模型,如图 5-2 所示。大脑之所以能够处理极其复杂的分析、推理工作,一方面是因为其神经元个数的庞大,另一方面还在于神经元能够对输入信号进行非线性处理。因此,对图 2 可进一步建立起更接近于工程的数学模型,如图 5-3 所示,它是一个多输入单输出的非线性器件。其中的权值 ω 即代表神经元之间的连接强度, $f(x)$ 为非线性函数。

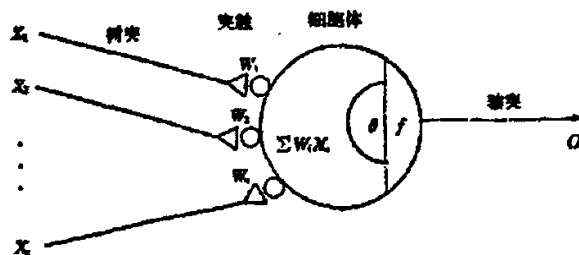


图 5-2 神经元模型

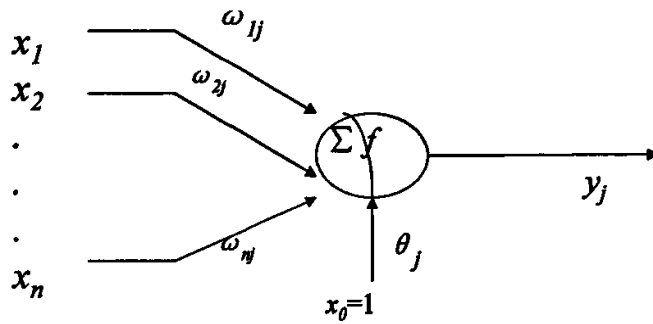


图 5-3 神经元的数学模型

人工神经元是一个多输入、单输出的非线性元件，如图 5-3 所示。其输入、输出关系可描述为

$$\begin{cases} X_j = \sum_{i=1}^n \omega_{ij} x_i - \theta_j \\ y_j = f(X_j) \end{cases} \quad (5-1)$$

式中， $x_i (i=1, 2, \dots, n)$ 是从其它神经元传来的输入信号； ω_{ij} 是阈值； θ_j 表示从神经元到神经元 j 的连接权值； $f(\cdot)$ 为传递函数， y_j 为神经元 j 的输出。传递 $f(\cdot)$ 通常有以下几种形式：

(1) 阈值函数：阈值型激活函数将任意输入转化为二值输出

(1, 0 或 +1, -1)，也称为阶跃响应函数。

常用的阈值函数有两种：单极型和双极型

单极型阈值型激活函数的数学表达式为

$$f(x) = \begin{cases} +1 & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (5-2)$$

双极型的阈值型激活函数的数学表达式为

$$f(x) = \begin{cases} +1 & x \geq 0 \\ -1 & x < 0 \end{cases} \quad (5-3)$$

(2) 段线性函数： $f(x) = x$ ，线性型激活函数使网络的输出等于输入的加权和。

(3) sigmoid 函数：

非线性活化函数中的常用函数即是 Sigmoid 函数，具有这种活化功能的神经元组成的神经网络具有强大的表达能力。

$$a=g(p)=1/(1+\exp(-cp)) \quad (5-4)$$

人工神经网络是由大量的神经元互连而成的网络，按其拓扑结构来分，可以分成两大类：层次网络模型和互连网络模型。

5.3.2.1 层次网络

层次网络模型是神经元分成若干层顺序连接，在输入层上加上输入信息，通过中间各层，加权后传递到输出层后输出，中间层是网络的内部处理单元层，与外部无直接连接，故通常也称其为隐含层；根据处理问题的不同，中间层可以有多层，也可以没有。输出层是网络输出运行结果并与显示设备或执行机构相连接的部分；分层网络分为三种互连形式：简单的前向网络，具有反馈的前向网络及层内有相互连接的前向网络。图(a)为简单的前向网络，输入模式由输入层进入网络，经过中间层的模式变换，由输出层产生输出；图 (b)为具有反馈的前向网络，它的输出信号通过与输入连接返回到输入端，从而形成回路；图 (c)为层内有相互连接的前向网。

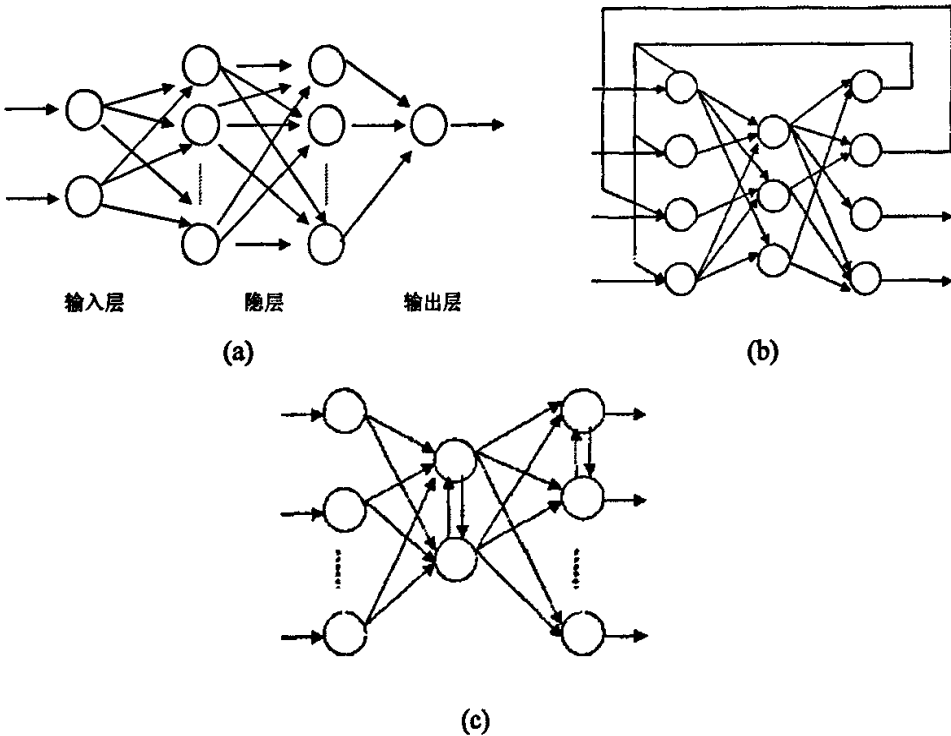


图5-4 分层神经网络拓扑图

5.3.2.2 互连网络

互连网络模型中,任意两个神经元之间都有相互连接的关系,在连接中,有的神经元之间是双向的,有的是单向的,按实际情况决定。

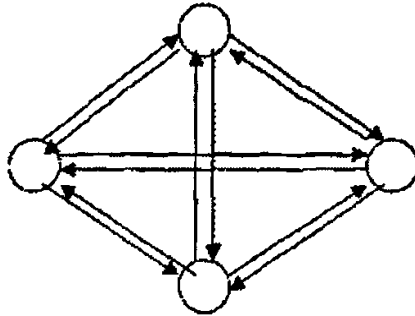


图5-5 互连神经网络拓扑图

在相互连接型神经网络中,对于给定的输入模式,网络由某一初始状态出发开始运行,在一段时间内网络处于不断更新输出状态的变化过程中,最终会产生某一稳定的输出模式。

不论是哪一种类型的人工神经网络,它们对信息的处理都是由大量的神经元共同完成的,是一种集合的功能;与之相适应的是信息的分布式存储及联想记忆的存取方式。人工神经网络主要特点可归纳为:(1)并行处理的结构;(2)可塑性的网络连接;(3)分布式的存储记忆;(4)全方位的互连;(5)群体的集合运算;(6)强大的非线性处理能力。

5.3.2.3 人工神经网络的学习方式

神经网络的学习规则可以粗略分成3类,这些类别分别如下:

第一类学习规则称相关学习规则。这种规则只根据连接间的激活水平改变权重系数。常用于自联想网络,如Hopfield网络。

第二类学习规则称纠错学习规则。这种规则根据输出节点的外部反馈改变权重系数。在方法上它和梯度下降法等效,按局部改善最大的方向一步步进行优化,从而最终找到全局优化值。感知器学习就采用这种纠错学习规则。例如BP算法。用于统计性算法的模拟退火算法也属于这种学习规则。

第三类学习规则称无教师学习规则。它是一种对输入测验进行自适应的学习规则。学习是人工神经网络的一个重要特点,通过学习获取知识,从而不断地改进自身性能,以达到高效准确处理信息的目的。

5.4 BP 网络

人工神经网络以其具有自学习、自组织、较好的容错性和优良的非线性逼近能力，受到众多领域学者的关注。在实际应用中，80%~90%的人工神经网络模型是采用误差反传算法或其变化形式的网络模型（简称 BP 网络），目前主要应用于函数逼近、模式识别、分类和数据压缩或数据挖掘。

Rumelhart 和 McClelland 领导的 PDP 小组首先提出了前馈式神经网络的学习算法，即 BP 算法，解决了多层网络的学习问题，从实践上证实了人工神经网络具有很强的运算能力，使 BP 算法成为前馈式神经网络的经典算法。Hornik 的等人的研究还表明三层前馈式神经网络不仅能以任意精度逼近任意函数，还能以任意精度逼近其各阶导数。前馈式神经网络的输入输出关系，可以看成是一种映射关系，即每一组输入对应着一组输出。由于网络中神经元的活化函数的非线性，使网络实现的是复杂的非线性映射。

5.4.1 BP 网络结构

BP 网络是一种具有三层或三层以上的多层神经网络，网络上下层之间各神经元实现全连接，即相邻两层的每个神经元都有连接，而同层内的各神经元之间无连接，BP 网络拓扑结构如图所示。

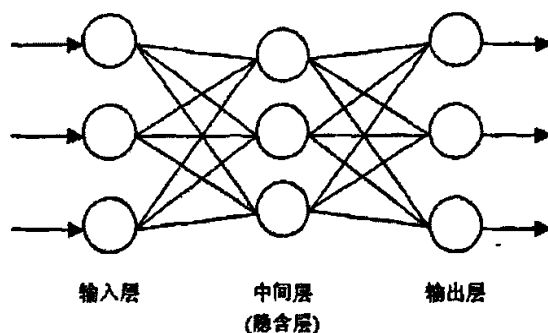


图 5-6 BP 网络拓扑结构

5.4.2 BP 网络学习过程^[158]

如图 5-6 所示，设输入向量 $\mathbf{x}_p = \{x_{p1}, x_{p2}, \dots, x_{pm}\}^T$ 加到网络的输入层节点，

输入节点将值传播给隐层节点，送到第 j 个隐层节点的总输入为：

$$S_{pj}^h = \sum_i w_{ji}^h x_{pi} \quad (5-5)$$

式中：上标 h 表示为隐层， w_{ji} 是第 i 个输入节点到第 j 个节点之间的权值。假设这个节点的激励等于总的输入，则这个节点的输出可表示为： $O_{pj}^h = f_j^h(S_{pj}^h)$ ；输出节点可表示为：

$$S_{pk}^o = \sum_j w_{kj}^o O_{pj}^h \quad \text{和} \quad O_{pk}^o = f_k^o(S_{pk}^o)$$

式中：上标 o 表示为输出层的量。

同其它方法不一样的是 BP 网络的训练是根据输出值与期望值之间的误差来更新网络的权值而实现的，设单个输出层节点的误差为：

$$\delta_{pk} = (t_{pk} - O_{pk}^o)^2 \quad (5-6)$$

式中 t_{pk} 为目标值， O_{pk}^o 是第 k 个节点的实际输出，下标 p 表示第 p 个训练向量，所有输出训练的误差平方和为：

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^m \delta_{pk}^2 = \frac{1}{2} \sum_k (t_{pk} - O_{pk}^o)^2 \quad (5-7)$$

式中： m 为输出节点数，为了决定权值改变的方向，必须计算 E_p 对权值 w_{kj}^o 的负梯度 ∇E_p ，然后调节权值，使总误差减少。为使问题简单化，我们分别考虑负梯度 ∇E_p 的每一分量，由上式有：

$$\frac{\partial E_p}{\partial w_{kj}^o} = -(t_{pk} - O_{pk}^o) \frac{\partial f_k^o}{\partial S_{pk}^o} \cdot \frac{\partial S_{pk}^o}{\partial w_{kj}^o} \quad \text{和} \quad \frac{\partial S_{pk}^o}{\partial w_{kj}^o} = \left(\frac{\partial}{\partial w_{kj}^o} \sum_{j=1}^L w_{kj}^o O_{pj}^h \right) = O_{pj}^h$$

L 为隐层节点数，将上两式合并，对负梯度有：

$$-\frac{\partial E_p}{\partial w_{kj}^o} = (t_{pk} - O_{pk}^o) f_k^{\prime o}(S_{pk}^o) O_{pj}^h \quad (5-8)$$

式中暂时用 $f_k^o(S_{pk}^o)$ 代替 $\partial f_k^o / \partial (S_{pk}^o)$, 就权值变化而言, 它与负梯度呈正比。

因此, 输出层的权值相应更新为下式:

$$w_{kj}^o(t+1) = w_{kj}^o(t) + \Delta_p w_{kj}^o(t) \quad (5-9)$$

$$\text{式中: } \Delta_p w_{kj}^o(t) = \eta(t_{pk} - O_{pk}^o) f_k^o(S_{pk}^o) O_{pj}^h$$

上式中: η 是学习速率参数, 是小于 1 的正数。在 BP 网络中非线性函数具有 Sigmoid 形式, 即:

$$f_k^o(S_{pk}^o) = (1 + e^{-S_{pk}^o})^{-1}$$

$$\text{可得: } f_k^o = f_k^o(1 - f_k^o) = O_{pk}^o(1 - O_{pk}^o)$$

$$\text{所以 } w_{kj}^o(t+1) = w_{kj}^o(t) + \eta(t_{pk} - O_{pk}^o) O_{pk}^o(1 - O_{pk}^o) O_{pj}^h$$

$$\text{在式中定义: } \delta_{pk}^o = (t_{pk} - O_{pk}^o) f_k^o(S_{pk}^o) = \delta_{pk} f_k^o(S_{pk}^o)$$

这样输出层权值的更新方程为:

$$w_{kj}^o(t+1) = w_{kj}^o(t) + \eta \delta_{pk}^o O_{pj}^h \quad (5-10)$$

与输出函数 f_k^o 的形式无关, 这就是所谓的广义 δ 学习规则。

同理, 隐层权值的更新与输出层相仿, 但在确定隐层节点的输出误差时会发现问题, 这是因为我们可以知道这些节点的实际输出, 但无法知道其正确输出。经过一系列的分析与推导^{[159][160]}, 得出隐层的数值更新方程与输出层相似, 即:

$$w_{ji}^h(t+1) = w_{ji}^h(t) + \eta \delta_{pj}^h x_{pi} \quad (5-11)$$

5.4.3 BP 神经网络算法流程框图

目前已有许多关于神经网络的软件包和工具箱, 比较常用的如 MATLAB 的 neural network toolbox, 还有 VISUAL BASIC 和 C/C++ 语言等。神经网络的算法设

计已经比较完善，已有许多模型和算法可供选择。预测程序流程如图 5-7 所示。

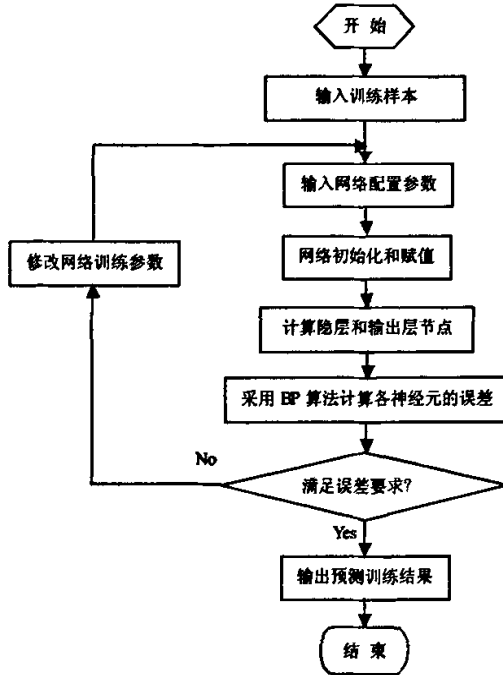


图 5-7 BP 神经网络算法流程框图

5.5 BP 网络建模

5.5.1 收集和整理分组

采用 BP 神经网络方法建模的首要 and 前提条件是有足够多典型性好和精度高的样本。而且，为监控训练（学习）过程使之不发生“过拟合”和评价建立的网络模型的性能和泛化能力，必须将收集到的数据随机分成训练样本、检验样本（10%以上）和测试样本（10%以上）3 部分。此外，数据分组时还应尽可能考虑样本模式间的平衡。

5.5.2 输入/输出变量的确定及其数据的预处理

一般地，BP 网络的输入变量即为待分析系统的内生变量（影响因子或自变量）数，一般根据专业知识确定。若输入变量较多，一般可通过主成份分析方法压减输入变量，也可根据剔除某一变量引起的系统误差与原系统误差的比值的大小来压减输入变量。输出变量即为系统待分析的外生变量（系统性能指标或因变量），可以是一个，也可以是多个。一般将一个具有多个输出的网络模型转化为多个具有一个输出的网络模型效果会更好，训练也更方便。

由于 BP 神经网络的隐层一般采用 Sigmoid 转换函数, 为提高训练速度和灵敏性以及有效避开 Sigmoid 函数的饱和区, 一般要求输入数据的值在 0~1 之间。因此, 要对输入数据进行预处理。一般要求对不同变量分别进行预处理, 也可以对类似性质的变量进行统一的预处理。如果输出层节点也采用 Sigmoid 转换函数, 输出变量也必须作相应的预处理, 否则, 输出变量也可以不做预处理。

预处理的方法有多种多样, 各文献采用的公式也不尽相同。但必须注意的是, 预处理的数据训练完成后, 网络输出的结果要进行反变换才能得到实际值。再者, 为保证模型具有一定的外推能力, 最好使数据预处理后的值在 0.2~0.8 之间。

5.5.3. 神经网络拓扑结构的确定

5.5.3.1 隐层数^[16]

一般认为, 增加隐层数可以降低网络误差 (也有文献认为不一定能有效降低), 提高精度, 但也使网络复杂化, 从而增加了网络的训练时间和出现“过拟合”的倾向。Hornik 等早已证明: 若输入层和输出层采用线性转换函数, 隐层采用 Sigmoid 转换函数, 则含一个隐层的 MLP 网络能够以任意精度逼近任何有理函数。显然, 这是一个存在性结论。在设计 BP 网络时可参考这一点, 应优先考虑 3 层 BP 网络 (即有 1 个隐层)。一般地, 靠增加隐层节点数来获得较低的误差, 其训练效果要比增加隐层数更容易实现。对于没有隐层的神经网络模型, 实际上就是一个线性或非线性 (取决于输出层采用线性或非线性转换函数型式) 回归模型。因此, 一般认为, 应将不含隐层的网络模型归入回归分析中, 技术已很成熟, 没有必要在神经网络理论中再讨论之。

5.5.3.1 隐层节点数

在 BP 网络中, 隐层节点数的选择非常重要, 它不仅对建立的神经网络模型的性能影响很大, 而且是训练时出现“过拟合”的直接原因, 但是目前理论上还没有一种科学的和普遍的确定方法。

目前多数文献中提出的确定隐层节点数的计算公式都是针对训练样本任意多的情况, 而且多数是针对最不利的情况, 一般工程实践中很难满足, 不宜采用。事实上, 各种计算公式得到的隐层节点数有时相差几倍甚至上百倍。为尽可能避免训练时出现“过拟合”现象, 保证足够高的网络性能和泛化能力, 确定隐层节点数的最基本原则是: 在满足精度要求的前提下取尽可能紧凑的结构, 即取尽可能少的隐层节点数。研究表明, 隐层节点数不仅与输入/输出层的节点数有关, 更与需解决的问题的复杂程度和转换函数的型式以及样本数据的特性等因素有关。

在确定隐层节点数时必须满足下列条件:

(1) 隐层节点数必须小于 $N-1$ (其中 N 为训练样本数), 否则, 网络模型的系

统误差与训练样本的特性无关而趋于零,即建立的网络模型没有泛化能力,也没有任何实用价值。同理可推得:输入层的节点数(变量数)必须小于 $N-1$ 。

(2) 训练样本数必须多于网络模型的连接权数,一般为2~10倍,否则,样本必须分成几部分并采用“轮流训练”的方法才可能得到可靠的神经网络模型。

总之,若隐层节点数太少,网络可能根本不能训练或网络性能很差;若隐层节点数太多,虽然可使网络的系统误差减小,但一方面使网络训练时间延长,另一方面,训练容易陷入局部极小点而得不到最优点,也是训练时出现“过拟合”的内在原因。因此,合理隐层节点数应在综合考虑网络结构复杂程度和误差大小的情况下用节点删除法和扩张法确定。

5.5.4. 神经网络的训练

5.5.4.1 训练

BP网络的训练就是通过应用误差反传原理不断调整网络权值使网络模型输出值与已知的训练样本输出值之间的误差平方和达到最小或小于某一期望值。虽然理论上早已经证明:具有1个隐层(采用Sigmoid转换函数)的BP网络可实现对任意函数的任意逼近。但遗憾的是,迄今为止还没有构造性结论,即在给定有限个(训练)样本的情况下,如何设计一个合理的BP网络模型并通过向所给的有限个样本的学习(训练)来满意地逼近样本所蕴含的规律(函数关系,不仅仅是使训练样本的误差达到很小)的问题,目前在很大程度上还需要依靠经验知识和设计者的经验。因此,通过训练样本的学习(训练)建立合理的BP神经网络模型的过程,在国外被称为“艺术创造的过程”,是一个复杂而又十分烦琐和困难的过程。

由于BP网络采用误差反传算法,其实质是一个无约束的非线性最优化计算过程,在网络结构较大时不仅计算时间长,而且很容易陷入局部极小点而得不到最优结果。目前虽已有改进BP法、遗传算法(GA)和模拟退火算法等多种优化方法用于BP网络的训练(这些方法从原理上讲可通过调整某些参数求得全局极小点),但在应用中,这些参数的调整往往因问题不同而异,较难求得全局极小点。这些方法中应用最广的是增加了冲量(动量)项的改进BP算法。

5.5.4.2 学习率和冲量系数

学习率影响系统学习过程的稳定性。大的学习率可能使网络权值每一次的修正量过大,甚至会导致权值在修正过程中超出某个误差的极小值呈不规则跳跃而不收敛;但过小的学习率导致学习时间过长,不过能保证收敛于某个极小值。所以,一般倾向选取较小的学习率以保证学习过程的收敛性(稳定性),通常在0.01~0.8之间。

增加冲量项的目的是为了避免网络训练陷于较浅的局部极小点。理论上其值大小应与权值修正量的大小有关,但实际应用中一般取常量。通常在 0~1 之间,而且一般比学习率要大。

5.5.4.3 网络的初始连接权值

BP 算法决定了误差函数一般存在(很)多个局部极小点,不同的网络初始权值直接决定了 BP 算法收敛于哪个局部极小点或是全局极小点。因此,要求计算程序(建议采用标准通用软件,如 Statsoft 公司出品的 Statistica Neural Networks 软件和 Matlab 软件以及国内开发的 DPS 数据处理软件)必须能够自由改变网络初始连接权值。由于 Sigmoid 转换函数的特性,一般要求初始权值分布在 -0.5~0.5 之间比较有效。

5.5.5.网络模型的性能和泛化能力

训练神经网络的首要 and 根本任务是确保训练好的网络模型对非训练样本具有好的泛化能力(推广性),即有效逼近样本蕴含的内在规律,而不是看网络模型对训练样本的拟合能力。从存在性结论可知,即使每个训练样本的误差都很小(可以为零),并不意味着建立的模型已逼近训练样本所蕴含的规律。因此,仅给出训练样本误差(通常是指均方根误差 RSME 或均方误差、AAE 或 MAPE 等)的大小而不给出非训练样本误差的大小是没有任何意义的。

要分析建立的网络模型对样本所蕴含的规律的逼近情况(能力),即泛化能力,应该也必须用非训练样本误差的大小来表示和评价,这也是之所以必须将总样本分成训练样本和非训练样本而绝不能将全部样本用于网络训练的主要原因之一。判断建立的模型是否已有效逼近样本所蕴含的规律,最直接和客观的指标是从总样本中随机抽取的非训练样本(检验样本和测试样本)误差是否和训练样本的误差一样小或稍大。非训练样本误差很接近训练样本误差或比其小,一般可认为建立的网络模型已有效逼近训练样本所蕴含的规律,否则,若相差很多(如几倍、几十倍甚至上千倍)就说明建立的网络模型并没有有效逼近训练样本所蕴含的规律,而只是在这些训练样本点上逼近而已,而建立的网络模型是对训练样本所蕴含规律的错误反映^[162]。

因为训练样本的误差可以达到很小,因此,用从总样本中随机抽取的一部分测试样本的误差表示网络模型计算和预测所具有的精度(网络性能)是合理的和可靠的。

值得注意的是,判断网络模型泛化能力的好坏,主要不是看测试样本误差大小的本身,而是要看测试样本的误差是否接近于训练样本和检验样本的误差。

5.5.6.合理网络模型的确定

对同一结构的网络,由于BP算法存在(很)多个局部极小点,因此,必须通过多次(通常是几十次)改变网络初始连接权值求得相应的极小点,才能通过比较这些极小点的网络误差的大小,确定全局极小点,从而得到该网络结构的最佳网络连接权值。必须注意的是,神经网络的训练过程本质上是求非线性函数的极小点问题,因此,在全局极小点邻域内(即使网络误差相同),各个网络连接权值也可能有较大的差异,这有时也会使各个输入变量的重要性发生变化,但这与具有多个零极小点(一般称为多模式现象)(如训练样本数少于连接权数时)的情况是截然不同的。此外,在不满足隐层节点数条件时,总也可以求得训练样本误差很小或为零的极小点,但此时检验样本和测试样本的误差可能要大得多;若改变网络连接权初始值,检验样本和测试样本的网络计算结果会产生很大变化,即多模式现象^[163]。

对于不同的网络结构,网络模型的误差或性能和泛化能力也不一样。因此,还必须比较不同网络结构的模型的优劣。一般地,随着网络结构的变大,误差变小。通常,在网络结构扩大(隐层节点数增加)的过程中,网络误差会出现迅速减小然后趋于稳定的一个阶段,因此,合理隐层节点数应取误差迅速减小后基本稳定时的隐层节点数。

总之,合理网络模型是必须在具有合理隐层节点数、训练时没有发生“过拟合”现象、求得全局极小点和同时考虑网络结构复杂程度和误差大小的综合结果。设计合理BP网络模型的过程是一个不断调整参数的过程,也是一个不断对比结果的过程,比较复杂且有时还带有经验性。这个过程并不是有些作者想象的(实际也是这么做的)那样,随便套用一个公式确定隐层节点数,经过一次训练就能得到合理的网络模型(这样建立的模型极有可能是训练样本的错误反映,没有任何实用价值

虽然神经网络的类型很多,建立神经网络模型时,根据研究对象的特点,可以考虑不同的神经网络模型。前馈型BP网络即误差逆传播神经网络是最常用、最流行的神经网络。BP网络的输入和输出关系可以看成是一种映射关系,即每一组输入对应一组输出。由于网络中神经元作用函数的非线性,网络实现是复杂的非线性映射。关于这类网络对非线性的逼近能力,Hornik等分别利用不同的方法证明了如下一个事实:仅含有一个隐层的前向网络能以任意精度逼近定义在 R_n 的一个紧集上的任意非线性函数。误差反向算法是最著名的多层前向网络训练算法,尽管存在收敛速度慢、局部极值等缺点,但可通过各种改进措施来提高它的收敛速度、克服局部极值现象,而且具有简单、易行、计算量小、并行性强等特点,目前仍是多层前向网络的首选算法。

在本文的网络训练过程中使用的是国内研制 DPS (Data Processing System) 数据处理系统, DPS 数据处理系统集成数据全屏幕编辑制表、试验设计及统计分析、多元分析、数值计算以及建立各种数学模型等多项功能为一体它将数值计算、统计分析、模型模拟以及画线制表等功能融为一体, 界面友好, DPS 本身带有 BP 神经网络计算系统, 并可以自行调节训练速率, 大大方便权值训练, 减少训练程序工作量, 有效的提高工作效率。

5.6 BP 神经网络预测应用

5.6.1 标准混凝土试块强度发展预测

实际工程中, 不同的结构对混凝土对混凝土不同龄期的强度都有明确的要求, 而传统的做法主要是通过试配, 在不同的龄期进行检测, 而这必然耗费大量的人力、物力及财力、时间, 而有效的预测模型无疑能缩减不必要的实验, 大幅度提高工作效率。

在强度发展预测模型中, 取粉煤灰掺量、矿粉掺量、水灰比、单方用水量、龄期为输入参量, 以测量强度为输出变量, 设置 1 个隐层, 实验数据 96 组, 将其中 80 组作为训练样本, 每种配比各取 1 组共 16 组作为检验样本。隐层神经元分别取 5、6、7、8、9、10 进行试算, 考察不同训练网络的拟和残差和预测样本的最大相对误差, 训练中取最小训练速率为 0.1, 冲量系数取 0.6, 容许误差为 0.0001, 最大迭代次数为 1000 次, 传递函数用 sigmoid() 函数。

训练中取 7d,14d,28d,42d,90d 的强度作为训练样本, 而以 56d 强度作为预测样本, 以便考察网络的预测能力和外延能力, 下面是几种网络的训练、预测结果。

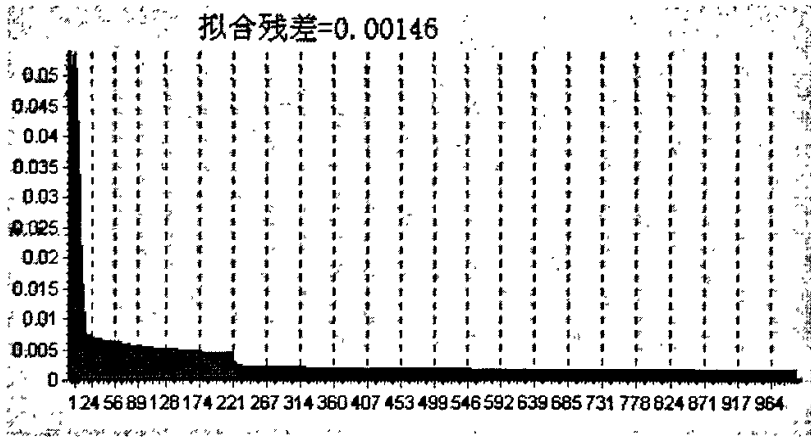
5-6-1 网络迭代 1000 次, 拟合残差为 0.0022, 样本最大误差 13.6%, 预测最大相对误差 12.5%。

5-7-1 网络迭代 1000 次, 拟合残差为 0.0015, 样本最大误差 11.9%, 预测最大相对误差 9.8%
5-8-1 网络迭代 1000 次, 拟合残差为 0.0012, 样本最大误差 8.2%, 预测最大相对误差 7.1%。

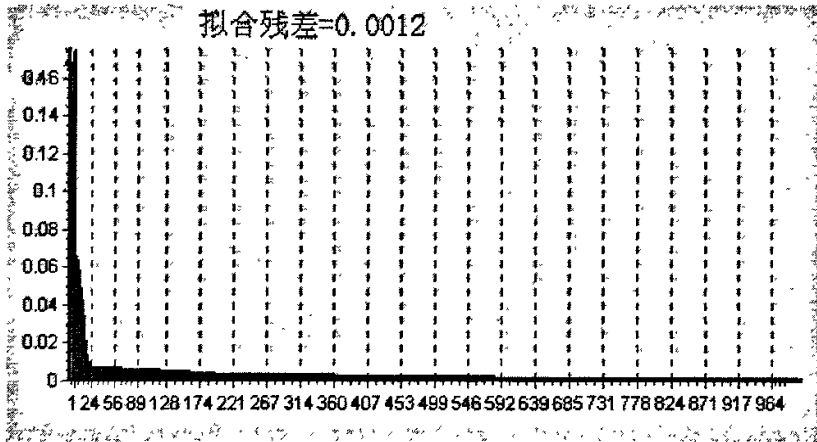
5-9-1 网络迭代 1000 次, 拟合残差为 0.0021, 样本最大误差 9.6%, 预测最大相对误差 8.9%。

5-10-1 网络迭代 1000 次, 拟合残差为 0.0022, 样本最大误差 9.9%, 预测最大相对误差 9.6%

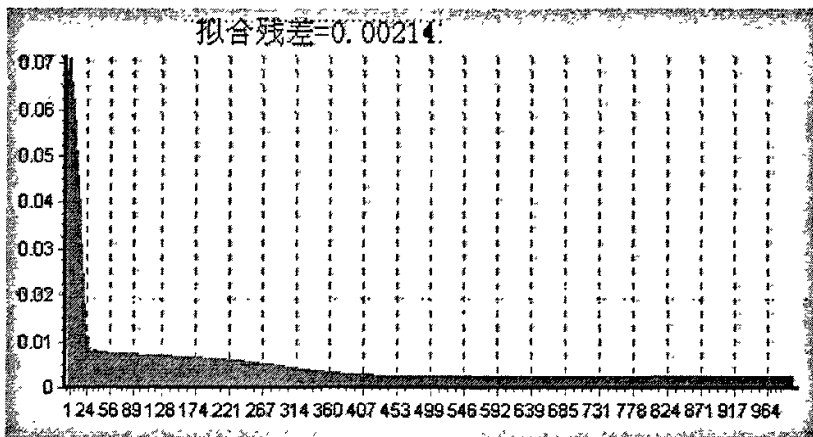
从以上的网络训练过程可以看出, 增加隐含层的节点并不一定能有效的提高训练精度, 综合考虑, 5-8-1 网络结构具有训练误差小和泛化能力强的优点, 数据见表 5-1。



5-7-1 网络训练曲线



5-8-1 网络训练曲线



5-9-1 网络训练曲线

图 5-8 不同结构 BP 网络训练过程

5.6.2 混凝土腐蚀预测

5.6.2.1 清水养护混凝土试块强度的发展预测

同样,对于实验中清水养护 $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ 的试块,取粉煤灰掺量、矿粉掺量、水灰比、单方用水量、循环次数(龄期)为输入参量,分别以测量抗压强度和抗折强度为输出变量,设置1个隐层,实验数据96组,将其中80组作为训练样本,每种配比各取1组共16组作为检验样本,计算中依然取第4个循环的数据作为检验样本,训练中取最小训练速率为0.1,冲量系数取0.6,容许误差为0.0001,最大迭代次数为1000次,传递函数用 sigmoid() 函数。经对比 5-6-1, 5-7-1, 5-8-1, 5-9-1, 5-10-1, 5-11-1, 采用 5-9-1 网络进行强度发展预测,此网络结构训练拟合残差为0.0008,样本拟合最大误差7.0%,预测最大误差3.8%(见表5-2),同样,抗折强度预测的最佳网络结构依然是 5-9-1,此网络结构训练拟合残差为0.0011,样本拟合最大误差8.4%,预测最大误差4.2%(见表5-3)。

5.6.2.2 富氧污水侵蚀混凝土试块耐腐蚀系数预测

取粉煤灰掺量、矿粉掺量、水灰比、单方用水量、循环次数(龄期)为输入参量,分别以测量抗压耐蚀系数和抗折耐蚀系数为输出变量,设置1个隐层,实验数据96组,将其中80组作为训练样本,每种配比各取1组共16组作为检验样本,计算中依然取第4个循环的数据作为检验样本,训练中取最小训练速率为0.1,冲量系数取0.6,容许误差为0.0001,最大迭代次数为1000次,传递函数用 sigmoid() 函数,经对比采用 5-8-1 网络进行强度发展预测,此网络结构训练拟合残差为0.0015,样本拟合最大误差0.1,预测最大误差0.08(见表5-4),抗折耐蚀系数预测的最佳网络结构是 5-13-1,此网络结构训练拟合残差为0.0014,样本拟合最大误差0.06,预测最大误差0.07(见表5-5)。

5.6.2.3 贫氧污水侵蚀混凝土试块耐腐蚀系数预测

取粉煤灰掺量、矿粉掺量、水灰比、单方用水量、循环次数(龄期)为输入参量,分别以测量抗压耐蚀系数和抗折耐蚀系数为输出变量,设置1个隐层,实验数据96组,将其中80组作为训练样本,每种配比各取1组共16组作为检验样本,计算中依然取第4个循环的数据作为检验样本,训练中取最小训练速率为0.1,冲量系数取0.6,容许误差为0.0001,最大迭代次数为1000次,传递函数用 sigmoid() 函数,经对比采用 5-9-1 网络进行强度发展预测,此网络结构训练拟合残差为0.0015,样本拟合最大误差0.07,预测最大误差0.06(见表5-6),抗折耐蚀系数预测的最佳网络结构也是 5-9-1,此网络结构训练拟合残差为0.0012,样本拟合最大误差0.06,预测最大误差0.06(见表5-7)。

5.6.2.4 硫酸盐溶液侵蚀混凝土试块耐腐蚀系数预测

取粉煤灰掺量、矿粉掺量、水灰比、单方用水量、循环次数（龄期）为输入参量，分别以测量抗压耐蚀系数和抗折耐蚀系数为输出变量，设置1个隐层，实验数据96组，将其中80组作为训练样本，每种配比各取1组共16组作为检验样本，计算中依然取第4个循环的数据作为检验样本，训练中取最小训练速率为0.1，冲量系数取0.6，容许误差为0.0001，最大迭代次数为1000次，传递函数用sigmoid()函数，经对比采用5-9-1网络进行强度发展预测，此网络结构训练拟合残差为0.0025，样本拟合最大误差0.07，预测最大误差0.06（见表5-8），抗折耐蚀系数预测的最佳网络结构也是5-9-1，此网络结构训练拟合残差为0.0012，样本拟合最大误差0.06，预测最大误差0.06（见表5-9）。

5.6.2.5 清水冻融、干湿环境下试块抗压耐蚀系数发展 BP 网络训练与预测

取粉煤灰掺量、矿粉掺量、水灰比、单方用水量、循环次数（龄期）为输入参量，分别以测量抗压耐蚀系数和抗折耐蚀系数为输出变量，设置1个隐层，实验数据96组，将其中80组作为训练样本，每种配比各取1组共16组作为检验样本，计算中依然取第4个循环的数据作为检验样本，训练中取最小训练速率为0.1，冲量系数取0.6，容许误差为0.0001，最大迭代次数为1000次，传递函数用sigmoid()函数，经对比采用5-9-1网络进行强度发展预测，此网络结构训练拟合残差为0.0018，样本拟合最大误差0.1，预测最大误差0.06（见表5-10），抗折耐蚀系数预测的最佳网络结构也是5-9-1，此网络结构训练拟合残差为0.0015，样本拟合最大误差0.07，预测最大误差0.06（见表5-11）。

表 5-1 标准混凝土抗压强度发展 BP 网络训练与预测

龄期 编号	7d			14d			28d			42d			56d(预测样本)			90d		
	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	预测	误差	试验	训练	误差
SC1	32.2	33.9	5.3	35.4	36.9	4.3	42.0	41.5	-1.2	45.6	44.8	-1.8	52.2	48.5	-7.1	52.0	53.1	0.16
SC2	31.0	32.5	4.8	38.0	36.0	-5.3	43.6	41.7	-4.2	44.2	45.1	2.0	45.6	47.4	3.9	52.4	51.9	-2.9
SC3	41.4	40.7	-1.7	46.0	46.7	1.5	55.4	55.7	0.5	58.2	59.3	1.9	60.2	61.0	1.3	64.2	63.3	-1.4
SC4	52.4	52.2	-0.4	56.0	56.5	0.9	60.2	62.8	4.4	65.0	64.9	-0.2	65.4	65.5	0.1	68.2	66.0	-3.3
SC5	39.6	39.1	-1.2	45.6	43.8	-4.0	50.0	50.3	0.5	52.4	54.2	3.5	58.2	57.2	-1.7	62.0	62.2	0.3
SC6	43.4	42.9	-1.1	48.0	47.9	-0.1	52.0	54.6	4.9	58.8	58.6	-0.4	62.4	61.4	-1.6	68.0	65.4	-3.8
SC7	25.2	27.1	6.3	27.6	29.1	5.5	34.0	34.0	0.1	39.2	38.2	-2.4	40.0	40.2	0.4	42.0	42.2	0.5
SC8	31.6	31.2	-1.4	35.0	34.3	-1.9	41.3	43.3	4.7	48.4	49.0	1.2	50.8	51.6	1.5	56.0	54.7	-2.4
SC9	43.2	45.8	6.0	49.8	51.4	3.2	59.8	58.2	-2.7	61.6	61.2	-0.6	64.8	63.2	-2.5	68.0	66.0	-3.0
SC10	32.8	35.0	6.6	42.8	39.5	-7.7	50.4	49.4	-2.0	52.5	54.6	4.1	54.2	57.2	5.5	58.6	60.6	3.3
SC11	27.0	29.2	8.1	30.0	31.4	4.6	36.0	35.6	-1.1	38.6	38.4	-0.4	42.8	40.6	-5.2	45.0	44.7	-0.6
SC12	25.4	27.4	7.8	32.2	30.3	-5.8	37.2	36.0	-3.3	40.2	40.0	-0.6	41.0	42.0	2.4	44.0	44.2	0.5
SC13	30.2	32.5	7.5	38.8	35.9	-7.4	41.6	43.7	5.0	48.0	48.1	0.2	54.0	50.5	-6.6	55.6	54.3	-2.4
SC14	25.9	28.3	9.2	29.2	30.0	2.8	35.0	34.7	-0.9	37.6	37.9	0.8	38.6	39.8	3.0	42.0	42.7	1.7
SC15	32.4	34.3	5.8	40.2	38.7	-3.8	46.8	46.8	0.0	52.0	51.4	-1.1	56.0	54.5	-2.6	58.2	60.0	3.1
SC16	26.5	28.2	6.3	32.2	31.7	-1.7	36.0	37.3	3.7	41.0	41.4	1.1	47.2	44.6	-5.5	51.4	51.0	-0.7
最大误差			8.1			7.7			5.0			4.1			7.1			3.8

表中误差为相对误差，其值为(训练值-实验值)/实验值×100的绝对值

表 5-2 清水养护混凝土试块抗压强度发展 BP 网络训练与预测

循环 编号	0		1		2		3		4 (检验样本)		5							
	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差						
SC1	46.7	48.6	4.0	60.6	60.2	-0.7	68.4	67.2	-1.8	69.3	69.3	0.0	71.0	70.3	-0.9	71.5	71.3	-0.3
SC2	45.7	46.4	1.5	51.4	52.5	2.1	57.8	57.7	-0.2	60.3	59.8	-0.8	61.9	61.2	-1.1	61.9	62.7	1.3
SC 3	59.9	57.9	-3.3	70.3	71.8	2.1	76.4	76.2	-0.2	76.7	75.9	-1.1	78.0	75.7	-2.9	78.0	76.4	-2.0
SC 4	74.4	74.9	0.7	88.0	87.7	-0.4	89.7	91.1	1.6	92.2	91.8	-0.5	92.6	92.0	-0.6	94.0	92.1	-2.0
SC 5	60.0	59.4	-1.0	74.4	72.9	-2.0	78.0	78.8	1.0	79.3	80.8	1.9	80.2	81.9	2.2	80.9	83.1	2.8
SC 6	74.5	73.8	-1.0	84.8	84.6	-0.3	85.6	87.9	2.7	89.7	88.8	-1.0	90.5	89.3	-1.3	91.6	89.8	-2.0
SC 7	45.9	46.4	1.0	53.2	50.7	-4.7	55.5	54.2	-2.3	56.2	55.9	-0.5	57.5	57.9	0.7	58.3	60.7	4.2
SC 8	50.1	51.8	3.5	63.8	62.9	-1.5	66.0	67.1	1.6	68.4	67.7	-1.1	70.0	68.7	-1.8	70.0	70.6	0.9
SC 9	65.6	64.3	-2.1	70.2	73.1	4.1	81.3	78.9	-3.0	82.2	81.2	-1.3	82.8	82.3	-0.7	83.8	83.2	-0.7
SC10	59.1	59.8	1.3	74.5	71.3	-4.3	74.4	74.9	0.7	74.7	76.2	2.0	76.7	77.3	0.7	76.7	78.3	2.2
SC11	44.7	46.4	3.9	49.4	50.4	2.0	50.8	53.3	5.0	55.0	54.7	-0.5	56.0	55.6	-0.7	56.6	56.4	-0.3
SC12	44.8	46.1	3.0	51.7	49.8	-3.7	52.7	52.7	0.1	54.3	54.9	1.1	59.2	56.9	-3.8	61.5	59.0	-4.0
SC13	46.1	48.9	6.1	56.1	55.5	-1.0	62.2	61.8	-0.7	65.0	65.3	0.5	68.0	67.5	-0.8	68.9	69.0	0.1
SC14	45.3	46.2	2.1	53.2	49.5	-7.0	53.7	52.8	-1.7	54.7	55.4	1.3	58.4	57.7	-1.2	60.2	59.8	-0.6
SC15	61.0	61.4	0.8	72.4	69.9	-3.5	73.3	74.4	1.4	75.0	75.9	1.2	78.3	76.8	-1.9	79.0	77.9	-1.4
SC16	50.4	51.6	2.3	59.8	58.6	-2.0	62.0	62.5	0.8	63.8	64.3	0.7	65.2	65.6	0.6	66.0	67.0	1.5
误差			6.1			7.0			5.0			2.0			3.8			4.2

表中误差为相对误差，其值为（训练值-实验值）/实验值×100的绝对值。

表5-3 清水养护混凝土试块抗折强度发展BP网络训练与预测

循环 编号	0			1			2			3			4(检验样本)			5		
	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	预测	误差
SC1	3.16	3.21	1.87	4.40	4.30	-2.28	4.80	4.87	1.43	4.82	4.96	2.81	4.90	4.93	0.71	4.90	4.84	-1.13
SC2	2.53	2.66	5.50	3.20	3.17	-1.06	3.42	3.43	0.21	3.46	3.48	0.44	3.50	3.48	-0.45	3.54	3.50	-1.04
SC 3	3.28	3.33	1.43	4.20	4.14	-1.42	4.74	4.61	-2.75	4.82	4.80	-0.51	4.90	4.87	-0.54	4.99	4.92	-1.49
SC 4	3.99	3.95	-0.91	4.40	4.40	-0.03	4.67	4.73	1.35	4.80	4.87	1.53	4.90	4.93	0.53	4.94	4.95	0.27
SC 5	3.34	3.33	-0.29	3.50	3.47	-0.81	3.70	3.73	0.84	3.75	3.70	-1.25	3.79	3.69	-2.60	3.80	3.84	0.94
SC 6	4.23	4.02	-4.95	4.20	4.36	3.75	4.30	4.66	8.40	4.70	4.71	0.14	4.90	4.70	-4.09	4.90	4.70	-4.10
SC 7	2.93	2.92	-0.19	3.07	3.06	-0.42	3.10	3.11	0.24	3.20	3.15	-1.61	3.20	3.20	0.10	3.26	3.27	0.42
SC 8	3.45	3.34	-3.05	3.48	3.56	2.39	3.56	3.67	3.22	3.77	3.75	-0.40	3.90	3.82	-1.98	3.91	3.88	-0.74
SC 9	3.41	3.52	3.23	4.53	4.37	-3.60	4.94	4.91	-0.69	4.93	5.04	2.22	4.96	5.09	2.57	4.96	5.11	3.02
SC10	3.85	3.80	-1.05	4.10	4.14	0.91	4.27	4.20	-1.68	4.40	4.25	-3.45	4.34	4.36	0.41	4.35	4.53	4.15
SC11	2.39	2.55	6.91	2.85	2.81	-1.42	3.08	3.00	-2.76	3.10	3.08	-0.78	3.10	3.14	1.15	3.13	3.20	2.13
SC12	3.55	3.50	-1.40	3.64	3.66	0.62	3.68	3.70	0.66	3.69	3.72	0.85	3.72	3.73	0.33	3.80	3.74	-1.55
SC13	3.09	3.21	3.88	3.95	3.94	-0.31	4.37	4.37	0.11	4.54	4.60	1.22	5.00	4.79	-4.26	5.15	4.94	-4.03
SC14	3.05	3.05	-0.14	3.61	3.59	-0.58	3.68	3.78	2.69	3.80	3.80	0.07	3.90	3.80	-2.58	3.94	3.80	-3.65
SC15	3.34	3.37	1.18	4.10	4.00	-2.50	4.20	4.21	0.24	4.26	4.26	-0.09	4.30	4.29	-0.29	4.32	4.33	0.28
SC16	3.13	3.00	-3.90	3.40	3.44	1.19	3.58	3.59	0.17	3.60	3.63	0.97	3.67	3.68	0.16	3.71	3.72	0.40
误差			6.91			3.75			8.40			3.45			4.26			4.15

表中误差为相对误差，其值为(训练值-实验值)/实验值×100的绝对值。

表5-4 好氧污水中试块抗压耐蚀系数发展BP网络训练与预测

循环 编号	1			2			3			4(检验样本)			5				
	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验		
SC1	1	0.97	-0.03	0.84	0.9	0.06	0.7	0.04	0.46	0.45	-0.01	0	0.08	0.08	0	0.07	0.07
SC2	1	0.99	-0.01	0.94	0.94	0	0.77	0.02	0.45	0.47	0.02	0	0.08	0.08	0	0.1	0.1
SC3	1	1	0	0.96	0.97	0.01	0.85	-0.01	0.68	0.6	-0.08	0.5	0.44	-0.06	0.35	0.31	-0.04
SC4	1	1	0	0.9	0.98	0.08	0.84	0.07	0.76	0.79	0.03	0.66	0.65	-0.01	0.52	0.52	0
SC5	1	1	0	0.96	0.97	0.01	0.87	0	0.71	0.65	-0.06	0.54	0.49	-0.05	0.35	0.31	-0.04
SC6	1	1	0	0.97	0.98	0.01	0.86	0.03	0.71	0.71	0	0.58	0.53	-0.05	0.4	0.39	-0.01
SC7	1	0.98	-0.02	0.91	0.93	0.02	0.73	0.04	0.43	0.42	-0.01	0.19	0.16	-0.03	0	0.06	0.06
SC8	1	0.99	-0.01	0.91	0.95	0.04	0.74	0.06	0.55	0.5	-0.05	0.31	0.26	-0.05	0	0.09	0.09
SC9	1	1	0	0.97	0.97	0	0.88	0.01	0.76	0.8	0.04	0.66	0.72	0.06	0.59	0.65	0.06
SC10	1	1	0	0.97	0.98	0.01	0.88	0.02	0.76	0.75	-0.01	0.66	0.6	-0.06	0.54	0.48	-0.06
SC11	1	1	0	1.01	0.99	-0.02	0.94	-0.02	0.75	0.71	-0.04	0.45	0.38	-0.07	0.16	0.18	0.02
SC12	1	1	0	1	0.98	-0.02	0.92	-0.02	0.73	0.68	-0.05	0.44	0.37	-0.07	0	0.09	0.09
SC13	1	1	0	1	0.98	-0.02	0.95	-0.04	0.83	0.76	-0.07	0.66	0.61	-0.05	0.51	0.51	0
SC14	1	1	0	1	0.99	-0.01	0.94	0	0.78	0.81	0.03	0.52	0.57	0.05	0.33	0.36	0.03
SC15	1	1	0	0.97	0.97	0	0.9	-0.01	0.81	0.77	-0.04	0.73	0.66	-0.07	0.63	0.58	-0.05
SC16	1	1	0	0.99	0.99	0	0.9	0.03	0.75	0.76	0.01	0.50	0.52	0.02	0.41	0.39	-0.02
误差			0.03			0.08		0.07			0.08			0.08			0.1

表中误差为(训练值-实验值)。

表5-5 好氧污水中试块抗折耐蚀系数发展BP网络训练与预测

循环 编号	0			1			2			3			4(检验样本)			5		
	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	预测	误差
SC1	1.00	0.97	-0.03	0.44	0.43	-0.01	0.24	0.21	-0.03	~	0.09	~	~	0.03	~	~	0.01	~
SC2	1.00	0.98	-0.02	0.59	0.59	0.00	0.32	0.28	-0.04	~	0.11	~	~	0.04	~	~	0.02	~
SC3	1.00	1.00	0.00	0.88	0.91	0.04	0.76	0.80	0.04	0.64	0.65	0.01	0.46	0.46	0.01	0.37	0.34	0.03
SC4	1.00	0.98	-0.02	0.81	0.82	0.02	0.68	0.70	0.02	0.52	0.54	0.02	0.35	0.40	0.05	0.32	0.32	0
SC5	1.00	1.00	0.00	0.96	0.98	0.01	0.86	0.90	0.04	0.63	0.66	0.03	0.35	0.36	0.01	0.16	0.18	0.02
SC6	1.00	1.00	0.00	0.86	0.90	0.04	0.75	0.77	0.03	0.56	0.59	0.03	0.37	0.36	-0.01	0.20	0.17	0.03
SC7	1.00	0.96	-0.04	0.47	0.47	0.01	0.22	0.19	-0.03	~	0.07	~	~	0.03	~	~	0.02	~
SC8	1.00	0.98	-0.02	0.68	0.71	0.04	0.48	0.49	0.02	0.31	0.28	-0.02	0.11	0.13	0.03	~	0.07	~
SC9	1.00	1.00	0.00	0.92	0.95	0.03	0.80	0.85	0.05	0.68	0.71	0.03	0.54	0.58	0.04	0.51	0.48	0.03
SC10	1.00	1.00	0.00	0.89	0.94	0.05	0.74	0.81	0.07	0.55	0.60	0.05	0.38	0.39	0.01	0.26	0.25	0.01
SC11	1.00	0.98	-0.02	0.74	0.79	0.05	0.60	0.61	0.01	0.41	0.39	-0.02	0.14	0.19	0.05	~	0.07	~
SC12	1.00	0.97	-0.03	0.71	0.69	-0.01	0.54	0.54	0.00	0.36	0.36	0.00	0.15	0.17	0.02	~	0.06	~
SC13	1.00	0.99	-0.01	0.79	0.83	0.04	0.67	0.70	0.03	0.56	0.58	0.03	0.43	0.44	0.01	0.30	0.27	0.03
SC14	1.00	1.00	0.00	0.85	0.89	0.04	0.67	0.68	0.01	0.46	0.43	-0.03	0.21	0.24	0.03	~	0.11	~
SC15	1.00	0.99	-0.01	0.90	0.91	0.01	0.77	0.80	0.03	0.57	0.56	-0.01	0.36	0.29	-0.07	0.21	0.15	0.06
SC16	1.00	0.98	-0.02	0.78	0.82	0.05	0.62	0.65	0.03	0.45	0.43	-0.02	0.22	0.23	0.01	~	0.10	~
误差			0.04			0.05			0.04			0.05			0.07			0.06

表中误差为(训练值-实验值)。

表5-6 厌氧污水中试块抗折耐蚀系数发展BP网络训练与预测

循环 编号	0			1			2			3			4(检验样本)			5		
	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差
SC1	1.00	0.99	-0.01	0.73	0.79	0.06	0.73	0.75	0.02	0.71	0.70	-0.01	0.65	0.64	-0.01	0.56	0.59	0.04
SC2	1.00	0.98	-0.02	0.88	0.83	-0.05	0.81	0.78	-0.03	0.82	0.77	-0.05	0.77	0.74	-0.03	0.72	0.70	-0.02
SC3	1.00	1.02	0.02	0.90	0.96	0.06	0.86	0.91	0.04	0.85	0.84	-0.02	0.73	0.75	0.02	0.72	0.71	-0.01
SC4	1.00	1.02	0.03	1.02	0.99	-0.03	0.87	0.90	0.03	0.86	0.85	-0.01	0.86	0.85	-0.01	0.84	0.85	0.01
SC5	1.00	1.02	0.02	0.99	0.94	-0.05	0.80	0.83	0.03	0.75	0.72	-0.03	0.61	0.62	0.02	0.61	0.60	-0.01
SC6	1.00	1.01	0.01	0.90	0.92	0.02	0.91	0.86	-0.05	0.77	0.80	0.03	0.73	0.75	0.02	0.70	0.72	0.03
SC7	1.00	1.01	0.01	0.90	0.95	0.05	0.94	0.92	-0.02	0.74	0.74	0.00	0.69	0.65	-0.04	0.61	0.62	0.02
SC8	1.00	1.00	0.00	0.91	0.94	0.03	0.90	0.87	-0.03	0.86	0.82	-0.04	0.77	0.75	-0.01	0.70	0.68	-0.02
SC9	1.00	1.03	0.03	1.03	1.01	-0.02	0.91	0.95	0.04	0.83	0.87	0.04	0.81	0.80	-0.01	0.79	0.77	-0.01
SC10	1.00	1.03	0.03	0.93	0.95	0.03	0.87	0.86	-0.01	0.84	0.82	-0.02	0.83	0.81	-0.03	0.81	0.82	0.01
SC11	1.00	0.98	-0.02	0.95	0.88	-0.07	0.81	0.82	0.01	0.81	0.76	-0.04	0.79	0.73	-0.06	0.75	0.69	-0.06
SC12	1.00	0.98	-0.02	0.80	0.82	0.02	0.71	0.74	0.03	0.65	0.70	0.05	0.64	0.66	0.01	0.58	0.62	0.04
SC13	1.00	1.03	0.03	0.99	0.97	-0.02	0.84	0.87	0.03	0.82	0.82	0.00	0.76	0.78	0.02	0.74	0.74	0.00
SC14	1.00	1.03	0.03	0.94	0.98	0.04	0.90	0.88	-0.02	0.74	0.72	-0.01	0.59	0.59	0.00	0.47	0.53	0.05
SC15	1.00	1.02	0.02	0.93	0.94	0.01	0.88	0.89	0.01	0.87	0.88	0.01	0.86	0.87	0.01	0.86	0.83	-0.02
SC16	1.00	0.99	-0.01	0.84	0.90	0.06	0.83	0.87	0.04	0.83	0.84	0.01	0.71	0.77	0.06	0.65	0.71	0.07
误差			0.03			0.07			0.05			0.05			0.06			0.07

表中误差为(训练值-实验值)。

表7 厌氧污水中试块抗压耐久系数发展BP网络训练与预测

循环 编号	0			1			2			3			4(检验样本)			5		
	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	预测	误差
SC1	1.00	0.99	-0.01	0.86	0.89	0.03	0.83	0.80	-0.03	0.72	0.70	-0.02	0.61	0.55	-0.06	0.40	0.44	0.04
SC2	1.00	1.00	0.00	1.00	0.94	-0.06	0.83	0.85	0.03	0.74	0.77	0.03	0.67	0.68	0.01	0.60	0.57	-0.03
SC 3	1.00	1.00	0.00	0.97	0.94	-0.03	0.84	0.89	0.05	0.86	0.83	-0.02	0.69	0.73	0.04	0.55	0.57	0.02
SC 4	1.00	1.00	0.00	0.89	0.88	-0.01	0.73	0.75	0.02	0.68	0.68	0.00	0.58	0.64	0.06	0.60	0.60	0.00
SC 5	1.00	1.01	0.01	0.91	0.92	0.00	0.77	0.78	0.01	0.70	0.69	-0.02	0.61	0.57	-0.04	0.49	0.47	-0.02
SC 6	1.00	1.00	0.00	0.91	0.88	-0.03	0.78	0.77	-0.01	0.72	0.72	-0.01	0.68	0.67	-0.01	0.61	0.61	0.00
SC 7	1.00	0.99	-0.01	0.81	0.80	0.00	0.66	0.68	0.01	0.61	0.61	0.00	0.55	0.54	-0.01	0.46	0.46	0.00
SC 8	1.00	0.99	-0.01	0.88	0.93	0.04	0.83	0.86	0.03	0.77	0.76	-0.01	0.68	0.65	-0.03	0.59	0.58	-0.01
SC 9	1.00	1.01	0.01	1.01	0.99	-0.02	0.90	0.88	-0.02	0.82	0.80	-0.02	0.77	0.73	-0.03	0.68	0.67	-0.01
SC10	1.00	1.01	0.01	0.94	0.95	0.01	0.80	0.80	0.00	0.76	0.74	-0.02	0.69	0.70	0.00	0.65	0.64	0.00
SC11	1.00	0.98	-0.02	0.86	0.87	0.01	0.83	0.82	0.00	0.81	0.81	0.00	0.79	0.79	0.00	0.74	0.73	-0.01
SC12	1.00	0.98	-0.02	0.91	0.89	-0.02	0.78	0.82	0.03	0.76	0.74	-0.02	0.64	0.65	0.01	0.53	0.55	0.02
SC13	1.00	1.01	0.01	0.98	0.99	0.00	0.89	0.86	-0.03	0.76	0.74	-0.02	0.70	0.65	-0.05	0.56	0.56	0.00
SC14	1.00	1.01	0.01	0.90	0.91	0.02	0.79	0.77	-0.02	0.69	0.66	-0.04	0.60	0.56	-0.03	0.47	0.51	0.05
SC15	1.00	1.01	0.01	0.97	0.96	-0.01	0.83	0.86	0.03	0.85	0.81	-0.04	0.72	0.77	0.06	0.71	0.70	-0.01
SC16	1.00	1.00	0.00	0.89	0.90	0.01	0.83	0.83	0.00	0.79	0.78	-0.01	0.65	0.68	0.03	0.56	0.56	0.01
误差			0.02			0.06			0.05			0.04			0.06			0.05

表中误差为(训练值-实验值)

表5-8 硫酸盐溶液中试块抗压耐蚀系数发展BP网络训练与预测

循环 编号	1			2			3			4(检验样本)			5					
	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差			
SC1	1.00	0.97	-0.03	1.00	1.03	0.02	1.06	1.04	-0.02	1.03	1.02	-0.01	0.85	0.85	0.00	0.69	0.72	0.03
SC2	1.00	1.05	0.05	1.07	1.05	-0.02	0.95	1.01	0.06	0.83	0.82	-0.01	0.83	0.76	-0.07	0.78	0.77	-0.01
SC 3	1.00	1.02	0.02	1.12	1.08	-0.04	1.03	1.03	0.00	0.97	0.96	-0.02	0.84	0.87	0.02	0.76	0.78	0.03
SC 4	1.00	0.99	-0.01	0.77	0.80	0.03	0.76	0.76	0.00	0.82	0.77	-0.05	0.83	0.80	-0.03	0.87	0.87	0.00
SC 5	1.00	0.97	-0.03	0.95	0.96	0.00	0.82	0.81	-0.01	0.86	0.84	-0.02	0.88	0.90	0.02	0.87	0.90	0.03
SC 6	1.00	0.98	-0.02	0.92	0.94	0.02	0.93	0.90	-0.03	0.90	0.89	-0.01	0.96	0.93	-0.03	0.96	0.97	0.01
SC 7	1.00	1.00	0.00	0.96	0.97	0.01	0.93	0.92	0.00	0.91	0.91	0.00	0.86	0.85	0.00	0.84	0.83	-0.01
SC 8	1.00	0.95	-0.05	0.96	0.94	-0.02	0.86	0.88	0.02	0.88	0.85	-0.03	0.86	0.84	-0.02	0.86	0.88	0.02
SC 9	1.00	1.00	0.00	0.97	0.97	0.00	1.00	0.97	-0.03	0.93	0.92	-0.01	0.90	0.87	-0.03	0.86	0.86	0.00
SC10	1.00	0.98	-0.02	0.98	0.98	0.00	0.91	0.89	-0.02	0.89	0.85	-0.04	0.92	0.89	-0.02	0.92	0.95	0.03
SC11	1.00	1.03	0.03	1.11	1.07	-0.04	1.10	1.07	-0.03	1.05	1.04	-0.01	1.04	1.01	-0.03	1.02	1.01	-0.02
SC12	1.00	1.02	0.02	1.06	1.04	-0.02	1.01	1.03	0.01	1.02	1.02	0.00	0.97	1.01	0.03	0.94	0.95	0.01
SC13	1.00	1.01	0.01	1.06	1.04	-0.02	1.04	1.03	-0.01	0.96	0.95	-0.01	0.93	0.92	-0.02	0.91	0.92	0.01
SC14	1.00	1.01	0.01	1.01	0.97	-0.04	0.94	0.97	0.04	1.00	0.96	-0.03	0.82	0.88	0.06	0.77	0.78	0.01
SC15	1.00	0.99	-0.01	1.00	0.96	-0.04	0.92	0.92	0.00	0.95	0.93	-0.02	0.93	0.93	0.00	0.93	0.93	0.01
SC16	1.00	1.00	0.00	1.04	1.00	-0.04	0.95	0.96	0.01	0.89	0.88	-0.01	0.91	0.87	-0.04	0.90	0.88	-0.02
误差			0.05			0.04			0.06			0.05			0.07			0.03

表中误差为(训练值-实验值)

表5-9 硫酸盐溶液中试块抗折耐久系数发展BP网络训练与预测

循环 编号	0			1			2			3			4(检验样本)			5		
	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	预测	误差
SC1	1.00	0.97	-0.03	1.09	1.14	0.05	1.13	1.17	0.04	0.89	0.96	0.07	0.67	0.75	0.08	0.39	0.46	0.07
SC2	1.00	1.00	0.00	1.08	1.12	0.04	1.02	1.07	0.04	0.84	0.89	0.05	0.71	0.69	-0.03	0.64	0.58	-0.06
SC3	1.00	0.97	-0.03	1.11	1.13	0.01	0.91	0.99	0.08	0.91	0.96	0.05	0.86	0.91	0.05	0.82	0.83	0.01
SC4	1.00	0.99	-0.01	1.12	1.13	0.00	1.07	1.14	0.07	1.08	1.13	0.06	0.81	0.90	0.09	0.77	0.80	0.03
SC5	1.00	1.03	0.03	1.26	1.24	-0.02	1.27	1.29	0.02	1.22	1.29	0.06	1.21	1.25	0.04	1.22	1.19	-0.03
SC6	1.00	1.03	0.03	1.14	1.18	0.03	1.09	1.15	0.06	1.06	1.14	0.08	1.07	1.10	0.03	1.00	1.01	0.01
SC7	1.00	1.05	0.05	1.14	1.11	-0.03	1.13	1.13	0.01	1.09	1.15	0.05	1.13	1.14	0.01	1.10	1.08	-0.02
SC8	1.00	1.00	0.00	1.15	1.09	-0.06	1.15	1.10	-0.05	1.01	1.10	0.09	0.97	1.06	0.08	0.96	0.97	0.02
SC9	1.00	1.01	0.01	1.06	1.12	0.06	1.04	1.10	0.06	0.97	1.04	0.07	0.85	0.95	0.10	0.83	0.82	-0.01
SC10	1.00	0.97	-0.03	1.09	1.15	0.06	1.08	1.14	0.06	1.09	1.13	0.04	1.06	1.07	0.01	1.06	1.05	-0.01
SC11	1.00	1.08	0.08	1.37	1.32	-0.05	1.29	1.29	0.00	1.26	1.27	0.01	1.10	1.19	0.09	1.00	1.05	0.05
SC12	1.00	1.04	0.04	1.07	1.10	0.04	1.06	1.11	0.06	1.06	1.11	0.05	1.13	1.09	-0.04	1.10	1.03	-0.07
SC13	1.00	1.00	0.00	1.06	1.12	0.06	1.05	1.18	0.13	1.08	1.08	0.00	0.88	0.93	0.05	0.83	0.87	0.04
SC14	1.00	0.98	-0.02	1.10	1.12	0.02	1.06	1.11	0.05	0.97	1.02	0.05	0.69	0.78	0.09	0.63	0.70	0.06
SC15	1.00	1.01	0.01	1.05	1.10	0.05	1.12	1.20	0.08	1.10	1.17	0.06	1.15	1.14	0.00	1.14	1.16	0.01
SC16	1.00	0.98	-0.02	1.05	1.08	0.04	1.02	1.09	0.08	1.03	1.09	0.06	1.11	1.09	-0.01	1.12	1.08	-0.04
误差			0.08			0.06			0.08			0.09			0.09			0.07

表中误差为(训练值-实验值)

表 5-10 清水冻融、干湿环境下试块抗压耐蚀系数发展 BP 网络训练与预测

环境编号	0		1		2		3		4(检验样本)		5							
	训练	误差	训练	误差	训练	误差	训练	误差	训练	误差	训练	误差						
SC1	1.00	0.99	-0.01	0.80	0.85	0.05	0.69	0.73	0.04	0.55	0.52	-0.04	0.31	0.29	-0.02	~	0.16	~
SC2	1.00	1.04	0.04	1.01	1.01	0.00	0.84	0.91	0.08	0.67	0.68	0.01	0.44	0.38	-0.06	~	0.21	~
SC3	1.00	1.05	0.05	1.06	1.03	-0.03	0.96	0.99	0.04	0.89	0.91	0.01	0.81	0.79	-0.02	0.72	0.67	-0.05
SC4	1.00	1.03	0.03	0.92	0.95	0.03	0.89	0.90	0.01	0.82	0.78	-0.04	0.71	0.68	-0.03	0.61	0.62	0.01
SC5	1.00	1.03	0.03	0.93	0.97	0.04	0.85	0.88	0.03	0.78	0.74	-0.04	0.66	0.62	-0.03	0.57	0.55	-0.03
SC6	1.00	1.04	0.04	0.92	0.98	0.06	0.88	0.94	0.06	0.82	0.82	0.00	0.73	0.69	-0.03	0.65	0.60	-0.05
SC7	1.00	0.98	-0.02	0.86	0.92	0.06	0.70	0.71	0.01	0.64	0.65	0.01	0.54	0.52	-0.02	0.54	0.45	-0.08
SC8	1.00	0.97	-0.03	0.89	0.91	0.02	0.75	0.80	0.05	0.70	0.63	-0.07	0.53	0.49	-0.04	0.37	0.41	0.04
SC9	1.00	1.02	0.02	1.00	0.98	-0.02	0.94	0.92	-0.02	0.89	0.87	-0.02	0.82	0.82	0.01	0.75	0.78	0.04
SC10	1.00	0.99	-0.01	0.86	0.92	0.06	0.84	0.86	0.02	0.84	0.81	-0.03	0.78	0.77	-0.01	0.76	0.75	-0.01
SC11	1.00	1.04	0.04	1.05	1.02	-0.03	0.92	0.96	0.04	0.84	0.79	-0.05	0.57	0.56	-0.01	0.40	0.37	-0.03
SC12	1.00	1.02	0.02	1.06	1.00	-0.06	1.00	0.96	-0.04	0.87	0.85	-0.02	0.68	0.71	0.04	0.56	0.60	0.03
SC13	1.00	1.01	0.01	0.94	0.97	0.03	0.89	0.91	0.02	0.81	0.86	0.05	0.82	0.79	-0.02	0.79	0.73	-0.06
SC14	1.00	1.03	0.03	0.99	1.00	0.01	0.98	0.94	-0.05	0.92	0.86	-0.07	0.76	0.78	0.02	0.66	0.70	0.04
SC15	1.00	1.02	0.02	1.00	0.99	-0.02	0.99	0.95	-0.04	0.94	0.91	-0.03	0.88	0.89	0.01	0.82	0.86	0.04
SC16	1.00	1.02	0.02	0.95	0.98	0.03	0.84	0.90	0.06	0.81	0.81	0.00	0.75	0.74	-0.01	0.74	0.70	-0.04
误差			0.04			0.10			0.06			0.07			0.06			0.08

表中误差为(训练值-实验值)

表 5-11 清水冻融、干湿环境下试块抗折耐久系数发展 BP 网络训练与预测

循环 编号	0			1			2			3			4(检验样本)			5			
	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	训练	误差	试验	预测	误差	
SCI1	1.00	0.97	-0.03	0.30	0.34	0.04	0.24	0.18	-0.06	0.15	0.13	-0.02	~	~	~	0.00	~	~	~
SC2	1.00	1.03	0.03	0.93	0.88	-0.04	0.46	0.51	0.05	0.27	0.21	-0.06	~	~	~	0.00	~	~	-0.04
SC3	1.00	1.03	0.03	0.93	0.95	0.01	0.78	0.82	0.05	0.67	0.66	0.00	0.60	0.50	-0.10	0.45	0.41	~	-0.04
SC4	1.00	1.03	0.03	0.89	0.91	0.02	0.65	0.68	0.03	0.53	0.49	-0.04	0.41	0.39	-0.02	0.32	0.35	~	0.03
SC5	1.00	1.03	0.03	1.03	1.00	-0.03	0.85	0.89	0.04	0.68	0.67	-0.01	0.55	0.49	-0.06	0.28	0.29	~	0.01
SC6	1.00	1.03	0.03	0.93	0.99	0.06	0.78	0.81	0.03	0.57	0.55	-0.02	0.43	0.37	-0.06	0.13	0.11	~	-0.02
SC7	1.00	0.98	-0.02	0.65	0.71	0.06	0.51	0.48	-0.03	0.30	0.31	0.01	0.29	0.22	-0.07	0.22	0.17	~	-0.04
SC8	1.00	1.00	0.00	0.72	0.77	0.05	0.62	0.55	-0.07	0.25	0.31	0.06	0.16	0.19	0.03	0.12	0.15	~	0.03
SC9	1.00	1.03	0.03	0.91	0.95	0.05	0.85	0.84	-0.01	0.68	0.73	0.05	0.66	0.65	-0.01	0.60	0.58	~	-0.02
SC10	1.00	1.02	0.02	0.85	0.90	0.06	0.85	0.80	-0.05	0.67	0.68	0.01	0.47	0.51	0.04	0.28	0.28	~	0.00
SC11	1.00	1.00	0.00	0.84	0.79	-0.05	0.68	0.66	-0.02	0.47	0.49	0.02	0.44	0.40	-0.04	~	~	~	~
SC12	1.00	0.95	-0.05	0.60	0.66	0.06	0.54	0.52	-0.03	0.40	0.35	-0.04	0.20	0.22	0.02	~	~	~	~
SC13	1.00	1.01	0.01	0.86	0.89	0.03	0.62	0.68	0.05	0.56	0.49	-0.07	0.43	0.38	-0.05	0.30	0.32	~	0.02
SC14	1.00	0.99	-0.01	0.80	0.84	0.04	0.68	0.70	0.01	0.51	0.50	-0.01	0.27	0.26	-0.01	~	~	~	~
SC15	1.00	1.02	0.02	0.90	0.84	-0.06	0.63	0.68	0.05	0.54	0.57	0.03	0.47	0.46	-0.02	0.34	0.30	~	-0.04
SC16	1.00	1.00	0.00	0.68	0.77	0.09	0.62	0.61	-0.01	0.47	0.44	-0.03	0.38	0.32	-0.06	0.25	0.24	~	-0.04
误差			0.05			0.06			0.07			0.07			0.06				0.09

表中误差为(训练值-实验值)

5.7 混凝土耐久性评价

钢筋混凝土的耐久性是一个融合时间、材料本身物性、环境作用等因素的综合性能，引起钢筋混凝土结构耐久性随时退化的影响因素有很多，一般可归结为三类：环境因素、内因素和受荷状况^[164]。常见的环境影响因素有混凝土的碳化、钢筋的锈蚀、侵蚀性气体、液体的腐蚀、高、低温等；而内在原因有混凝土强度的时变性、钢筋强度的时变性、碱集料反应、收缩、徐变等^[165]。并且结构在使用年限内还会受到各种机械物理损伤(磨损、撞击等)及冲刷、溶蚀、生物侵蚀的作用。主要考虑的因素包括抗渗、抗冻、抗收缩、抗侵蚀、抗碳化、抗磨、抗碱骨料反应等^[166]。由于混凝土的缺陷(例如裂隙、孔道、气泡、孔穴等)，环境中的水及侵蚀性介质就可能渗入混凝土内部，产生碳化、冻融、锈蚀作用而影响结构的受力性能，因而抗渗性无疑是最重要的因素。结合具体的工程，混凝土耐久性涉及的因素也各不相同，比如三北地区的盐渍土、滨海环境，主要考虑抗渗、抗冻、抗氯盐、硫酸盐、碳化等因素，而南方地区则以抗渗、防碳化为主，到地下结构则更多考虑地下水的溶蚀、环境介质的侵蚀。所以，相应的耐久性评价模型各异。

在以往的研究中，多是将混凝土试块经过一段龄期的标养后，测试几种主要的性能指标，并以此为依据评定混凝土耐久性，这样的方法可以称之为静态的测定，并没有考虑环境作用和时间因素，更多考虑的是材料本身。在本文中，提出混凝土耐久性性能评估的动态方法，主要的性能指标以经过一定时间的环境综合劣化作用后，混凝土的各项指标（如强度、碳化、体积稳定性、质量变化率等）的变化为依据，进行耐久性评价。参考相关文献^{[167][168]}，给出耐久性的评价方法。

表 5-12 混凝土耐久性评分标准

耐久性等级	分值($0 \leq p \leq 1$)	耐久性等级	分值($0 \leq p \leq 1$)
好	$0.9 < p \leq 1$	中等	$0.6 < p \leq 0.75$
较好	$0.75 < p \leq 0.9$	差	$0 \leq p \leq 0.6$

进行评价之前，首先要确定评价目标、因素以及相应的指标，并根据本课题的实验结果以及污水处理构筑物的设计要求，进行评价。参考水工构筑物设计规范，混凝土的强度设计等级以 90 天强为准，污水处理构筑物设计等级一般 C25-C30，抗渗等级为 S6，抗冻指标为 F150。

因而本课题评价因素确定为：

- 1) 对应地面以上的污水构筑物，评价因素选试块的抗渗等级、强度、收

缩率、失重率、富氧污水环境下抗压耐蚀系数为评价因素

- 2) 对应地面以下的构筑物, 评价因素主要试块的抗渗等级、强度、收缩率、失重率、贫氧污水抗压耐蚀系数、抗硫酸盐腐蚀系数(抗压)为评价因素

考虑本课题以 100mm 立方试块测试抗压强度, 而国标以 150mm 立方定义抗压强度, 须进行转换。国标中, 根据大量的统计, 将 100mm 立方试块测得的强度乘以系数 0.95 便为标准强度, 同时为保证一定的可靠度, 规定准混凝土配制强度计算公式为:

$$f_{cu,o} = f_{cu,k} + t \cdot \sigma \quad (5-11)$$

式中: $f_{cu,o}$ —混凝土配制强度 MPa;

$f_{cu,k}$ —混凝土设计龄期的强度标准值 MPa;

t —概率度系数

σ —混凝土强度标准差 MPa。

保证率和概率度系数关系如下表

表5-13 保证率和概率度系数关系

保证率(%)	65.5	69.2	72.5	75.8	78.8	80.0	82.9	85	90.0	93.3	95.0	97.7	99.9
概率系数t	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.84	0.95	1.04	1.28	1.50	1.65	2.0	3.0

表5-14 不同等级混凝土标准差 σ 值

混凝土强度等级	≤C15	C20~C25	C30~C35	C40~C45	≥C50
σ (MPa)	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5

因此, C25-C30 对应 100 试块的强度值为 34-39MPa。

抗渗等级 S6, 根据混凝土的抗渗标号与相对抗渗系数的关系, 相对渗透系数为 $1.419 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

混凝土的抗冻标号, 以同时满足强度损失率不超过 25%, 重量损失率不超过 5%时的最大循环次数来表示, 在本课题中, 没有单独测试抗冻指标, 而是从整体论的角度进行综合劣化模拟, 实验条件远比国标规定的测试条件恶劣, 而且国标实验用 100mm 立方试块, 本课题采用断面 40mm 的试块, 更加速了劣化进程。根据有关文献^[169], 对掺粉煤灰、矿渣微混凝土进行抗冻性能试验结果表明, 当水胶比为 0.5, 混合材掺量小于 50%时, 混凝土的抗冻等级可达 F250 以上; 当水胶比为 0.5, 混合材掺量为 60%时, 混凝土的抗冻等级仍可达到 F150, 由此,

选富氧污水综合实验的第四循环抗压耐蚀系数作为主要考虑因素，以 50% (SC16 性能指标) 为合格线，贫氧污水以 65% (SC16 第 5 循环性能指标) 为合格线。

体积稳定性以第五循环的线膨胀（收缩）率为衡量指标，对于体积稳定性，工程中并没有明确要求，只是根据不同结构的耐久性要求而提出不同的裂缝控制，根据相关文献的工作^{[170][171][172]}，选线变化率 0.5% 为合格。

由此，综合安全性（90d 强度）、耐久性（耐蚀系数、抗渗性）、适用性（以外观，即质量变化率以及体积稳定性为标准）和环境因素，限定了考虑的因素，给定了评价标准，经市政系统设计、监理、工程、材料人员的综合评定，对各混凝土的耐久性进行评分，见表 5-15，5.16。

表 5-15 富氧污水环境下混凝土耐久性等级评定

编号	粉煤灰替代量 (%)	矿粉替代量 (%)	理论水用量 (kg/m ³)	水胶比	90d 抗压强度 (MPa)	抗渗系数 (10 ⁻⁹ cm/s)	富氧污水耐蚀系数	线收缩率 (×10 ⁻³)	质量损失率 (%)	耐久性评分	耐久性评价
SC1	0	0	200	0.55	52.0	2.4	0	0.69	~	42	差
SC2	0	10	190	0.50	52.4	2.16	0	0.67	~	44	差
SC3	0	20	180	0.45	64.2	1.22	0.5	0.42	0.71	76	较好
SC4	0	30	170	0.40	68.2	0.37	0.66	0.15	0.38	89	较好
SC5	10	0	190	0.45	62.0	1.95	0.54	0.44	0.76	71	中等
SC6	10	10	200	0.40	68.0	1.33	0.58	0.30	0.66	80	较好
SC7	10	20	170	0.55	42.0	0.76	0.19	0.47	~	52	差
SC8	10	30	180	0.50	56.0	1.05	0.31	0.28	0.95	69	中等
SC9	20	0	180	0.40	68.0	0.85	0.66	0.36	0.24	88	较好
SC10	20	10	170	0.45	58.6	0.47	0.66	0.28	0.41	87	较好
SC11	20	20	200	0.50	45.0	1.47	0.45	0.35	0.63	68	中等
SC12	20	30	190	0.55	44.0	1.43	0.44	0.18	0.62	67	中等
SC13	30	0	170	0.50	55.6	0.62	0.66	0.41	0.18	86	较好
SC14	30	10	180	0.55	42.0	1.35	0.52	0.39	0.31	70	中等
SC15	30	20	190	0.40	58.2	0.59	0.73	0.03	0.17	89	较好
SC16	30	30	200	0.45	51.4	0.72	0.50	0.10	0.30	78	较好
YC1	5	25	170	0.5	59.25	0.62	0.24	0.38	0.38	85	较好
YC2	10	15	180	0.4	66.23	0.64	0.71	0.20	0.53	82	较好
YC3	25	10	190	0.45	47.04	1.34	0.67	0.22	0.37	72	中等

表 5-16 贫氧污水环境下混凝土耐久性等级评定

编号	粉煤灰替代量 (%)	矿粉替代量 (%)	理论用水量(Kg/m ³)	水胶比	90d 抗压强度(MPa)	抗渗系数 (10 ⁻¹⁰ cm/s)	贫氧污水耐蚀系数	硫酸盐抗压耐蚀系数	质量损失率(%)	耐久性评分	耐久性评价
SC1	0	0	200	0.55	52.0	2.4	0.61	0.69	0.62	56	差
SC2	0	10	190	0.50	52.4	2.16	0.67	0.78	0.46	61	中等
SC3	0	20	180	0.45	64.2	1.22	0.69	0.76	0.45	78	较好
SC4	0	30	170	0.40	68.2	0.37	0.58	0.87	0.39	85	较好
SC5	10	0	190	0.45	62.0	1.95	0.61	0.87	0.49	64	中等
SC6	10	10	200	0.40	68.0	1.33	0.68	0.96	0.44	76	较好
SC7	10	20	170	0.55	42.0	0.76	0.55	0.84	0.42	75	中等
SC8	10	30	180	0.50	56.0	1.05	0.68	0.86	0.37	78	较好
SC9	20	0	180	0.40	68.0	0.85	0.77	0.86	0.36	86	较好
SC10	20	10	170	0.45	58.6	0.47	0.69	0.92	0.35	87	较好
SC11	20	20	200	0.50	45.0	1.47	0.79	1.02	0.29	73	中等
SC12	20	30	190	0.55	44.0	1.43	0.64	0.94	0.32	68	中等
SC13	30	0	170	0.50	55.6	0.62	0.70	0.91	0.24	84	较好
SC14	30	10	180	0.55	42.0	1.35	0.60	0.77	0.36	68	中等
SC15	30	20	190	0.40	58.2	0.59	0.72	0.93	0.02	86	较好
SC16	30	30	200	0.45	51.4	0.72	0.65	0.90	0.11	80	较好
YC1	5	25	170	0.5	59.25	0.62	0.57	0.87	0.41	80	较好
YC2	10	15	180	0.4	66.23	0.64	0.66	0.89	0.45	83	较好
YC3	25	10	190	0.45	47.04	1.34	0.75	0.96	0.23	83	较好

5.8 混凝土耐久性评判模型

影响混凝土耐久性的因素包括混凝土配比、浇注、施工、养护、运营的正常维护,但最基本的因素是混凝土的配合比,在大量实验的基础上,我们可以根据混凝土的配合比来预测混凝土未来的耐久性能。

取粉煤灰掺量、矿粉掺量、水灰比、单方用水量为输入参量,分别以两种环境下混凝土的耐久性评估值为输出变量,设置1个隐层,实验数据19组,将SC共16组作为训练样本,余下的3组作为检验样本,训练中取最小训练速率为0.1,冲量系数取0.6,容许误差为0.0001,最大迭代次数为1000次,传递函数用sigmoid()函数,经对比采用4-7-1网络进行混凝土耐久性预测,表5-17、5-18分别给出模型的训练与预测结果,其中a,b,c为虚拟的三个配比,利用训练好的网络进行耐久性预测。

表5-17 富氧污水环境下混凝土耐久性预测

	编号	粉煤灰替代量 (%)	矿粉替代量 (%)	水用量	水胶比	评估值	网络预测	等级
训练样本	SC1	0	0	200	0.55	42	42.3	差
	SC2	0	10	190	0.50	44	44.2	差
	SC3	0	20	180	0.45	76	75.8	较好
	SC4	0	30	170	0.40	89	90.0	较好
	SC5	10	0	190	0.45	71	70.9	中等
	SC6	10	10	200	0.40	80	80.1	较好
	SC7	10	20	170	0.55	52	51.99	差
	SC8	10	30	180	0.50	69	69.58	中等
	SC9	20	0	180	0.40	90	89.43	较好
	SC10	20	10	170	0.45	87	86.74	较好
	SC11	20	20	200	0.50	68	68.18	中等
	SC12	20	30	190	0.55	67	67.25	中等
	SC13	30	0	170	0.5	71	72.52	较好
	SC14	30	10	180	0.55	70	69.11	中等
	SC15	30	20	190	0.40	89	89.83	较好
	SC16	30	30	200	0.45	78	77.97	较好
检验样本	YC1	5	25	170	0.50	85	67.37	中等
	YC2	10	15	180	0.40	82	89.76	较好
	YC3	25	10	190	0.45	72	73.70	中等
预测样本	a	12	10	170	0.50		62.3	中等
	b	15	12	180	0.45		78.4	较好
	c	20	15	190	0.40		86.7	较好

表5-18 贫氧污水环境下混凝土耐久性预测

	编号	粉煤灰替代量 (%)	矿粉替代量 (%)	水用量	水胶比	评估值	网络预测	等级
训练样本	SC1	0	0	200	0.55	56	57.0	差
	SC2	0	10	190	0.5	61	61.5	中等
	SC3	0	20	180	0.45	78	78.7	较好
	SC4	0	30	170	0.4	85	85.7	较好
	SC5	10	0	190	0.45	64	63.5	中等
	SC6	10	10	200	0.4	76	76.3	较好
	SC7	10	20	170	0.55	75	74.08	中等
	SC8	10	30	180	0.5	78	76.54	较好
	SC9	20	0	180	0.4	86	86.47	较好
	SC10	20	10	170	0.45	87	86.57	较好
	SC11	20	20	200	0.5	73	71.17	中等
	SC12	20	30	190	0.55	68	72.67	中等
	SC13	30	0	170	0.5	84	84.01	较好
	SC14	30	10	180	0.55	68	68.19	中等
	SC15	30	20	190	0.4	86	86.48	较好
	SC16	30	30	200	0.45	80	79.55	较好
检验样本	YC1	5	25	170	0.5	80	78.15	较好
	YC2	10	15	180	0.4	83	85.93	较好
	YC3	25	10	190	0.45	83	81.72	较好
预测样本	a	12	10	170	0.50		77.2	较好
	b	15	12	180	0.45		81.9	较好
	c	20	15	190	0.40		83.4	较好

从训练与预测的结果看，本模型具有很强的泛化能力。本模型的建立，无论对既有结构的耐久性评定、维修、加固，还是对拟建结构的设计，都具有重要意义。

5.9 本章小结

污水环境下混凝土腐蚀是一个新的课题，是一门交叉学科，涉及材料、腐蚀、结构、微生物等多门学科，随着我国归环保事业的重视，将是未来新的研究热点。在本章中，结合前面大量的实验数据，对不同环境下混凝土强度的发展、抗腐蚀系数的发展进行了人工神经网络预测，取得了很好的效果，在此基础上，对不同的混凝土配合比，针对不同的环境进行了耐久性预测，为结构的耐久性设计提供了必要的参考。

第六章 结论与展望

混凝土的微生物腐蚀是一门新学科,它涉及到生物科学,化学,材料科学,水处理科学以及结构工程学等多个领域,是一门交叉性学科,该领域在我国尚处于研究起步阶段,随着我国经济的飞速发展及对环保的日益重视,污水环境下混凝土的耐久性必将成为 21 世纪的研究热点。

在本文中,针对我国北方地区,进行针对性的研究,进一步探明了污水对混凝土腐蚀的机理与混凝土性能衰减规律,研究了不同环境下混凝土的耐久性评估方法,对污染环境混凝土的结构设计及使用寿命延长提供重要依据。

本文主要结论

- 1) 污水对混凝土的腐蚀与常规化学腐蚀(如海水、酸、碱)截然不同,因此腐蚀实验不能套用已有的方法,污水的强化也不能以单纯放大离子浓度或单纯加入营养物质而获得,在充分调研、分析的基础上,本文提出了污水强化模型以及污水腐蚀混凝土的综合实验方法;
- 2) 污水对混凝土的腐蚀是各环境因素综合作用的结果,在实验条件下,冻融循环是结构水面附近区域混凝土劣化的主要因素,而微生物的腐蚀也决不容忽视,与盐份的作用相当;但在地下排污管中,微生物的腐蚀是主要的;
- 3) 混凝土中掺加粉煤灰和矿粉是使普通混凝土实现高性能化的有效途径,在本课题的试验条件下中,得到 50%的总掺量可以大幅度提高耐久性能,但超过此值效果迅速降低;
- 4) 研究得到了不同环境下,不同配比混凝土的体积变化率,指出矿物外掺料对混凝土的体积稳定性起着至关重要的作用,掺量越大,稳定性也越好,水灰比越小,稳定性越好。
- 5) 实验得到了不同环境下的混凝土劣化规律,建立了相应的数学预测模型。
- 6) 提出了融合时间、环境作用以及混凝土本身物性的混凝土耐久性动态

评估方法,在大量模拟实验的基础上,建立了不同环境下混凝土人工神经网络耐久评价与预测模型,为结构的设计、维修加固提供了参考;

需要指出的是,本课题的部分结论主要针对北方地区,对于南方地区,应综合考虑当地的气候、环境、生活习惯等多重因素

进一步的研究课题

城市污水对混凝土的腐蚀极其复杂,本文中主要侧重的是从宏观层面上对混凝土材料抗腐蚀性的研究,而从微观方面,还有很多尚未明确的因素,应进行重点研究。另外,在应力与污水腐蚀介质共同作用下的钢筋混凝土的劣化研究也需要进行大量的研究工作。

本课题是在实验室条件下对自然环境进行的强化模拟,如何将模拟实验与自然条件下的腐蚀连接起来,也是将来的重点研究课题。

随着研究的日臻成熟,混凝土耐久性的设计、预测必将成为混凝土结构工程设计、计算和维护等方面不可缺少的重要内容,混凝土耐久性的研究前景是非常广阔的,意义也是十分重大的,随着大量的有关混凝土耐久性的试验数据的积累,将使基于人工神经网络的混凝土耐久性计算或预测更加准确,另外,将其他一些先进理论,如灰色理论,遗传算法、模糊数学等等应用于混凝土耐久性问题,必将使混凝土耐久性定量研究工作不断拓展和深入。

致 谢

本论文的工作是在我的导师涂光备教授的悉心指导下完成的，涂教授严谨的治学态度和科学的工作方法给了我极大的帮助和影响。在此衷心感谢四年来涂老师对我的关心和指导。

感谢天津市市政工程局杨玉淮总工和科技处的魏宏云处长，感谢天津创业环保股份有限公司的林文波副总经理、邓彪总工程师、研发中心主任刘东方博士对本课题的支持与帮助。

在实验室工作及撰写论文期间，同济大学的张小伟博士、苏州科技学院的韩静云教授为本课题提出了很多建设性建议，在此表示衷心感谢，另外，天津城建学院给排水专业的张轶凡硕士、郝贺硕士完成了本课题的部分实验检测工作，在此表示感谢。

天津建筑科学研究院混凝土室于越主任及混凝土室的全体同志，为本课题的顺利完成制作了 2400 余块试块，水泥研究室的崔师傅完成了本课题试块强度检测及长度测量工作，在此向他们表达我的感激之情。

感谢天津大学地热中心张伟博士，感谢天津大学建材实验室的李志国副教授。

另外也感谢我的妻子涂军及父母、岳父母、弟、妹，他们的理解和支持使我在学校专心完成我的学业。

最后，特别感谢天津市汇聚慎实混凝土维护工程技术有限公司的刘凯利总经理、崔景龙副总经理和王宝来、高静、孟晖、孙立喜、代新英、吴军等同志，汇聚公司为本课题提供了资金、场地、人员等支持，没有他们的帮助，顺利完成本课题是不可想象的，再次向他们表示诚挚的谢意。

攻读博士学位期间参与的主要科研工作

1. 参与天津市建委《天津市钢筋混凝土桥梁耐久性设计规程》编写工作
2. 参与天津市市政工程局《天津市钢筋混凝土桥梁桥面防水技术规程》编写工作
3. 参与天津公路局《天津市公路桥梁耐久性检测、鉴定、加固维修》课题研究
4. 参与天津高速公路投资发展建设公司《高速公路地袱烂根防治》工作
5. 参与天津市创业环保股份有限公司《钢筋混凝土污水处理池防水与防腐》课题，并获河西区科技进步奖
6. 主持天津市市政工程局《提高污水环境下混凝土结构耐久性措施》的研究工作
7. 参与《天津地铁既有线病害治理与加固》工作
8. 参与深圳洁康公司附属医院洁净病房暖通净化系统设计工作
9. 参与济南森特职工医院洁净病房暖通净化系统设计工作

攻读博士学位期间发表的论文

1. 闻宝联, 涂光备. “单回路”法及其在高速气体离心机取料器能耗测量上的应用. 实验流体力学. 2005年2期: 67-70
EI 收录号: 05379361449
2. 闻宝联, 涂光备. 连续供料离心机强旋流场中能耗的研究. 流体机械. 2003年11期: 19-22
3. 闻宝联, 涂光备. 高速气体离心机取料器能耗试验研究. 化工机械. 2004年3期: 125-128, 138
4. 闻宝联, 涂光备等. 钢筋混凝土桥梁病害调查及维护研究. 桥梁建设. 2004年1期: 78-81
5. 闻宝联, 刘凯利等. 石油化工污水处理厂混凝土构筑物防腐与修补维护. 工业用水与废水. 2004年4期: 58-60
6. 张伟, 涂光备, 闻宝联. 等效圆盘理论在气体离心机取料器优化设计上的应用. 机械设计. 2005年4期: 43-45
7. 于越, 刘荣, 闻宝联. 地下室渗漏水治理措施. 建筑技术开发. 2005年第4期: 92-94
8. 刘凯利, 高国辉, 闻宝联. 天津地铁既有线区间渗漏综合治理. 中国建筑防水. 2005年第11期:
9. 刘玉琪, 李养平, 闻宝联, 天津地铁1号线隧道渗漏治理. 中国建筑防水. 2004.

第 9 期: 24-26

10. 刘玉琪, 李养平, 闻宝联. 地铁隧道渗漏水综合治理. 天津建设科技. 2004 年第 4 期: 40-41
11. 王宝来, 王磊, 闻宝联. 提高钢筋混凝土桥梁耐久性的措施研究. 建筑技术开发-2005 年 7 期: 70-73
12. 张永明, 郝润申, 闻宝联. 水泥混凝土路面病害治理与保护. 中国公路. 2005 年 2 期: 76-77
13. 王荣石, 于越, 闻宝联. 公路地道病害调查与治理. 中国公路. 2004 年 24 期: 90-91
14. 刘荣, 李伟, 李德军, 闻宝联. 污水处理厂钢筋混凝土构筑物裂缝成因及其控制与治理. 建筑技术开发. 2005 年 5 期: 98-99
15. 林文波, 刘荣, 闻宝联. 污水处理构筑物钢筋混凝土结构的防腐与防水维护. 中国建筑防水. 2005 年 4 期: 23-25
16. 王磊, 王建章, 闻宝联. 提高地铁隧道钢筋混凝土耐久性措施研究, 隧道建设. 2006.2
17. 闻宝联, 涂光备等. 基于 RBF 人工神经网络的混凝土强度预测 (已录用). 混凝土. 2006
18. 闻宝联, 涂光备等. 基于 BP 人工神经网络的混凝土耐久性评价 (已录用). 建筑技术开发
19. 闻宝联, 王新刚等. 正交实验法在混凝土配合比设计上的应用 (已录用). 新型建筑材料.
20. 高伯翔, 王宝来, 闻宝联. 大型斜拉桥桥塔钢筋混凝土保护. 海口. 2004 桥梁耐久性研讨会 (中国公路学会主办)
21. 曹景, 张永明, 闻宝联. 钢筋混凝土桥梁病害治理与维护. 海口. 2004 桥梁耐久性研讨会 (中国公路学会主办)
22. 杨玉淮, 闻宝联. 关于钢筋混凝土桥梁耐久性设计的几点体会. 天津. 天津市土木工程学会第七届年会优秀论文集. 2005.12
23. 杨玉淮, 王新刚, 闻宝联. 大气环境下钢筋混凝土桥梁耐久性评估与剩余寿命预测. 重庆. 2006 年第 17 届全国桥梁学术会议
24. 王新刚, 唐德金, 闻宝联等. 渗透非结晶防水材料在混凝土结构病害治理上的应用. 中国建筑防水 (已录用). 2006

参考文献

- [1] 赵霄龙, 建筑节能材 功在当代 利在千秋
<http://www.chinahouse.gov.cn/cy fz16/160195.htm>
- [2] http://www.zjedu.org/education_resource/ground/wy zp57/websaves/k.htm
- [3] 直面中国的人口、资源与环境问题, <http://www.pecom.cn/200410/ca530672.htm>
- [4] 能源节约与资源综合利用 “十五规划”
<http://www.lhshjt.com/Article/zcfg/200412/111.html>
- [5] Long L A, G D Henderson., F R Montgomery. Why assess the properties of near-surface concrete? , *Construction and building materials*, 2001,15:65-79
- [6] Tang Mingshu, Classification of Alkali Aggregate Reaction, Proc.9th International Conference of Alkali Aggregate Reaction in Concrete, London: U K, 1992.648-653
- [7] 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
- [8] 陈肇元, 高强混凝土与高性能混凝土, 建筑技术, 1997 (9) : 641-643
- [9] 廉慧珍, 路新瀛, 我国混凝土工程发展中的几个问题, 建筑技术, 2000 (1)
- [10] S P Shah, J F Young. Properties of high strength concrete for structural design. *Ceram. Bulle*, 1990,69 (8): 77 - 80.
- [11] 冯乃谦, 高性能混凝土, 北京: 中国建筑工业出版社, 1996.
- [12] 金伟良, 赵羽习, 混凝土结构耐久性的回顾与展望, 浙江大学学报, 工学版, 2002,36(4): 371-380,403
- [13] 覃维祖, 混凝土耐久性研究及发展动向, 建筑技术, 2001 (1) : 12-15
- [14] 唐明述, 提高重大混凝土工程耐久性对节约资源能源、保护环境意义重大.
http://218.63.248.165/Resource/Book/Edu/JXCKS/TS015008/0013_ts015008.htm
- [15] Elsener B. Corrosion of Reinforcement in Concrete, Monitoring Prevention and Rehabilitation[C] , London: Eurocorr'97, 1998
- [16] Long L A, Henderson G D, Montgomery F R, Why Assess the Properties of Near-surface Concrete? , *Construction and Building Materials*, 2001(15): 65-79
- [17] General Accounting Office Report Entitled “Defense Management: Opportunities to Reduce Corrosion Costs and Increase Readiness”, GAO-03-753, July 2003
- [18] David H. Rose, George A. Matzkanin., Improved Access to Corrosion Research

- Will Reduce Total Ownership Costs .The AMPTIAC Quarterly, 2003, 7 (4)
- [19] 洪乃丰,钢筋混凝土基础设施的腐蚀与全寿命经济分析,
<http://www.hongnf.com/gang2.htm>
- [20] 李田,刘西拉,混凝土结构耐久性分析与设计,北京:科学出版社,1999.1-16
- [21] 蓝俊康,王焰新,酸性气体对混凝土耐久性的影响及研究进展,地质灾害与环境保护,2002,(9):22-26
- [22] 蒋尔忠,崔源声,面向可持续发展的水泥工业,北京:化学工业出版社,2004,(2)
- [23] 柯伟,中国腐蚀调查报告,北京:化学工业出版社,2003,(10)
- [24] 黄士元,蒋家畜,杨南如,等,近代混凝土技术,西安:陕西科技出版社,1998
- [25] 黄士元,高性能混凝土发展的回顾与思考,混凝土,2003(7):3-9
- [26] K.Mehta. Advancements in Concrete Technology, Concrete International, 1999, 6
- [27] K. Mehta, Concrete Technology at the Crossroads- Problems and Opportunities. Concrete Technology, Past, Present and Future. ACI SP144-1 (1994).
- [28] K. Mehta, Concrete Technology for Sustainable Development-An Overview of Essential Principles. International Symposium on Sustainable Development of Cement and Concrete Industry, October, 1998, Ottawa
- [29] 吴中伟,绿色高性能混凝土—混凝土的发展方向,高强与高性能混凝土研讨会,庐山,1997,5
- [30] 赵青龙,寒冷地区高性能混凝土耐久性及其评价方法研究,哈尔滨工业大学博士学位论文,2001.6
- [31] H.索莫,高性能混凝土的耐久性,北京:科学出版社,1998.
- [32] 吴中伟,高性能混凝土-绿色混凝土,混凝土与水泥制品,2000,(1)
- [33] 中国的水环境,<http://www.xmepb.gov.cn/environment/2.htm>
- [34] 全国环境统计公报(2000),<http://www.tjhb.gov.cn/article.asp? Id=692>
- [35] 全国环境统计公报(2003年)<http://www.tjhb.gov.cn/article.asp? Id=700>
- [36] 林文波,刘荣,闻宝联,污水处理构筑物钢筋混凝土结构的防腐与防水维护,中国建筑防水,2005(4):23-25
- [37] 姚舜华(译),关于污水处理厂混凝土劣化问题的调查研究,土木学会论文集,日本;1989(3):64-74

- [38] 刘华平,李田,上海市排水管道硫化氢腐蚀的探索与分析,给水排水,2005,(6): 91-94
- [39] 邓忠心,下水道混凝土构筑物的防腐,中外房地产导报,2001,(15)
- [40] Maeda T.; Negishi A.; Komodo H.; Oshima Y.; Kamimura K.; Sugio T. Isolation of Iron-Oxidizing Bacteria from Corroded Concretes of Sewage Treatment Plants Journal of Bioscience and Bioengineering, Volume 88, Number 3, September 1999(6) : 300-305
- [41] 韩静云,张小伟,田永静,陈忠汉,污水处理中混凝土结构的腐蚀现状调查与分析.混凝土 2000 (3) : 52-55
- [42] J.R.postage, The Sulfate Reducing Bacteria, and ed,cambridge University. Press, Cambridge bridge University Press UK, 1984
- [43] R.Winston Revie.Uhlig's Corrosion Handbook.北京.化工出版社.2005
- [44] 韩静云,戴超,郜志海,陈忠汉,混凝土的微生物腐蚀,材料导报,2002, 16(10): 42-44
- [45] 大西进,桑原德治,岳南排水管混凝土结构物腐蚀原因的硫磺菌的定量培养试验,下水道研究,联合会演讲集,(IPN) 19th,1982-362
- [46] Tulliani, J. M.; Montanaro, L.; Negro, A.; Collepardi, M. Sulfate attack of concrete building foundations induced by sewage waters. CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. P843-849
- [47] G A, Drew W, Vaughan G. Studies of sulfate removal in a model sewer. Water Wastewater Assoc. 10th(Eng.), 1983,43: 1-43
- [48] Jean-Marc Tulliani, Laura Montanaro, Alfredo Negro and Mario Collepardi. Sulfate attack of concrete building foundations induced by sewage waters. Cement and concrete research, 2002.32 (6):843-849
- [49] Vincke, E; Boon, N; Verstraete, W. Analysis of the microbial communities on corroded concrete sewer pipes--a case study. Applied microbiology and biotechnology, 2001 Dec, 57(5-6): 776-785
- [50] S. Valls, E. VA zquez. Stabilisation and solidification of sewage sludges with Portland cement. Cement and Concrete Research, 2000 (30): 1671-1678
- [51] A. K. Fisher, F. Bullen and D. Beal. The durability of cellulose fiber reinforced concrete pipes in sewage applications. Advanced Cement Based Materials, 2001.31 (4):543-553,

- [52] Thistlethwayte. Control of Sulfide in Sewerage Systems. ButterworthPty. Ltd., Australia; also Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, Michigan, USA, 1972.
- [53] Tulliani, J. M.; Montanaro, L.; Negro, A.; Collepari, M. Sulfate attack of concrete. CEMENT AND CONCRETE RESEARCH building foundations induced by sewage waters. 2002(1): 843-849
- [54] Valls, S.; Yagüe, A.; Vázquez, E., Physical and mechanical properties of concrete with added dry sludge from a sewage treatment plant. Cement & Concrete Research, 2004,12
- [55] Bindschedler. D, Reinforced Concrete Tanks in Wastewater Treatment Plants: Present Conditions and Maintenance of a Pre and Post Digester. GWA Gas Wasser Abwasser. 2004, 8:563-568
- [56] Urchenco, V. A.; Olginsky, A. G.; Tcherniavsky, V. L. Biogeochemical Corrosion of Concrete of the Sewage Constructions EKOTEKHNLOGII I RESURSOSBEREZHENIE, 2001(1): 61-66
- [57] Yamanaka, T; Aso, I; Togashi, S; Tanigawa, M; Shoji, K; Watanabe, T; Watanabe, N; Maki, K; Suzuki, H. Corrosion by bacteria of concrete in sewerage systems and inhibitory effects of formats on their growth. Water Research. 2002,36(10): 2636-2642
- [58] Meyer. Case Study of Prediction of Sulfide Generation and Corrosion in Sewers". Journal of the Water Pollution Control Federation, 1980, 52(11): 2666-2674.
- [59] Boon and Lister. Formation of Sulfide in Rising Main Sewers and its Prevention by Use of Oxygen Progress in Water Technology, 1975,(7) 2:289-300.
- [60] Davy, W.J. The Influence of Velocity on Sulfide Generation in Sewers. Sewage and Industrial Wastes, 1950(22),:1132-1139.
- [61] Fjerdingstad, Bacterial Corrosion of Concrete in Water. Water Research 1969(3): 21-30.
- [62] Saricimen, H; Shameem, M; Barry, MS; Ibrahim, M; Abbasi, TA. Durability of proprietary cementitious materials for use in wastewater transport systems. Cement & Concrete Composites. 2003, (25) 4-5:421-427.
- [63] J. -D.Gu, E.Ford, N.S.Berke, and R.Mitchell, Int.Biodeter., 1998 , (101) 41.
- [64] J. -D.Gu, E.Ford, N.S.Berke, and R.Mitchell, in DECHEMA Monographs, V01.133.Biodeterioration and Biodegradation, W Sand (Ed.) , -VCH, Frankfurt,

- Germany, 1996, 135-142
- [65] J.J.Ortega-Calvo, M.Hernandez-Marine, and C.Saiz-Jimenez, *Int.Biodeter*, 28, 165(1991)
- [66] E.Bock, B.Ahlers, and C.Myer,*Bauphysik*, 1989,141 (11).
- [67] T.W.Becker.W.E.Krumbein, Warscheid, and M.A.Resende, in *Investigations into Devices Against Environmental Attack on Stone*, G.M.Herkenrath (Ed.) , GKSS-Forschungszentrum Geesthacht, GmbH.Geesthacht, 1994, 147-190.
- [68] 刘华平, 李田, 上海市排水管道硫化氢腐蚀的探察与分析, *给水排水*, 2005, 31(6): 91-94
- [69] 李毅, 污水处理工程的防腐初探, *上海环境科学*, 2000, 19(5): 240-241
- [70] 邓忠心, 下水道混凝土构筑物的防腐, *中外房地产导报*,2001,(15)
- [71] 卢会霞, 刘滨, 王泽霖, 卜绍峰.中原油田采油污水腐蚀因素灰关联分析, *西安石油大学学报: 自然科学版* 2004, 19(1): 59-62
- [72] 张小伟, 混凝土排污管的微生物腐蚀, *混凝土与水泥制品*, 2000, (6): 28-30
- [73] 田永静, 韩静云, 等, 生活污水对混凝土构件的快速腐蚀试验, *中国给水排水*, 2002, 18(5): 91-92
- [74] 韩静云, 戴超, 等, 混凝土的微生物腐蚀, *材料导报*, 2002, 16(10): 42-4
- [75] 张小伟, 韩静云, 田永静, 模拟城市生活污水对混凝土的加速腐蚀, *腐蚀科学与防护技术*, 2003, (4): 234-237
- [76] 张小伟, 韩静云, 郜志海, 两种酸对混凝土腐蚀的对比试验研究混凝土与水泥制品, 2003 (5) : 8-13
- [77] 韩静云,郜志海,张小伟, 城市污水对初沉池混凝土不均衡损伤特性研究, *土木工程学报*,2005,(7): 45-49
- [78] 贺鸿珠, 陈善后, 掺粉煤灰混凝土耐城市污水侵蚀性能的研究, *建筑材料学报*, 1999, 2(4): 314-318
- [79] 王宗昌, 工业污水对混凝土结构的腐蚀问题, *石油化工腐蚀与防护* 2001, 18(4): 58-59
- [80] 周富春, 生活污水对砼管道的腐蚀机理研究, *重庆交通学院学报* 2002 (3) : 125-128
- [81] 魏礼凯, 混凝土污水管的抗侵蚀寿命设计, *江苏广播电视大学学报*, 2004(6): 41-44
- [82] 赵德信, 工业污水处理工程的防腐蚀设计与施工, *化工设备与防腐蚀*,

- 2000(2): 53-58, 60
- [83] 王宗昌, 陈金泉, 工业污水对混凝土结构的腐蚀问题石油化工腐蚀与防护, 2001, 18(4): 58-59
- [84] 杜忠胜, 刘志跃, 污水池混凝土构筑物的防护.给水排水技术动态, 2004, (6): 36-39
- [85] 陈志山, 刘选举, 生态混凝土净水技术处理生活污水给水排水, 2003, 29(2): 10-13
- [86] 王凯军, 低浓度污水厌氧—水解处理工艺, 北京; 中国环境科学出版社, 1991
- [87] Payraudeau M and Gilles Nitride removal with biological aerated filters Water Pollute Control, 1990,62(2)
- [88] 黄秀梨, 微生物学, 北京; 高等教育出版社, 1997
- [89] 刘荣, 李伟, 李德军, 闻宝联, 污水处理厂钢筋混凝土构筑物裂缝成因及其控制与治理, 建筑技术开发, 2005, 32(5): 98-99
- [90] 陈元彩, 蓝惠霞, 陈中蒙, 微好氧颗粒污泥形成过程中的理化特性, 中国造纸学报, 2005, 20(1): 97-100
- [91] 沈萍, 微生物遗传学, 武汉大学出版社, 1995
- [92] 沈萍, 微生物学, 北京; 高等教育出版社, 2000
- [93] 佟玉衡等, 废水处理, 北京:化工出版社, 2004,10
- [94] 汪大群, 雷乐成, 水处理新技术及工程设计, 北京; 化学工业出版社, 2001:58
- [95] 杨宝林, 20世纪城市污水处理厂回顾, 中国水污染防治技术装备论文集, 2002, 第六期
- [96] 赵一德, 吴志超, 城市污水厂污泥好氧处理可行性研究, 上海环境科学, 1997, 16(10): 29-31
- [97] 洪乃丰, 混凝土中钢筋腐蚀与防护技术(1)——钢筋腐蚀危害与对混凝土的破坏作用, 工业建筑, 1999, 29(8): 66-68
- [98] 金伟良, 赵羽习, 混凝土结构耐久性, 科学出版社, 2002(9)
- [99] 张誉, 蒋利学, 张伟平等, 混凝土结构耐久性概论, 上海科学技术出版社, 2003, 12
- [100] 张誉, 蒋利学, 基于碳化机理的混凝土碳化深度实用数学模型, 工业建筑, 1998, 28(1): 16-19, 47
- [101] 洪定海, 混凝土中钢筋的腐蚀与保护, 中国铁道出版社, 1998

- [102] [苏] B M 莫斯克文, 倪继水译, 混凝土和钢筋混凝土的腐蚀及其防护方法, 北京: 化工出版社, 1988
- [103] 赵爱琴, 碱集料反应预防措施评述, 山西建筑, 2004 (15) : 94-95
- [104] 唐明述, 邓敏, 碱集料反应研究的新进展, 建筑材料学报, 2003 (1) : 23-24
- [105] Omar Saeed Baghabra Al-Amoudi. Effect of Magnesium Sulphate and Sodium Sulphate on the Durability Performance of Plain and Blended Cement. *ACI Materials Journal*, 1995,92
- [106] Manu Santhanam. Sulfate attack research-whither now? *Cement and Concrete Research*, 2001, 31: 845- 851.
- [107] G A, Drew W, Vaughan G. Studies of sulfate removal in a model sewer. *Water Wastewater Assoc. 10th(Eng.)*, 1983,43/1-43/
- [108] S. Valls, E. VA zquez. Stabilisation and solidification of sewage sludges with Portland cement. *Cement and Concrete Research* , 2000 (30) : 1671-1678
- [109] A. K. Fisher, F. Bullen and D. Beal. The durability of cellulose fiber reinforced concrete pipes in sewage applications. *Advanced Cement Based Materials-2001*.31 (4). -543-553,
- [110] 沈萍, 微生物遗传学, 武汉大学出版社
- [111] 吕福堂, 司东霞, 戴保国, 微生物与新型农业, *生物学通报*, 2003, 38 (8) : 23-24
- [112] 张胜华, 水处理微生物学, 化学工业出版社, 2005,7
- [113] Flemming, HC Economical and technical overview. *Microbically Influenced Corrosion of Material*[C] .Spring Verlag, Belin: Heidel, 1996
- [114] Jean-Marc Tulliani, Laura Montanaro, Alfredo Negro and Mario Collepardi. Sulfate attack of concrete building foundations induced by sewage waters. *Cement and concrete research*, 2002,32 (6). 843-849
- [115] Walsh, piped, Dan ford Metal. The effect of microstructure on micro-biologically-influenced corrosion. *Jim*, 1993, 45(9):22- 50
- [116] 桥本浆等, 新活性污泥法 (李至时等译), 北京: 学术书刊出版社, 1990
- [117] M.A.D.Torre, G.Gomez-Alarcó, G. Vizcaino, and M.T. Garcia, *Biogeochemistry*, 19, 129(1993)
- [118] M.A.13.Torre, G.Gomez-Alarcov.and J.M.Palacios. *Micro biotech*, 1993(40):

408

- [119] Maeda T, Negishi A, Komoto H, Oshima Y, Kamimura K, Sugio T. Isolation of Iron-Oxidizing Bacteria from Corroded Concretes of Sewage Treatment Plants, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Volume 88, Number 3, September 1999(6), 300-305
- [120] Davis J.L, Nica D, Shields K, Roberts D.J. Analysis of concrete from corroded sewer pipe. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 1998,42 (10), 75-84
- [121] E. Vincke, N. Boon , W. Verstraete Analysis of the microbial communities on corroded concrete sewer pipes – a case study *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2001,12: 776 - 785
- [122] 陈亮, 城市污水处理系统中砼耐久性的试验研究, *福建建材*, 2005, (3)
- [123] 李军, 杨秀山, 彭永臻, *微生物与水处理工程*, 北京: 化学工业出版社, 2002,9
- [124] 方战强, 朱又春, 工业废水处理回用技术的研究进展, *环境保护*, 1999, (7): 16-17
- [125] 陈朝晖, 黄河, 何强, 等, 生活污水对城市排水管道的腐蚀作用研究, *工程力学*, 2003 (增刊): 467-469
- [126] 齐军, 顾温国, 等, 水中难降解有机物氧化处理技术的研究现状和发展趋势, *环境保护*, 2000,3: 17-19
- [127] Van Dijk and G.C.G. Roncken, *Membrane Bioreactor for Wastewater Treatment: The state of the Art and New Development*. *Wat Sci Tech*,1997,35 (10) :35-41.
- [128] 曾科, 石化污水深度净化回用的可行性, *工业水处理*, 1999, 19 (4) : 14-18
- [129] 李田, 刘西拉, 混凝土结构的耐久性设计, *土木工程学报*, 1994(4), V27(2)47-55
- [130] 冯乃谦, 邢峰, *高性能混凝土技术*, 北京: 原子能出版社, 2000
- [131] 冯乃谦, *高性能混凝土*, 建筑工业出版社, 1996
- [132] 李崇智, 冯乃谦, 李永德, 现代高性能混凝土的研究与发展, *建筑技术*, 2003 (1)
- [133] 徐雪峰等, 谈粉煤灰掺量对混凝土强度的影响. *江苏煤炭*, 2004(1): 63-64
- [134] 牛季收, 王保君, 粉煤灰在混凝土中的效应及应用, *铁道建筑*, 2004 (2) :

74-76.

- [135] 吴中伟, 廉慧珍, 高性能混凝土, 北京中国铁道出版社, 1999
- [136] 廉慧珍, 吴中伟, 混凝土的可持续发展与高性能胶凝材料—高性能胶凝材料的实验研究之一, 混凝土, 1998 (6): 8-12
- [137] 曹文奎, 水泥与外加剂适应性的探讨水泥, 2005 (7): 20-25
- [138] 黄士元, 蒋家奋, 杨南如, 等, 近代混凝土技术, 西安陕西科学技术出版社, 1998
- [139] 杨全兵, 朱蓓蓉, 黄士元, 对混凝土引气剂的新认识, 低温建筑技术, 1998 (3) 33-50
- [140] 杨全兵, 吴学礼, 黄士元. 去冰盐引起的混凝土冻性剥蚀破坏, 混凝土, 1995 (6): 9-12
- [141] 李金玉, 混凝土冻融破坏机理, 水利学报, 1999 (1): 41-49
- [142] Cajun shi Sift and J.A.Stegemann.Acid corrosion resistance of different cementing materials. Cement and Concrete Research, 2000 (30): 803-808
- [143] V.Pavlik and S.Uncik.The rate of corrosion of hardened cement pastes and mortars with additive of silica fume in acids. Cement and Concrete Research. 1997 (27): 1731-1745
- [144] 刘钦甫, 杨晓杰, 有机酸对高岭石形成影响的模拟试验研究, 煤田地质与勘探, 1998 (2): 6-9
- [145] 罗孝俊, 杨卫东, 有机酸对长石溶解度影响的热力学研究, 矿物学报, 2000 (2): 183-188
- [146] 刘斌, 大掺量粉煤灰混凝土的抗碳化性能, 混凝土, 2003 (3): 44-48
- [147] 方泽锋, 施惠生, 粉煤灰、矿渣复合掺合料对海工砼耐久性的影响, 粉煤灰综合利用, 2002 (6): 5-8
- [148] 刘海峰, 高建明, 王边等, 掺矿渣微粉混凝土的微细观性能试验研究, 混凝土与水泥制品, 2003 (6): 16-19
- [149] 李书明, 制造设备智能诊断与状态预测技术的研究, 天津大学博士学位论文, 1998
- [150] 邓聚龙, 灰色预测与决策, 武汉: 华中理工大学出版, 1988.1-80
- [151] Angelov, P, Buswell, R, A, et al, A methodology for modeling HVAC components using evolving fuzzy rules, Industrial Electronics Society, IECON 2000, 26th Annual Conference of the IEEE, 2000, 11.247-252

- [152] D, E, Rumelhart J, L, McClelland ; and PDP Research Group, , Parallel Distributed Processing, MIT Press,1986, 1: 11-25
- [153] D, E, Rumelhart ;J, L, McClelland ; and PDP Research Group, Parallel Distributed Processing, vol, 1, MIT Press, 1986, 11-25
- [154] 王顺晔, 编著, 智能控制系统及其应用, 北京: 机械工业出版社, 1995, 15-120
- [155] 孙增圻, 等编著, 智能控制理论与技术, 北京: 清华大学出版, 1997: 181-194
- [156] Chen, Youming; et al, , A neural-network-based experimental technique for determining z-transfer function coefficients of a building envelope, Building and Environment, 2000, 35: 181-189
- [157] 焦李成, 神经网络计算, 西安: 西安电子科技大学出版社, 1996.221-318
- [158] 张立明, 人工神经网络的模型及其应用, 上海: 复旦大学出版社, 1993.23-117
- [159] 孙增圻, 等编著, 智能控制理论与技术, 北京: 清华大学出版, 1997.181-194
- [160] 李人厚, 编著, 智能控制理论和方法, 西安: 西安电子科技大学出版社, 1999 , 145-150, 181-194
- [161] 王文成, 编著, 神经网络及其在汽车工程中的应用, 北京: 北京理工大学出版社, 1997 .239-295
- [162] Bulsari, A. ; Some Analytical Solutions to the General Approximation Problem for Feed forward Neural Networks, Neural Networks,1993 (6) : 991-996
- [163] 闻新, 周露, 等编著, MATLAB 神经网络应用设计, 北京: 科学出版社, 2000
- [164] 李柠, 李楠, 影响混凝土结构耐久性因素的研究, 辽宁建材 2005 (4) : 7-8
- [165] 朱剑泉, 李惠强, 帅小根, 基于整体论的钢筋混凝土耐久性评估研究, 华中科技大学学报(城市科学版), 2005 (增) : 16-20
- [166] 谭友春, 影响混凝土结构耐久性的环境因素及改善措施, 山西建筑, 2005 (10) : 11-13
- [167] 李清富, 赵国藩, 混凝土结构的耐久性评估, 混凝土, 1995 (1) : 54-56
- [168] 程云虹, 基于人工神经网络的混凝土耐久性研究, 东北大学博士学位论文, 2003, 12
- [169] 杨华全, 李家正, 王仲华, 董维佳, 三峡工程掺粉煤灰与矿渣微粉混凝土

的性能, 水电水利技术, 2005 (3): 43-47

[170] 肖瑞敏, 张雄, 张小伟, 混凝土配合比对其干缩性能的影响, 混凝土, 2003 (7): 38-40, 39

[171] 孙家瑛, 黄成华, 活性掺和料超代技术对混凝土耐久性的影响, 混凝土, 2004 (3): 19-22

[172] 李迎春, 游有鲲, 钱春香, 混凝土组分对收缩性能的影响, 混凝土 2003 (2): 40-44