

中国石油和化学工业联合会团体标准

《有机污染地块修复后腐蚀风险评价 与控制技术指南》编制说明

编制组

2023年3月

目 录

1 背景	3
2 任务来源及起草人	4
3 主要工作过程	4
4 标准编制原则和主要内容和依据	4
5 主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果	5
5.1 国外相关标准	6
5.2 国内相关标准	8
5.3 主要内容要点	9
5.3.1 我国有机污染场地化学氧化修复技术应用特征	9
5.3.2 有机污染场地氧化修复后的潜在腐蚀风险	10
5.3.3 腐蚀风险测试及评价	13
5.3.4 腐蚀风险控制技术	15

1 背景

近年来我国污染地块修复技术快速发展，其中有机物污染地块所占比例较大，尤其是石油和化工行业搬迁遗留地块占据其中的最大比例。根据 2016 年《中国土壤修复技术与市场发展研究报告》统计的 177 个土壤污染修复项目中，污染源修复所占比例相对较高，达到 68%，其中相应的修复技术主要为物理化学和生态修复为主。虽然化学修复所占比例相对较（仅为 5%左右），但是由于化学法修复技术具有反应速度快，效率高等特点，能够再在短期内大幅降低（60%-90%）有机污染物，并使这些污染物转化为无毒或低毒的、更稳定的、惰性的物质，从而能够有效降低地块污染风险水平。另外随着国内公众环境保护意识的增强，传统的异位技术日益受到限制，原位化学修复、原位还原修复等技术得以快速的发展，尤其是针对原石油和化工行业搬迁遗留有机污染地块。与国外的发展趋势相比（大概占比 50%左右），还存在较大的上升空间。

目前常用的有机物污染地块原位修复技术主要为化学氧化或还原，其中化学氧化具有反应快速性和处理对象广谱性等特点。目前，常用的化学氧化试剂包括高锰酸钾、芬顿试剂、臭氧和过硫酸盐等，这些氧化试剂具有非常强的氧化势能，并且部分药剂持续作用时间较长，因此可以将大部分有机物污染物和复合有机污染物快速破坏去除而达到修复目标，因此在我国的实际有机污染地块原位修复工程中应用最为广泛。但是由于缺乏相应的工程应用经验，导致药剂注入方式、混合方式和药剂用量等实际工程应用参数还处于探索阶段，因此产生了药剂使用量过大而产生的氧化剂残留、酸碱副反应和次生腐蚀作用等潜在安全风险问题。

例如原位化学氧化过程中注入地下的大量的过硫酸盐，往往会导致地下残留的硫酸盐等副产物浓度大幅升高（超过 500 mg/L），这种现象往往会持续数周到数月，对周边地下水水质、微生物安全和地下构筑物产生一定的环境影响。研究表明水中的硫酸盐对混凝土集成具有较强的腐蚀作用，30%的硫酸盐浓度加速模拟试验表明，120 天内腐蚀导致的试块基础发生减重达到 180g。

为防治有机污染地块原位化学修复过程中引入的外源性修复药剂，可能产生的药剂残留、副反应和其他不利环境因素，以及这些因素的持久性存在对未来地块再开发利用过程中可能产生的腐蚀作用，进行定性风险识别，定量监测评估和控制对策研究。尤其是针对有机污染地块化学法修复可能带来的短期外源性化学物质浓度

剧增与环境条件的剧烈改变，所带来的潜在腐蚀因子及腐蚀评价还比较缺乏，亟待需要系统性标准化整理研究。本标准的制定预计可以规范现阶段化学法修复的过程，促进精准施用化学修复药剂，推动有机污染地块原位修复技术、绿色可持续（低能耗、低成本）技术发展，有效降低修复成本和再利用综合成本，促进污染地块安全再开发利用。

2 任务来源及起草人

2020年，中国石油和化学工业联合会将《有机污染地块修复后腐蚀风险评价与控制技术指南》列入年度内第二批下达的团体标准项目计划，由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

2021年2月，《有机污染地块修复后腐蚀风险评价与控制技术指南》开展编制工作，北京市科学技术研究院资源环境研究所作为主编单位。其余参编单位包括，生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心，中国环境科学研究院，中国城市建设研究院有限公司、生态环境部对外合作与交流中心、北京市勘察设计研究院有限公司、北京建工环境修复有限责任公司、中冶南方都市环保工程技术股份有限公司。

3 主要工作过程

(1) 2021年2月，在线上召开团体标准《有机污染地块修复后腐蚀风险评价与控制技术指南》开题会，明确了标准编制的编写架构、进度安排、任务分工等问题进行了研讨。

(2) 编制组收集制定标准所需的国家有关政策文件、法律法规以及相关标准，参考的地方政策文件、办法条例等。

(3) 2021年6月，编制组召开初稿讨论会，进一步确定了标准的编制结构、深度、格式。

(4) 2022年12月，主编单位对各组主编的章节内容进行汇总形成初稿。

(5) 2023年3月，在线上召开团体标准文本初稿讨论会，对各章节的每个条文进行了深入探讨。

(6) 预计2023年3月，初稿及编制说明挂网公开征求意见。

4 标准编制原则和主要内容和依据

按照 GB/T 1.1《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的要求，

制定本标准。本标准的制定过程中遵循了以下几项原则。

(1) 科学性：在现有法律、法规、政策和标准体系要求下，对国内各地有机污染场地修复后案例进行科学、系统的调研分析，梳理现有问题的，据此制定本标准。

(2) 适用性：根据我国有机污染场地修复技术发展的实际情况，借鉴国内外类似标准的相关要求，参考了国内地勘、建筑、化工等标准，制定适用性强的有机污染地块修复后腐蚀风险评价与控制技术指南。

(3) 先进性：本标准规定了有机污染地块修复后腐蚀风险评价的规则、程序、内容以及相应的腐蚀风险控制技术要求，适用于有机污染场地修复后效果评估、再开发利用安全评估，同时也可以用于修复技术小试或中试综合效果评估判断，填补了国家层面关于此类修复后场地安全再利用方面的空白。

本标准规定了有机污染地块修复后腐蚀风险评价的规则、程序、内容以及相应的腐蚀风险控制技术要求。

3. 确定标准主要内容的依据

(1) GB 50021 岩土工程勘察规范

(2) GB/T 14848 地下水质量标准

(3) GB/T 10123 金属和合金的腐蚀 基本术语和定义

(4) HJ 25.5 污染地块风险管控与土壤修复效果评估技术导则

(5) HJ 25.6 污染地块地下水修复和风险管控技术导则

(6) SY/T 0029 埋地钢质检查片应用技术

(7) SY/T 0087.1 钢质管道及储罐腐蚀评价标准 第1部分：埋地钢质管道外腐蚀直接评价

5 主要试验（或验证）的分析、综述报告， 技术经济论证，预期的经济效果

为防治有机污染场地原位化学修复过程中引入的外源性修复药剂，可能产生的药剂残留、副反应和其他不利环境因素，以及这些因素的持久性存在对未来场地再开发利用过程中可能产生的腐蚀作用，进行定性风险识别，定量监测评估和控制对策研究。尤其是针对有机污染场地化学法修复可能带来的短期外源性化学物质浓度剧增与环境条件的剧烈改变，所带来的潜在腐蚀因子及腐蚀评价还比较缺乏，亟待需要系统性标准化整理研究。本标准的制定预计可以规

范现阶段化学法修复的过程，促进精准施用化学修复药剂，推动有机污染场地原位修复技术、绿色可持续（低能耗、低成本）技术发展，有效降低修复成本和再利用综合成本，促进污染场地安全再开发利用。

5.1 国外相关标准

虽然针对修复后场地直接的残余腐蚀风险的研究还相对较少，但是针对原位化学氧化、还原可能产生的土壤和地下水中残余副产物、酸碱、硫酸盐等对地球环境化学环境的改变的研究已经引起研究人员的关注，尤其是针对这些修复过程中引入的外源性酸碱、盐分对未来再开发地基基础、地下敷设市政管网的间接性腐蚀作用。目前，常用的土壤和地下水腐蚀性监测评价的方法包括间接法和直接法两种，其中间接法为监测土壤和地下水典型理化特性参数，采用综合判断预测其未来的腐蚀性；直接法为通过模拟测试或标准试片等直接测试待评价介质的腐蚀水平。

其中间接测试法应用相对较多，例如德国 DIN 50 929-3（1985）《关于地下管线与结构金属材料腐蚀判断指南》中通过监测土壤或周边地下水水质指标，例如土壤质地、电导率、pH、硫酸根、氯离子和钙离子等常规指标，每项指标分值分别为+4（无腐蚀性）~-12（严重腐蚀性）（表 5.1-1），最终综合得分范围为+4~-47，根据具体场地的综合得分判断其综合腐蚀等级（如表 5.1-2 所示）。另外，美国供水工程协会（American Water Works Association）和美国国家标准委员会（American National Standards Institute）联合发布了通过土壤性质进行综合判断土壤对地下铸铁管网腐蚀性等级划分的标准《土壤腐蚀性等级划分系统》（ANSI/AWWA C105/A21.5 - 99）具体指标赋分方法见表 5.1-1 (Doyle et al., 2003)。

表 5.1-1 土壤常规指标对应的腐蚀评分方法

土壤参数	德国 DIN 50 929-3		美国 AWWA C105	
	测试结果	分值	测试结果	分值
土壤质地	石灰石，砂土	+2	无	无
	壤土，砂壤，砂粉	0		
	粘土，腐殖土	-2		
	泥炭，重壤土，沼泽土	-4		
电阻率	$\geq 10000 \Omega \text{ cm}$	0	$< 700 \Omega \text{ cm}$	10
	10000-30000 $\Omega \text{ cm}$	-1	700-1000 $\Omega \text{ cm}$	8
	3000-10000 $\Omega \text{ cm}$	-2	1000-1200 $\Omega \text{ cm}$	5
	1000-100 $\Omega \text{ cm}$	-3	1200-1500 $\Omega \text{ cm}$	2
	$< 100 \Omega \text{ cm}$	-4	1500-2000 $\Omega \text{ cm}$	1
			$> 2000 \Omega \text{ cm}$	0

土壤参数	德国 DIN 50 929-3		美国 AWWA C105	
	测试结果	分值	测试结果	分值
氧化还原电位	无	无	≥100 mV	0
			50-100 mV	3.5
			0-50 mV	4
			<0 mV	5
氯离子浓度	<0.005 %	0	无	无
	0.005-0.025 %	-1		
	0.025-0.05 %	-2		
	>0.05 %	-4		
硫酸根浓度	<0.02 %	0		
	0.02-0.05 %	-1		
	0.05-0.1 %	-2		
	>0.1 %	-3		
pH 值			0-2	5
			2-4	3
			>6	0
			<6	-2
			>8.5	3
硫酸盐还原菌 (活性系数)	无	无	<5	0
			5-7	-2
			>7	-4
硫化物	无	0	少量	3.5
	痕量	-2	痕量	2
	少量	-3	无	0
	较多	-4		
排水条件	无	无	常饱和	2
			一般	1
			干燥	0
土壤湿度	<20%	0	无	无
	≥20%	-1		
碳酸盐	较多	+2	无	无
	少量	+1		
	痕量	0		
土壤扰动情况	原状土	0	无	无
	再生土	-2		
	扰动土	0		
	外来土	-3		
综合得分 (累积分值)	无腐蚀	≥0	有腐蚀性	≥10
	弱腐蚀	-1~4		
	腐蚀	-5~10		
	强腐蚀	<-10		

表 5.1-2 土壤综合腐蚀性指标评价表

综合评分	侵蚀性	腐蚀速率 (mm/y)	局部最大腐蚀速率 (mm/y)
------	-----	-------------	-----------------

≥0	Ia 可忽略	0.005 (0.0025~0.01)	0.03 (0.015~0.06)
-1~-4	Ib 弱腐蚀	0.01 (0.005~0.02)	0.05 (0.025~0.1)
-5~-10	II 腐蚀	0.02 (0.01~0.04)	0.2 (0.1~0.4)
<-10	III 强腐蚀	0.06 (0.03~0.12)	0.4 (0.2~0.8)

5.2 国内相关标准

与美国超级基金场地等典型污染场地修复后再开发主要为绿化、公园等非大规模建设用地相比，我国实际污染场地修复后主要用于城市建设用地，大部分达标后用于住宅、商业中心和公共服务等建设开发强度较大的类型。虽然相应的污染修复成本可接受水平相对较高，但是同时也要求修复周期尽可能缩短，因此相应的修复标准较为严格。同时对地下水污染的认识不足，往往在修复后场地再开发过程中会碰到药剂残留、异味等副产物残存以及潜在建筑腐蚀等次生环境风险问题。

理论上针对建筑施工领域的防腐蚀全流程，我国已经有部分相关的技术标准规范。例如，《工业建筑防腐蚀设计规范》（GB50046-2018）和《岩土工程勘察规范》（GB50021-2001）对地下水、土壤对建筑材料的腐蚀等级进行了有关规定确定，主要是针对施工前的腐蚀风险进行监测与评价。这些标准或规范主要是通过监测区域性高背景值的（例如在盐碱地、海水入侵区等特殊区域）土壤或周边地下水水质指标，例如电导率、pH、硫酸根、氯离子和钙离子等常规指标，通过综合评价方法，判断其综合腐蚀等级（如表 5.2-1 所示）。然后根据不同腐蚀等级，提出针对性的腐蚀防护措施。

表 5.2-1 按环境类型水和土对混凝土结构的腐蚀性评价

腐蚀等级	腐蚀介质	环境类型		
		I	II	III
微 弱 中 强	硫酸盐含量 SO ₄ ²⁻ (mg/L)	≤200	≤300	≤500
		200~500	300~1500	500~3000
		500—1500 >1500	1500—3000 >3000	3000—6000 >6000
微 弱 中 强	镁盐含量 Mg ²⁺ (mg/L)	≤1000	≤2000	≤3000
		1000~2000	2000~3000	3000~4000
		2000~3000 >3000	3000~4000 >4000	4000~5000 >5000
微 弱 中 强	铵盐含量 NH ₄ ⁺ (mg/L)	≤100	≤500	≤800
		100~500	500~800	800~1000
		500~800 >800	800~1000 >1000	1000~1500 >1500
微 弱 中	苛性碱含量 OH ⁻ (mg/L)	≤35000	≤43000	≤57000
		35000~43000	43000~57000	57000~70000

强		43000~57000	57000~70000	70000~100000
微		<10000	<20000	<50000
弱	总矿化度 (mg/L)	10000~20000	20000~50000	50000~60000
中		20000~50000	50000~60000	60000~70000
强		>50000	>60000	>70000

注：1 表中的数值适用于有干湿交替作用的情况，I、II 类腐蚀环境无干湿交替作用时，表中硫酸盐含量数值应乘以 1.3 的系数；

2（此注取消）；

3 表中数值适用于水的腐蚀性评价，对土的腐蚀性评价，应乘以 1.5 的系数；单位以 mg/kg 表示；

4 表中苛性碱（OH⁻）含量（mg/L）应为 NaOH 和 KOH 中的 OH⁻含量（mg/L）。

5 表中环境类型来源于附录 G，具体划分依据如下：

附表 G.0.1 环境类型分类

环境类型	场地环境地质条件
I	海拔高度大于等于 3000 米的高寒区、海拔小于 3000 米且干燥度指数 K 值大于等于 1.5 的干旱区地区，上述两类地区中直接临水或地下水含水层为碎石和砂土等强透介质；当凝结核一边接触地下水或地表水，一边暴露在大气中，水可以通过渗透或毛细作用在暴露大气中的一边蒸发时
II	上述高寒区、干旱区地下水含水层为粉土和黏性土等弱透介质中的地下水；各气候区湿、很湿的弱透层浸润区直接临水；湿润区强透层中的地下水
III	各气候区稍湿的弱透层；各气候区地下水位以上的弱透层

注：含水量小于 3% 的土层，可视为干燥土层，不具有腐蚀环境条件。

这些标准主要是针对湿地、盐碱地等区域恒定状态下的高背景值等特定场景的，但是针对修复后污染场地的，尤其是有机污染场地化学法修复可能带来的短期外源性化学物质浓度剧增与环境条件的剧烈改变，所带来的潜在腐蚀因子及腐蚀评价还比较缺乏，亟待需要系统性标准化整理研究。

5.3 主要内容要点

5.3.1 我国有机污染场地化学氧化修复技术应用特征

从国外污染地下水修复技术发展趋势来看，化学氧化法也是近年来最为主流的修复技术之一。化学氧化技术从 1982~2017 年美国超级基金场地污染地下水原位修复技术统计案例 720 个，占比达到 23%，是仅次于生物修复技术的数量排名第二的修复技术。欧盟随着水资源管理政策日趋严格，在对受农药污染水体修复技术统计过程中也发现高级氧化技术占比相对较高，高达 30% 左右。Wacławek 等通过对水和废水研究文献统计整理发现，以过硫酸盐为代表的高级氧化技术的研究自 2007 年以来快速增加。根据中国环境保护产业协会的统计情况来看，化学氧化修复技术已从 10 年前的不足 1% 快速增加到目前的 20% 左右，其中原位化学氧化技术所占比例更多一些。根据问卷调查和网络检索收集到国内近期 137 个场地污染修复案例的统计情况来看，我国污染场地化学氧化修复技术应用有如下 4 个特征：主要应用于中小型污染地块、水土协同修复且介质复杂、过硫酸盐占比过

大且副产物较多、修复周期短且修复药剂过量严重。

由于国内原位化学氧化修复技术起步较晚，恰好能够借鉴近年来大量发布的过硫酸盐最新研究成果。作为近年来备受关注的新型高级氧化试剂，过硫酸盐具有①相对更高的氧化势能更高 ($E_0(\bullet\text{SO}_4^-/\text{SO}_4^{2-})=+2.60\sim+3.10\text{ VNHE}$ 比双氧水的 $E_0(\bullet\text{OH}/\text{OH}^-)=+1.90\sim+2.70\text{ VNHE}$)；②更加广泛的活化方法；③氧化反应条件的更宽泛；④氧化剂运输和贮存更方便等形成的更加低廉的综合成本；⑤更持久的氧化试剂作用时间形成更大的有效传输和处理范围等特点，这些因素的共同作用下导致近年来过硫酸盐在国内实际原位化学氧化修复工程中所占比例最大的特点。例如通过对 2012 年以来在互联网上公开的修复工程效果评估（验收）报告统计分析发现，25 个原位化学氧化修复场地中 17 个使用过硫酸盐作为氧化剂。过硫酸盐施用过程中需要进行活化，实际工程中主要活化方法有过渡金属离子活化和碱活化，但两种活化方式均会引起环境 pH 值的变化，并且造成硫酸盐、还原硫等副产物大量存在。

研究发现过硫酸盐是一种持久性较强的氧化剂，在未被污染的各种含水层材料中半衰期为 2 至 600 天，在地下水中滞留时间大于 5 个月。相比于 $\bullet\text{OH}$ ， $\bullet\text{SO}_4^-$ 除了对氧化底物的选择性要更强，还更加稳定，在环境中的半衰期更长，残存期间可能对环境造成一定的潜在影响。Lemaire 等人实验发现过硫酸盐持久存在，4d 后溶液中仍存在 30~45%。氧化剂的残留时间受土壤含水量的影响，土壤含水量会影响过硫酸盐阴离子的分解，未活化土壤中过硫酸盐阴离子的半衰期随土壤含水量的增加而增加，数据呈线性关系。

同时由于工程应用经验相对缺乏，导致药剂注入方式、混合方式和药剂用量等实际工程应用参数还处于探索阶段，很多实际修复工程中化学氧化剂的添加量达到了 3%~5% (相对土壤质量比)。例如，调研发现，山东某污染场地原位化学氧化使用 1%~5% (相对土壤质量比) 过硫酸盐修复后，土壤中残留的硫酸含量高达 5400 mg/kg，是背景值 (85.6 mg/kg) 的 63 倍以上，远超过《岩土工程勘察规范》(GB 50021—2001) 中对建筑基础 (混凝土结构) 腐蚀标准 (2250 mg/kg)，相应地地下水硫酸盐也严重超标。

5.3.2 有机污染场地氧化修复后的潜在腐蚀风险

过硫酸盐激活产生强氧化性的硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\bullet-}$)，可以将目标有机污染物破坏去除，但是过量的氧化剂在土壤中持续发生氧化作用，可能对后期开发利用中地基、管道等地下构筑物表面产生较强的腐蚀作用。外加的过硫酸盐导致短期 pH 降低，增加酸碱腐蚀作用，以及副产物 SO_4^{2-} 等盐分浓度升高，潜在

盐分腐蚀作用增强。同时，地下环境条件改变可能导致硫酸盐还原菌等微生物的异常生长，造成潜在的生物腐蚀。在上述多重腐蚀的共同作用下，可能对过硫酸盐修复后场地再开发利用中地下构筑物产生明显的负面影响。

(1) 酸碱腐蚀

一般情况下非活化过硫酸盐的半衰期为 2~600 d，氧化剂残留量与投放量呈正相关，投放 120 d 后，10%浓度的过硫酸盐仍存在 40%左右。过硫酸盐溶液对铁制品具有较大的腐蚀性，且腐蚀作用随着浓度升高而增强，10%浓度的溶液作用一周可造成 10.09%的减重。外加药剂、加热变性和其他综合作用造成土壤和地下水 pH 发生较大改变，同时 H^+ 参与阳极电化学反应，加速 Fe 等金属的腐蚀损耗，较低的土壤 pH($pH \leq 3$)产生的腐蚀作用比其他盐分腐蚀作用更强。

酸性土壤与中性或碱性土壤中的腐蚀有显著差异，酸性厌氧环境会影响管线钢材的腐蚀，在酸性土壤中作为阴极去极化剂的铁氧化物会刺激碳钢的腐蚀过程。另外，过硫酸盐的过量投加会造成土壤酸化，修复过程中生成大量 SO_4^{2-} 和 H^+ ，在酸性条件下结合即形成腐蚀性硫酸，对建筑地基造成一定的腐蚀风险。

碱活化能够缓解过硫酸盐处理后反应体系酸化的问题，但碱活化体系中对 pH 的控制要求较高，依靠强碱的作用将 pH 保持在较高范围，甚至维持零级碱度。根据近期国内污染场地过硫酸盐化学氧化修复的应用情况，发现使用碱活化后，绝大多数场地都存在 pH 升高现象，造成土壤碱化。碱性、潮湿的环境下，Fe 等金属会发生吸氧腐蚀。

(2) 盐分腐蚀

大量注入土壤和地下水中的过硫酸盐导致地下残留的硫酸盐等副产物浓度大幅升高(部分场地地下水中最大浓度超过 20000 mg/L)，这种现象往往会持续时间较长，过高的盐分浓度通常会对混凝土、金属地基等地下构筑物基础产生盐分腐蚀风险。研究表明混凝土在硫酸盐侵蚀下的劣化是从有害离子通过水的输送开始的， SO_4^{2-} 通过水的扩散作用渗透到硬化的水泥浆中，基质的许多成分易受 SO_4^{2-} 的影响。通过室内试验模拟不同硫酸盐溶液浓度和干湿循环条件下混凝土的腐蚀情况，结果表明，土壤中外加的盐分对构筑物具有较强的腐蚀作用。

混凝土在低浓度的硫酸钠溶液中，质量、膨胀和抗压强度呈现出三阶段演化模型，而在高浓度的硫酸钠溶液中呈现两阶段演化模型。SEM 和 EDX 分析表明，变质混凝土样品中除钙矾石和石膏外，还有大量的盐结晶。早期增强阶段，归因于硫酸盐反应产物如石膏和钙矾石在混凝土内部细化和充填作用；中期孵化阶段，混凝土内部的大量小孔被填充，该阶段是混凝土损坏的累积过程；退

化阶段，混凝土内部的膨胀压力超过混凝土的抗拉强度造成混凝土出现开裂，导致渗透率增加，对混凝土结构影响非常严重，危及整个建筑物的可靠性。

(3) 微生物侵蚀

据不完全统计，微生物腐蚀约占我国腐蚀总量的 20%。过硫酸盐原位化学修复过程中，地下深层环境条件的改变通常会影响到土著微生物的群落结构，1%~5%过硫酸盐注入地下后，会导致微生物总量和多样性的减少，但硫酸盐还原菌(SRB)等异常微生物群落的快速生长，可能会对混凝土中硫酸盐的降解产生加速作用。传统的腐蚀理论认为，微生物并未直接参与到腐蚀过程中，而是微生物的代谢产物产生腐蚀作用。近年来随着研究的不断深入，发现微生物腐蚀作用是微生物直接或间接地参与了金属材料的腐蚀过程。通常情况下在深层饱和层土壤中，低溶解氧、高盐分、中性 pH 值和低氧化还原电位等条件下，硫酸盐还原菌能够代谢硫酸盐离子发生自养生物反应生成硫化氢、金属硫化物等典型的硫化物，这些硫化物容易在金属表面形成具有导电性和阴极保护性的复杂半保护层 (semi-protective layer)，从而加速了金属的腐蚀过程。

总体来看，微生物腐蚀机理包括微生物代谢产物间接腐蚀、微生物直接腐蚀和氧浓差电池腐蚀。微生物的新陈代谢过程通常会产生一些有机酸或无机酸等酸性腐蚀物质，这些物质会对地下构筑物产生腐蚀作用，进而形成微生物间接腐蚀作用。SRB 可以利用 SO_4^{2-} 作为电子受体，将其还原为 S^{2-} ，通过自养生物反应生成硫化氢(H_2S)、FeS 或其他腐蚀性含硫物质。Li 等通过长期的腐蚀过程监测，发现高浓度的 H_2S 能够引起重力管道混凝土的快速腐蚀，同样对碳钢也会造成严重的腐蚀作用。此外，高浓度硫酸盐环境条件下扩增的 SRB，不仅可以利用 SO_4^{2-} ，还可以利用土壤溶液中的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 作为电子受体获得生长所需的能量，直接或间接地加速缝隙中钢的腐蚀。近年来的研究认为，微生物可以直接参与腐蚀反应，地下环境中大量存在的 SRB 直接从铁中获取电子及能量，加剧金属表面腐蚀，并形成具有半导体性质的矿壳产物。微生物还可以通过表面富集和繁殖形成生物被膜，从而对金属材料造成电化学腐蚀。微生物及其代谢产物等在金属表面附着，形成厚度和分布不均的生物被膜，膜内具有复杂的电化学和生物电化学环境。代谢活动产生的胞外多聚物，不仅阻碍了环境中氧气向金属材料表面迁移以及腐蚀产物的局部堆积，还促进了氧浓差电池的形成。氧浓差电池的形成使材料的局部腐蚀成为可能，胞外电子的传递加速，促进了微生物腐蚀过程。

综上，过硫酸盐原位化学氧化在快速氧化去除目标有机污染物的同时，也

可能对地下环境的氧化还原条件、盐分和微生物环境发生短期、中期和长期的影响，进而产生持续性的腐蚀作用，可能对后期开发利用中地基、管道等地下构筑物表面产生较强的腐蚀作用。不同腐蚀阶段的作用机理和腐蚀速率存在一定的差异，总体上可以划分为3个不同的阶段(见图 5.3-1)：第 1 阶段为氧化剂腐蚀，该阶段腐蚀速率较快；第 2 阶段为盐分腐蚀，腐蚀速率相较于第 1 阶段变缓，会出现短期质量上升的现象；第 3 阶段为微生物与盐分腐蚀共同作用。

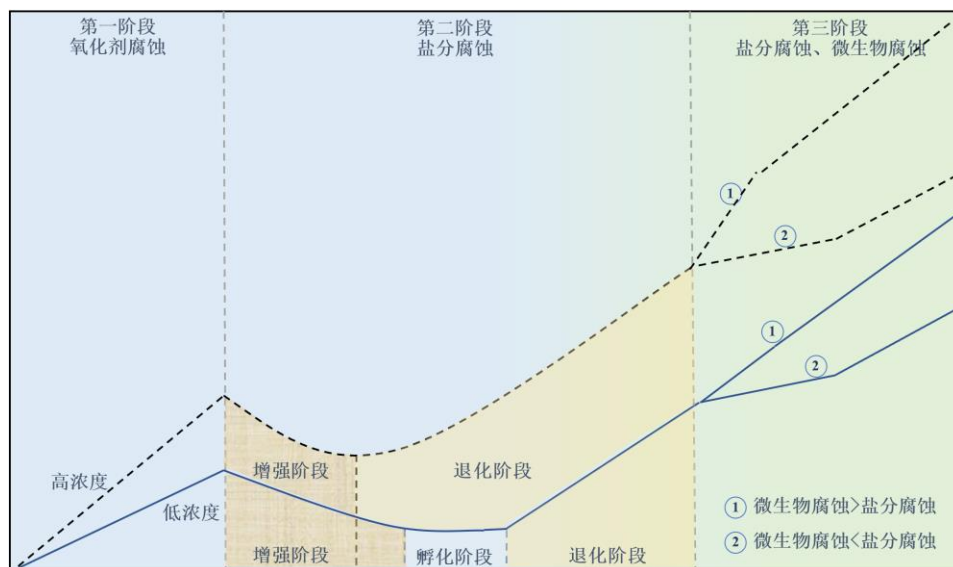


图 5.3-1 不同阶段腐蚀作用机理和腐蚀速率

5.3.3 腐蚀风险测试及评价

目前针对修复后场地的腐蚀风险监测与评价方法的研究还相对较少，主要通过借鉴建筑领域、地下管网工程领域土壤和地下水腐蚀监测和等级划分的方法。探索构建工程腐蚀安全风险效果测量与评价体系，重点针对盐分变化、pH 值变化、氧化还原电位变化等安全影响因子长期定量变化监测，以及及其变化阈值对应的风险进行定性的判断，最终形成有效的工程安全风险控制技术体系。目前，常用的土壤和地下水腐蚀性监测评价的方法包括间接法和直接法两种，其中间接法为监测土壤和地下水典型理化特性参数，采用综合判断预测其未来的腐蚀性；直接法为通过模拟测试或标准试片等直接测试待评价介质的腐蚀水平。

(1) 腐蚀风险间接测试

土壤电阻率通常与腐蚀能力呈反比，也是最为简单的测试评价方法之一。一般可以根据土壤电阻率的大小，将土壤腐蚀性分为 6 个不同的等级。沙土由于含有导电性物质较少，电阻率相对较高，因此腐蚀性较弱；黏土，尤其是含盐量较高的黏土，由于其中含有较多的盐分等导电性物质电阻率相对较低，因此腐蚀性较强。通常在缺乏微生物活性等相关参数的时候，土壤电阻率测试方

法作为一种相关性较好复合变量，广泛用于土壤腐蚀性简单判断。但是要想准确判断土壤腐蚀特性，还需要引入其他参数。

目前，相对更为常用的间接腐蚀测试方法通常需要监测土壤和地下水典型理化特性参数，采用综合判断预测其未来的腐蚀性，实际工程化应用相对较多。例如德国 DIN 50 929-3（1985）《关于地下管线与结构金属材料腐蚀判断指南》中通过监测土壤或周边地下水水质指标，例如土壤质地、电导率、pH、硫酸根、氯离子和钙离子等常规指标，每项指标分值分别为+4（无腐蚀性）~-12（严重腐蚀性）（表 5.1-1），最终综合得分范围为+4~-47，根据具体场地的综合得分判断其综合腐蚀等级（如表 5.1-2 所示）。另外，美国供水工程协会（American Water Works Association）和美国国家标准委员会（American National Standards Institute）联合发布的《土壤腐蚀性等级划分系统》（ANSI/AWWA C105/A21.5-99），具体指标赋分方法见表 5.1-1。

（2）腐蚀风险直接测试

由于腐蚀测试需要综合考虑土壤中的各种参数，因此有研究人员开始采用在实际场地内或现场采集土壤回实验室进行直接腐蚀性测试。主要直接测试方法包括标准腐蚀试片法、线性极化电阻法（LPR, linear polarization resistance）、电阻法和其他电化学方法^[68,69]。每种测试方法的技术流程各不相同，但是各测试方法均要求测试条件或实验室采集土壤测试过程中尽可能与实际场景一致，从而能够更准确地获取腐蚀性测试结果。

直接监测修复后地下水实际腐蚀情况，可参考《埋地钢质检查片应用技术规范》（SY/T 0029-2012）的方法，采用标准铁片放置在监测井内，并定期取出进行腐蚀减重测试的方法，进行现场实际腐蚀情况进行直接评价。每个测试场地应至少同时进行 5 组（口）监测，其中上游非修复区对照井不少于 2 组（口）。

一般情况下直接腐蚀监测周期为 1 年左右，可以与地下水修复效果评估时间同步。监测周期内每季度进行一次标准铁取样测试。每次在每口监测井内按顺序取出 3 片标准铁片，分别装袋标记清楚，回实验室称重，并与原始记录重量进行比较，计算其腐蚀减重比率。

采集的标准铁片表面附着大量的杂质，超声清洗 1 小时后，用尼龙刷小心地去除样品表面仍附着的杂质。烘箱 100°C 下烘干，直到达到恒定质量，使用万分之一天平进行称重，精确到 0.0001g。在投放周期 t 下，然后由式(1)计算质量变化率：

$$R = \frac{8.76 \times 10^7 \times (m_0 - m_t)}{STD} \quad (1)$$

其中 R——腐蚀速率，mm/a；

M₀——试验前的铁片质量，g；

M_t——采样时间铁片质量，g；

S——铁片的总面积，cm²；

T——采样时间（试验开始至采样的时间），h；

D——铁片的密度，kg/m³。

现场采样时，使用快速测试仪，测试每口井地下水样品的 pH 值、电导率、氧化还原电位、溶解氧 4 个参数。结合其他关键水质指标的间接腐蚀评价方法进行对比分析，综合进行修复后残留腐蚀风险定量化表征。

5.3.4 腐蚀风险控制技术

(1) 腐蚀风险等级划分

间接腐蚀风险评估可以参考表 5.3-1 中关键参数的变化情况，进行综合判断腐蚀风险等级。

表 5.3-1 地下水腐蚀性（间接）评价指标

序号	指标	范围	腐蚀等级
1	pH 值	>6	弱腐蚀
2		≤6	中度腐蚀
3	硫酸盐浓度 SO ₄ ²⁻ (mg/L)	≤1500	弱腐蚀
4		1500~6000	中度腐蚀
5		>6000 ¹	强腐蚀
6	过硫酸盐 S ₂ O ₈ ²⁻ (mg/L)	≤10	弱腐蚀
7		10~50	中度腐蚀
8		>50	强腐蚀
9	氧化还原电位 ORP (mV)	>100	弱腐蚀
10		0~100	中度腐蚀
11		≤0	强腐蚀

注：1 如果是测定非饱和层土壤（不涉及地下水饱和层和浸润带的区域），其中硫酸盐浓度为地下水中浓度限值乘以 1.5 倍，单位为 mg/kg。

2 地下水腐蚀等级按照最不利情景划分，例如只要有 1 项属于强腐蚀，则地下水总体属于强腐蚀；有 1 项属于中度腐蚀，其余均为弱腐蚀，则地下水总体属于中度腐蚀。

通常情况下土壤和地下水腐蚀程度可以参考《岩土工程勘察规范》

（GB50021）中的规定，划分为强腐蚀、中腐蚀、弱腐蚀和微腐蚀四个等级。

如果修复后场地地下水或土壤中部分检测指标异常升高，综合判断为强腐蚀等级，则需要采取主动或被动腐蚀控制措施。

¹ 《岩土工程勘察规范》GB50021 中 III 类环境条件下强腐蚀临界值，符合中国大多数地方的环境条件，尤其化学修复应用较广的区域。另外《工业建筑防腐蚀设计标准》GB/T 50046 中规定液体介质中硫酸盐的含量 1%时，对各类材质结构为强腐蚀等级。综合判断取 6000mg/L 作为地下水强腐蚀等级判断的临界值。另外，地下水中硫酸根离子浓度如果大于 6000mg/L 时，应该采取地下水水质长期跟踪监测，如果发现其浓度不能达到稳定或逐步降低趋势，这需要采取应急主动防控措施，适当降低腐蚀风险。

直接腐蚀风险评估可以参考危废鉴定标准及埋地钢质管道外腐蚀直接评价标准，地块内直接测试腐蚀速率均值大于 7 mm/a 为强腐蚀风险等级；测试腐蚀速率均值大于 4 mm/a 为中度腐蚀等级；测试腐蚀速率均值小于等于 4 mm/a。

（2）腐蚀风险控制技术

对于直接或间接腐蚀风险等级确定为强腐蚀风险的，应采取主动或被动腐蚀控制措施，保护新建建筑物地下基础（含桩基）和地下构筑物。

（1）主动防腐技术

如前期调查中发现修复后土壤或地下水中某些指标异常升高导致出现强腐蚀风险等级的，且而这些指标都是局部性和非持久性的，可采用主动降低该类指标的办法降低局部区域的腐蚀风险等级。主动防腐施工前应制定具体施工方案，明确施工范围、工程目标及效果监测等内容。主动防腐措施可包括：

1) 更换回填材料：如果造成腐蚀的关键介质是土壤，可采用客土法置换腐蚀因子相对较高的区域，使区域整体腐蚀风险等级降低至强腐蚀等级以下限值以下水平。

2) 主动抽水稀释：如果造成腐蚀的关键介质是修复区域局部的地下水，可采用地下水抽出处理的方法，使限定区域内的腐蚀因子浓度降低至强腐蚀等级限值以下水平。

3) 药剂注入：当短期快速置换或抽水条件不具备时，也可综合考虑关键腐蚀因子的作用机制，在进行科学试验的基础上，采用注入中和试剂、沉淀试剂、灭菌剂（针对生物侵蚀）等。

（2）被动防腐技术

当主动防腐措施不具备实施条件时，可采用被动防腐措施。被动防腐主要包括在地基结构外侧设置保护套或防腐涂层，避免或减缓腐蚀性介质与结构的直接接触，降低腐蚀风险。可采用聚合物或树脂等保护层对混凝土等地基结构进行外立面封裹，保护层厚度不小于 50mm。

（3）防腐效果监测

当采用主动防腐措施时，应采用定期采样监测目标处理介质的短期处理效果，如果短期内未到达预期目标，则应进行长期跟踪监测。具体监测对象、监测周期、监测频次和监测方法可根据防腐工程施工方案确定。如果采用被动防腐措施，可参考《建筑防腐蚀工程施工规范》GB 50212 和《建筑防腐蚀工程施工质量验收标准》GB/T 50224 中的具体工程施工措施，制定具体的效果监测和评价方法。