



酸雨侵蚀对混凝土性能影响及 表面防护措施比选

秦明强^{1,2,3}, 刘松^{1,2,3}, 孙砚红^{1,2,3}, 占文^{1,2,3}

- (1. 中交武汉港湾工程设计研究院有限公司, 湖北 武汉 430040;
2. 海工结构新材料及维护加固技术湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430040;
3. 长大桥梁建设施工技术交通行业重点实验室, 湖北 武汉 430040)

摘要: 通过室内模拟酸雨试验, 对比研究矿物掺合料、养护时间和表面防护方式对混凝土质量损失、抗压强度损失和中性化性能的影响。结果表明, 掺入矿物掺合料后, 混凝土试件质量和抗压强度损失比纯水泥配制混凝土有所降低, 按适量比例复掺粉煤灰和矿粉抑制效果更优; 延长标准养护时间, 能减小混凝土试件质量和抗压强度损失; 试件表面涂覆硅烷或涂层后均能抑制混凝土试件质量和抗压强度损失及中性化程度, 涂覆涂层效果更优。

关键词: 酸雨; 矿物掺合料; 涂层; 质量损失; 抗压强度损失

中图分类号: U 214.1⁺8

文献标志码: A

文章编号: 1002-4972(2015)08-0058-05

Influence of acid rain on concrete performance and comparison of surface protection measures for concrete

QIN Ming-qiang^{1,2,3}, LIU Song^{1,2,3}, SUN Yan-hong^{1,2,3}, ZHAN Wen^{1,2,3}

- (1. CCCC Wuhan Harbor Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Wuhan 430040, China;
2. Key Lab of Large-Span Bridge Construction Technology, Ministry of Transport, PRC, Wuhan 430040, China;
3. Hubei Key Laboratory of Advanced Materials & Reinforcement Technology Research for Marine Environment Structures, Wuhan 430040, China)

Abstract: This research conducts an indoor experiment simulation of acid rain and a comparative research on the influence of mineral additives, the curing time, and surface protection methods on the concrete mass loss, the compressive strength loss, and the neutralization performance. The results show that after adding mineral additives, the concrete specimen mass and the compressive strength loss reduce more than premixing concrete with only cement to a certain degree, and a better inhibitory effect can be achieved when fly ash and slag are added in appropriate proportion. It also indicates that the concrete specimen mass loss and the compressive strength loss can be reduced with the extension of standard curing time. The concrete specimen mass loss, the compressive strength loss, and the neutralization performance can be prevented when silicaneor coating is applied to its surface, and the effect of coating is better.

Keywords: acid rain; mineral additives; coating; mass loss; compressive strength loss

近年来我国工业的快速发展使得大气污染日趋严重, 酸雨危害越来越大。中国已成为世界三大酸雨区之一。相关资料显示, 我国国土面积的

30%属于酸雨区, 61.8%的南方城市出现酸雨, 其中宜宾、怀化、绍兴、遵义、宁波、温州等城市的酸雨频率超过了90%。

收稿日期: 2015-05-20

作者简介: 秦明强 (1980—), 男, 高级工程师, 从事高性能混凝土耐久性及抗裂技术研究。

国内就酸雨对混凝土的危害展开了大量研究。李鸿芳等^[1]研究了碳纤维对混凝土力学性能及耐酸雨腐蚀性的影响。结果表明,混凝土中掺入一定的碳纤维和石粉具有优异的抗硫酸腐蚀性。石立安等^[2]研究了不同配合比的混凝土材料在酸雨侵蚀作用下的抗压强度、抗折强度和抗冲击性等性能。李志武等^[3]研究了酸雨对桥梁混凝土力学性能的影响,通过实验室模拟酸雨条件下桥梁混凝土的耐酸雨侵蚀性,发现掺加矿渣、SBR 聚合物和粉煤灰对混凝土后期力学性能有改善作用。成丕富等^[4]研究了水灰比和孔隙率对砂浆抗酸雨腐蚀性能的影响。但针对港口工程混凝土抗酸雨腐蚀性能的影响研究较少,因此有必要开展港口工程混凝土抗酸雨腐蚀性能影响研究。

研究以宁波港某码头工程为依托。宁波市环境监测中心监测了 2005—2010 年宁波市市区降水情况,并对宁波市区的酸雨污染现状及 2005 年以来的变化趋势进行分析(表 1)。宁波市市区酸雨频率高、酸性大,酸雨类型为硫酸型向硫酸与硝酸混合型转变过渡期,会侵蚀水泥混凝土结构,影响混凝土结构的使用寿命,增加运营阶段的维护成本。

表 3 涂层性能指标

检测项目	固体含量/%	细度/ μm	表干时间/h	实干时间/h	附着力/MPa		耐冲击性/($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}$)	
					拉开法	划格法		
环氧厚浆底漆	技术要求	≤ 60	≤ 1		≥ 6	≤ 1	50	
	检测结果	79	55	1	18	6.8	1	50
脂肪族聚氨酯面漆	技术要求	≤ 40	≤ 1		≥ 6	≤ 1	50	
	检测结果	73	30	1	8	6.5	1	50

2 试验方法

酸雨溶液配制:根据表 1 中酸雨 pH 值和酸雨类型模拟,采用硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 调节溶液中的硫酸根离子浓度,用硝酸调节溶液的 pH 值,硝酸钙引入钙离子,维持溶液的 $\text{pH} = 4.5$,硫酸根离子浓度为 0.1 mol/L 。模拟酸雨溶液化学组成如表 4 所示。

表 4 模拟酸雨溶液化学组成

成分	SO_4^{2-}	Mg^{2+}	NH_4^+	Ca^{2+}	H^+
离子浓度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.100	0.002	0.002	0.001	0.100

表 1 2005—2010 年宁波地区酸雨情况统计

年份	pH 值	酸雨率/%	评价
2005	4.26	96.7	重酸雨区
2006	4.27	95.5	重酸雨区
2007	4.32	96.9	重酸雨区
2008	4.42	97.9	重酸雨区
2009	4.38	96.3	重酸雨区
2010	4.32	94.7	重酸雨区

1 原材料

研究选用余姚舜江 P. O42.5 水泥,北仑电厂 I 级粉煤灰,福建闽江砂,宁波某采石场生产的 5~25 mm 连续级配碎石,聚羧酸减水剂(LN-SP)、减水率为 28%。

选用 DB-H538 型液体硅烷,主要成分为异丁基三乙氧基硅烷,硅烷含量为 99.2%。其基本性能指标如表 2 所示。

表 2 硅烷性能指标

测试项目	用量/ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	渗透深度/ mm	氯离子吸收 降低量/%	吸水率/ ($\text{mm}\cdot\text{min}^{-0.5}$)
标准要求	3~4	≥ 90	≤ 0.01	
测试结果	160	3.7	92	0.003 2
判定结果		合格	合格	合格

研究涂层选用上海某品牌环氧厚浆底漆和脂肪族聚氨酯面漆,其性能指标如表 3 所示。

在模拟酸雨溶液中,试件成型面与液面平行,液面高出试件成型面约 20 mm,试件与试件、试件与容器壁最小间距为 30 mm。试验采用浸泡—晾干交替进行,即 2 h 自然晾干 + 3 h 浸泡 + 2 h 自然晾干 + 3 h 浸泡。

表面处理工艺:试验成型 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 的混凝土试件,将试件养护到规定龄期后清除试件表面灰尘、油污等有害物与污染物,待混凝土侧面为饱和面干状态后浸渍硅烷或涂层。硅烷浸渍方法采用涂刷法,涂刷 2 遍,每遍涂刷

量均为 300 ml/m^2 ，2次涂刷间隔6 h。涂层分为底漆和面漆2次涂刷，控制环氧厚浆底漆厚度 $150 \mu\text{m}$ 、面漆厚度 $50 \mu\text{m}$ 。处理后的试件进行模拟酸雨侵蚀试验，待规定龄期进行测试。

3 试验结果与分析

3.1 矿物掺合料的影响

试验选梁混凝土为研究对象，比较了纯水泥，单掺10%、20%、30%粉煤灰，单掺20%、30%、40%的矿粉以及复掺粉煤灰（15%）和矿粉（25%）的胶凝材料体系，在模拟酸雨浸泡下，混凝土质量、抗压强度和外观质量的变化。试验用混凝土配合比如表5所示。

表5 不同胶凝材料比例的混凝土配合比

编号	胶材用量/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	不同胶材比例/%			水胶比	单位用水量/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
		水泥	粉煤灰	矿粉		
Nbd0	430	100	0	0	0.35	150
Nbd1	430	90	10	0	0.35	150
Nbd2	430	80	20	0	0.35	150
Nbd3	430	70	30	0	0.35	150
Nbd4	430	80	0	20	0.35	150
Nbd5	430	70	0	30	0.35	150
Nbd6	430	60	0	40	0.35	150
Nbd7	430	60	15	25	0.35	150

图1和图2为试件养护28 d进行10、30、60、90和180次干湿循环后，试块质量和抗压强度变化关系。

从图1中可以看出，在模拟酸雨溶液浸泡循环条件下，在循环周期次数 ≤ 30 次时，各配合比混凝土质量均增加，而随着循环周期延长，酸雨腐蚀加速，试块质量出现损失，并随循环周期延长质量逐渐减小。这是由于在循环初期，混凝土中性化产生的水分使水泥进一步水化，因而质量增加，循环周期大于30次后水泥水化减少，酸雨腐蚀加重，酸雨对混凝土腐蚀速率大于水泥继续水化速率，因而质量出现损失。掺入粉煤灰后，可以有效减缓试块质量的损失，大多数情况下，纯水泥试块的质量损失率要大于掺粉煤灰试块，说明粉煤灰的掺入提高了混凝土的密实度，较好

地阻止了水化产物与模拟酸雨溶液的反应；同时在试验配合比范围内，随着粉煤灰掺量增加，混凝土质量损失率大体上降；复合掺入粉煤灰与矿粉时，其180次质量损失率要小于纯水泥和单掺粉煤灰的混凝土试块。

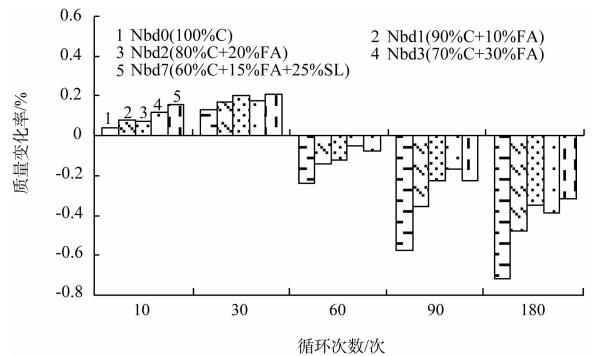


图1 粉煤灰组浸泡循环后试块的质量变化

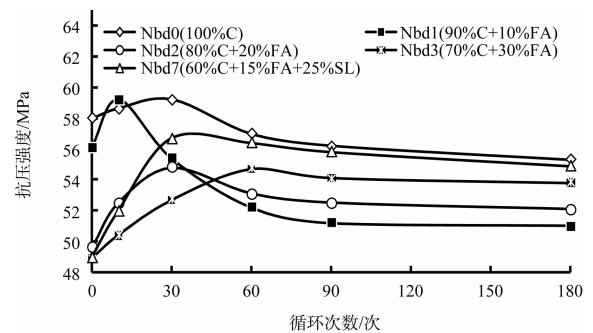


图2 粉煤灰组浸泡循环后试块的强度变化

另外，混凝土试块的质量随着浸泡次数的增加并没有明显的质量加剧损失的现象出现，且试块表面出现了“白霜”，这可能是由于除 H^+ 与水泥中的水化产物（氢氧化钙、水化硅酸钙等）发生反应，生产可溶性的盐，造成质量损失外，模拟酸雨溶液中的 SO_4^{2-} 同样与水化硅酸钙、水化铝酸钙以及氢氧化钙等发生反应生成钙矾石和石膏，沉积在试块表面，阻止了溶液中的 H^+ 与氢氧化钙接触，减缓了质量损失。

从图2可看出，5个不同配合比的抗压强度先增长，达到峰值后，呈逐渐降低的趋势。纯水泥和单掺10%组别（Nbd0）经过180次循环后抗压强度损失较大、低于初始强度，其他掺入适量粉煤灰组别（20%、30%）的180次循环后的强度可高于初始强度。

从图 3 可看出, 与单掺粉煤灰配合比类似, 掺矿粉同样不能阻止模拟酸雨溶液对混凝土的侵蚀, 其质量仍会损失。与单掺粉煤灰规律相似, 多次循环浸泡后, 纯水泥试块的质量损失率要大于掺矿粉试块, 说明矿粉的掺入同样也提高了混凝土的密实度, 阻止模拟酸雨溶液渗透。同时试件质量损失并不随着浸泡次数的增多而加剧减少, 周期浸泡后的试块表面同样也有类似“白霜”的物质生成。综合比较可知, 掺矿粉 30%、40% 以及复合掺 25% 矿粉 + 15% 粉煤灰的配合比要优于纯水泥和矿粉掺量为 20% 的配合比。

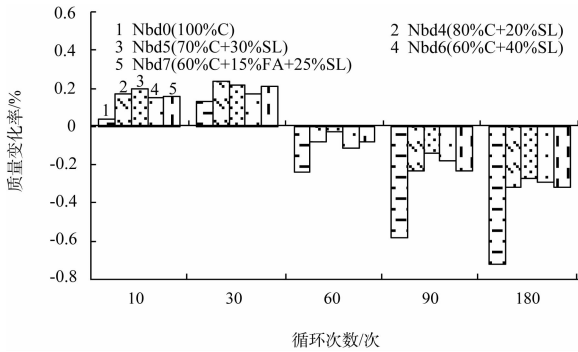


图 3 矿粉组浸泡后试块的质量变化

从图 4 可以看出, 5 个不同配合比的试块强度先增长, 达到峰值后, 呈逐渐降低的趋势。纯水泥试块 (Nbd0) 经过 30 次干湿循环后强度达峰值, 然后逐渐降低, 180 次循环后其强度要低于初始强度。掺入矿粉后试块的强度发展也有类似规律, 但其 180 次循环后的强度仍高于初始强度。与图 2 比较, 在相同胶凝材料用量和水胶比条件下, 单掺矿粉比单掺粉煤灰的强度要高。

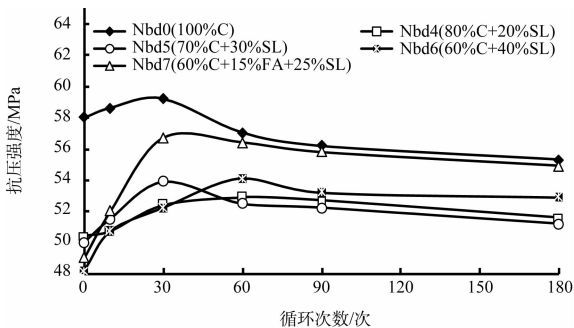


图 4 矿粉组浸泡后试块的强度变化

3.2 养护龄期的影响

研究选取 Nbd7 (60% C + 15% FA + 25% SL) 的配合比, 混凝土成型后, 标准养护 7、14、28 d 后进行 30、60、180 次干湿浸泡循环, 其试验结果如表 6 所示。

表 6 不同养护龄期对混凝土质量和强度的影响

循环次数	质量变化率/%			抗压强度变化率/%		
	标准养护 7 d	标准养护 14 d	标准养护 28 d	标准养护 7 d	标准养护 14 d	标准养护 28 d
30	0.13	0.07	0.21	5.8	3.8	1.2
60	-0.62	-0.49	-0.08	8.3	5.4	1.9
180	-1.02	-0.63	-0.32	15.2	12.8	5.7

从表 6 可知, 在循环 30 次内 3 组试块质量均增加, 随着循环次数的增加逐步发生质量损失, 其质量损失幅度呈如下规律: 养护 7 d > 养护 14 d > 养护 28 d。其原因为: 胶凝材料体系中掺有大量矿物掺合料 (约占胶材总质量的 40%), 在早期 (7、14 d) 水化仍在大量进行, 所以早期质量略有增加, 而到了后期 (28 d), 胶材水化相对完全, 有大量水化产物产生、结构相对密实, 模拟酸雨溶液不易进入内部, 酸雨溶液中的 H⁺ 会与混凝土表面的水化产物发生反应, 造成质量的损失。

从表 6 可以看出, 在模拟酸雨溶液的循环下不同养护龄期下的混凝土抗压强度均有所损失, 抗压强度变化率成如下规律: 养护 7 d > 养护 14 d > 养护 28 d, 标准养护时间越短其抗压强度损失越大, 其原因为: 养护时间越长混凝土结构越密实, 酸雨溶液越不易进入试块内部造成强度损失。随着循环次数的增多强度损失率逐步增大, 标准养护 28 d 在 60 次循环内强度损失较小。在实际施工中, 可适当延长酸雨区新建混凝土结构的拆模时间, 同时应及时覆盖薄膜包裹养护, 避免早期受到酸雨侵蚀。

3.3 硅烷和涂层效果对比

研究选取 Nbd7 (60% C + 15% FA + 25% SL) 的配合比, 混凝土成型后, 标准养护 28 d 后, 在试块 6 个面分别涂刷硅烷和涂层, 采用质量损失率、抗压强度和中性化深度 3 个指标评价涂层对酸雨区混凝土性能的影响 (表 7)。

表 7 涂层和硅烷对混凝土质量、强度和中性化深度的影响

循环次数	质量变化率/%			抗压强度/MPa			中性化深度/mm		
	参考样	硅烷	涂层	参考样	硅烷	涂层	参考样	硅烷	涂层
30	0.21	0.28	0.32	56.7	59.8	62.0	2.2	0	0
60	-0.08	-0.09	-0.05	56.4	61.9	64.6	3.1	2.3	0
180	-0.32	-0.13	-0.08	54.9	55.2	63.3	5.1	4.0	0

从表 7 可知，随着浸泡次数的增加，混凝土质量的损失率呈增大趋势；参照组和硅烷组随着浸泡次数的增多混凝土强度有较大幅度的衰减，涂层组未发生明显的强度衰减；混凝土试块表面不防护以及采用硅烷对混凝土试块进行表面涂刷后，混凝土的中性化深度随着浸泡时间的增加呈增长趋势，涂刷涂层后，混凝土的中性化深度为 0。其原因为：硅烷主要起到防水、憎水的作用，但不能完全堵塞混凝土中的毛细孔，而涂层有很好的密封效果，可以有效阻止酸雨溶液与混凝土水化产物的反应。

4 结论

1) 单掺粉煤灰、矿粉或复合掺入粉煤灰和矿粉后，混凝土的质量损失比纯水泥配制混凝土有所降低；混凝土的质量损失率随着循环次数的增多而增大。

2) 掺入粉煤灰和矿粉的混凝土与同循环周期的纯水泥混凝土相比抗压强度损失得到抑制，经过 180 次模拟酸雨溶液浸泡循环后抗压强度仍

高于 28 d 初始强度；同时，复掺粉煤灰和矿粉效果最佳，用适当比例的掺合料可减小抗压强度损失。

3) 延长标准养护时间，能减少混凝土试件质量和抗压强度损失，在施工过程中应加强早期养护。

4) 试件表面涂覆硅烷或涂层后均能抑制混凝土试件质量和抗压强度损失、中性化程度，涂覆涂层效果更优。

参考文献：

[1] 李鸿芳, 童怀峰. 碳纤维石粉混凝土力学性能及耐酸雨腐蚀性研究[J]. 施工技术, 2011, 40(4): 55-57.
 [2] 石立安, 麻海燕, 柯凯. 混凝土的抗酸雨腐蚀性及其机理研究[J]. 南京理工大学学报, 2012, 36(4): 717-723.
 [3] 李志武, 李彪, 李世秋. 桥梁混凝土耐酸雨侵蚀力学性能试验研究[J]. 混凝土, 2009(7): 52-54.
 [4] 成丕富, 刘海涛, 李方方, 等. 水灰比和孔隙率对砂浆抗酸雨腐蚀性能的影响[J]. 混凝土, 2008(11): 19-21.

(本文编辑 郭雪珍)

(上接第 57 页)

4 结语

武船双柳基地滑道工程水下混凝土，主要是填充水下井字梁与桩帽搁置面之间的间隙，因此除要求混凝土具有水下不离析的特性外，还应具有较好的自流密实性及强度。试验表明，其关键是选用的絮凝剂要与减水剂相适应，同时，应严格控制好骨料的级配及最大粒径，适当延长混凝土拌合时间也是确保混凝土具有较好流动性的重

要措施。

参考文献：

[1] JTS 202—2011 水运工程混凝土施工规范[S].
 [2] JTJ 270—1998 水运工程混凝土试验规程[S].
 [3] JTS 257—2008 水运工程质量检验标准[S].

(本文编辑 郭雪珍)