

混凝土拌合物中氯离子的电化学提取方法及效果

THE EFFECTIVENESS OF CHLORIDE ION EXTRACTION FROM CONCRETE MIXTURES BY THE ELECTROCHEMICAL METHOD

徐剑^{1,3}, 毛江鸿², 张程², 方坤², 朱宝莹², 何建明⁴

(1. 浙江大学建筑工程学院, 杭州 310058; 2. 四川大学建筑与环境学院, 成都 610065;

3. 浙大宁波理工学院土木建筑工程学院, 浙江 宁波 315100; 4. 浙江广天构件股份有限公司, 浙江 宁波 315000)

XU Jian^{1,3}, MAO Jianghong², ZHANG Cheng², FANG Kun², ZHU Baoying², HE Jianming⁴

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. College of Architecture & Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 3. Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Zhejiang Ningbo 315100, China; 4. Zhejiang Guangtian Component Co., Ltd., Zhejiang Ningbo 315000, China)

【摘要】控制混凝土中氯离子含量是保障工程结构耐久性的关键措施。文中综述了国内混凝土拌合物中氯离子检测方法及其特点,开展了混凝土拌合物氯离子电化学提取方法试验研究并与国标方法进行对比。结果表明电场作用相比煮沸方法平均氯离子溶出量高出16.8%;电场作用打破了混凝土拌合物化学反应的物质组成,提高了悬浊液过滤速度,相比现行标准可节约30min以上的检测时长,从而对混凝土质量起有效预警作用,有利于海砂的规范使用。

【关键词】海砂;氯离子;电场作用;快速检测

【中图分类号】TU441

【文献标志码】B

【文章编号】1001-6864(2022)03-0149-05

Abstract: Controlling chloride ion content in the concrete is a key measure to guarantee the durability of engineering structures. In this paper, the detection methods and characteristics of chloride ion in concrete mixture in China are reviewed. The electrochemical extraction methods of chloride ion in concrete mixture is studied and compared with the national standard method. The results show that the average amount of chloride ions dissolved by electric field is 16.8% higher than that by boiling method. The effect of electric field breaks the material composition of chemical reaction of concrete mixture and improves the filtration speed of suspension. Compared with the standard method, the detection time can be saved more than 30 minutes, thus playing an effective warning role in concrete quality, which is conducive to the standardized use of sea sand.

Key words: marine sand; chloride ion; electric field; rapid detection

0 引言

氯离子浓度超于阈值引起的钢筋锈蚀是混凝土结构耐久性劣化最主要的因素之一^[1],混凝土结构内部氯离子含量超标的主要原因可分为以下三类:原材料质量问题、养护期用水污染和服役期外部侵蚀^[2-4],其中原材料质量不合格和量大面广的问题。特别是我国沿海地区,河砂资源日益稀缺导致大量的海砂代替河砂用于工程建设,已有较多“海砂屋”现象报道^[5]。根据调查数据显示,我国沿海某城市仅2003年一年用砂量就高达1000万t,其中海砂的用量约占80%,而未经淡化的海砂占520万t^[6]。

从原材料角度分析,海砂混凝土内部的氯离子来源于施工用水、海砂及水泥基复合材料^[7-9],其中海砂携带的氯离子含量最高。现行标准中拌合物中氯离子浓度检测流程包括悬浊液过滤、电极活化及化学滴定等

工序,检测时间远超混凝土从制备、运输至浇筑成型所需时间,较难实现拌合物氯离子的快速检测与即时管控,因此研发拌合物中氯离子快速检测方法非常必要。

混凝土结构电化学除氯方法已在混凝土结构耐久性修复中广泛应用,该方法通过电场作用将氯离子从钢筋周围迁移至混凝土外侧^[10],上述方法证实电场作用可使氯离子从水化产物中脱附。文中基于此提出了混凝土拌合物氯离子快速检测的电化学方法,并开展了不同电化学参数的试验研究,结果表明电场作用显著提高了氯离子检测量,对混凝土质量控制能起到有效的预警作用。

1 现有混凝土拌合物氯离子检测方法

我国混凝土拌合物现有检测方法可分为快速检测方法和一般检测方法^[11,12],现有规范方法的样品处理、测试方法及其特点,如表1所示。

表1 混凝土拌合物氯离子含量测试方法对比

规范编号	样品处理	测试方法	检测速度	检出量
JG J/T 322-2013 附录A	500g 砂浆和500g 蒸馏水充分摇匀后取滤液测试	直接电位	取决于悬浊液过滤速度	较直接测试砂浆的检出量高
JG J/T 322-2013 附录B	500g 砂浆和500g 蒸馏水充分摇匀、煮沸5min后取滤液测试	化学滴定	取决于煮沸和冷却时间	检出量较高
JT S/T 236-2019	600g 砂浆直接测试	直接电位	测试速度快	直接测试砂浆溶出量低

快速检测方法(RCT)采用直接电位法,离子选择性电极电位与氯离子浓度在特定条件下存在线性关系,该现象称为能斯特响应,符合关系式:

$$E=E_0-0.059\lg C \quad (1)$$

式中, C 为离子浓度,试验中通过测定电势值即可反算出氯离子浓度 C 。该方法由于假定温度不变以及液接电位的影响,测试精确度受到一定影响^[13]。

一般检测方法为化学滴定法, AgCl 溶解度小于 Ag_2CrO_4 且 AgCl 、 Ag_2CrO_4 分别为白色及红色沉淀,易于

分辨,以 K_2CrO_4 作为指示剂,使用 AgNO_2 对滤液进行滴定,待 Cl^- 反应完全后,以桃红色沉淀 Ag_2CrO_4 产生作为滴定的终点。

由上述分析可知,JTS/T 236-2019采取的方法可实现快速测试,但直接测试砂浆存在氯离子溶出量偏低的问题,同时,直接电位法受温度及干扰离子影响测试精度不稳定;JGJ/T 322-2013附录A及B的方法准确度较高,但由于水泥及其水化产物的胶凝作用,附录A方法悬浊液至清液的过滤时间较长,附录B的煮沸和冷却环节需要更长时间。

2 混凝土拌合物氯离子电化学提取方法

2.1 基本原理

混凝土拌合物中氯离子电化学提取方法的基本原理如图1所示。

由图可知,混凝土拌合物中氯离子有自由移动、物理吸附及化学结合等3种存在形式^[14]。有研究表明^[15]水泥水化龄期为28d时,氯离子主要以物理吸附的形式存在,只有少数 Cl^- 会和 C_3A 、 C_4AF 发生化学反应生成Friedel's盐^[16]。因此,对于龄期不到2h的新拌混凝土来说,自由氯离子及物理吸附是拌合物中氯离子的主要存在形式。

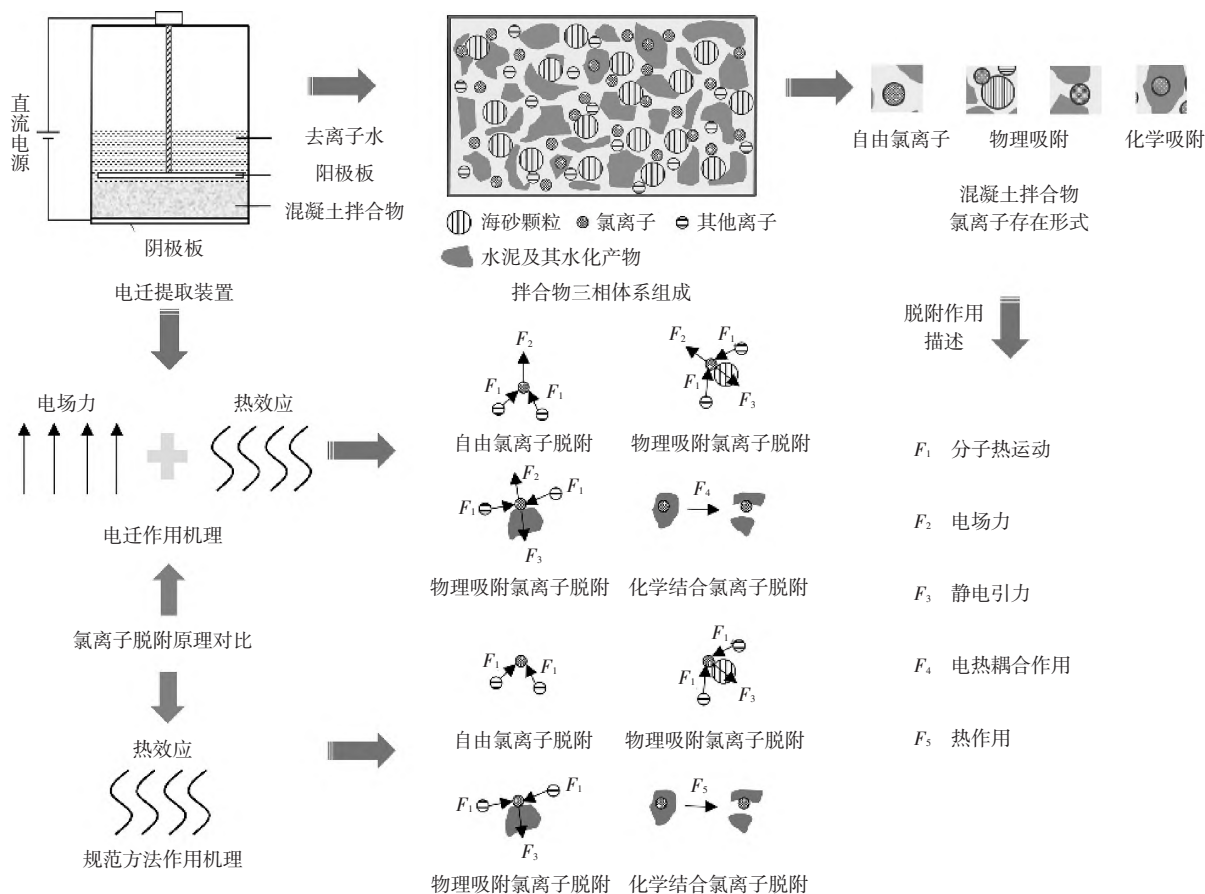


图1 电场作用下混凝土拌合物氯离子脱附机理

国标方法的原理:先采用摇匀操作增加拌合物与水的接触面积以促使氯离子溶出,然后对悬浊液加热煮沸,通过增强溶液中分子的热运动实现较强约束氯离子的脱附释放。文中提出的电化学提取方法是以电场力为主导,利用拌合物电阻小、离子迁移效率高的特点,通过强电场解除拌合物对氯离子的各种约束作用同时结合电流的焦耳热效应,从而使氯离子充分溶出以达到快速精确检测的目标。

2.2 试验材料

水泥为浙江建德三狮松涛水泥公司生产的32.5号普通硅酸盐水泥,氯离子含量为0.0309%。河砂为赣江沙子,其氯离子含量经国标法测试忽略不计。海砂分别采购自舟山及宁波某海砂厂,其中舟山海砂(DZS)为淡化海砂,宁波海砂分为淡化海砂(DNS)和未淡化海砂(ONS),经国标法测试氯离子浓度为0.0210%、0.0107%及0.0441%(占海砂质量比)。试验用水为去离子水。

2.3 试验分组及测试方法

试验分组如表2所示。E0组用于与不同方法进行对比,不做处理;E1组是探究不同因素下电化学提取方法的规律;E2组是对不同混凝土拌合物测试方法进行对比。

表2 试验分组设计

试验分组	砂浆/g	去离子水/g	处理方式	电压/V	时间/T/min	海砂类型
E0	250	500	静置	—	5	RS
	250	500		—	5	DNS
	250	500		—	5	DZS
	250	500		—	5	ONS
E1	250	500	通电	50	1	ONS
	250	500		50	3	ONS
	250	500		50	5	ONS
	375	500		50	5	ONS
	500	500		50	5	ONS
	250	500		60	5	ONS
	250	500		70	5	ONS
	250	500		50	5	DNS
	250	500		50	5	DZS
	250	500		50	5	RS
E2	500	500	静置	—	5	ONS
	500	500	通电	80	5	ONS
	500	500	摇动	—	5	ONS
	500	500	煮沸	—	5	ONS

试验每组均测试10个样品,取平均值为代表值进行分析。E2组中的摇动、煮沸处理方法参考JGJ/T 322-2013条文进行试验。氯离子浓度测试采用化学滴定法进行测试,在试验结果分析中,氯离子浓度值均通过配合比换算成占水泥质量的百分比。除了对

比氯离子浓度外,E2组试验全过程记录各个处理环节所需要的时间。

2.4 混凝土配合比设计

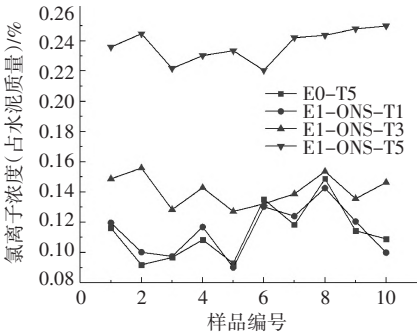
混凝土配合比如表3所示。E0组及E1组采用序号I、II的混凝土配合比,E2组采用序号III的混凝土配合比。序号I、II混凝土搅拌过程参考国标GB 50164-2011^[17]。待搅拌5min后进行测试。序号III混凝土在某商品混凝土搅拌站进行实测。

表3		混凝土配合比设计					kg/m ³
序号	水	水泥	矿粉	粉煤灰	河砂	海砂	减水剂
I	78.4	147.3	0	0	274.3	0	0
II	78.4	147.3	0	0	0	274.3	0
III	153	235	65	60	380	380	6.2

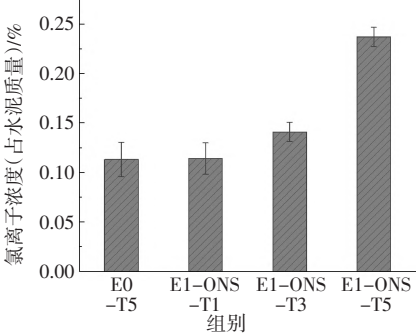
2.5 试验结果

2.5.1 通电时间对氯离子溶出量影响

通电时间组的试验结果如图2所示。图2(a)反应了10个样品的测试数据,可以看出通电组的数据相对来说更加稳定。再看图2(b),对比控制组和通电组的数据,可知电场有利于促使氯离子的溶出。且随着通电时间的延长,混凝土拌合物中溶出的氯离子含量在逐渐增加,最多相比于国标法测试的海砂氯离子浓度多出了0.124%。



(a) 通电时间试验组样品数据



(b) 通电时间试验组对比

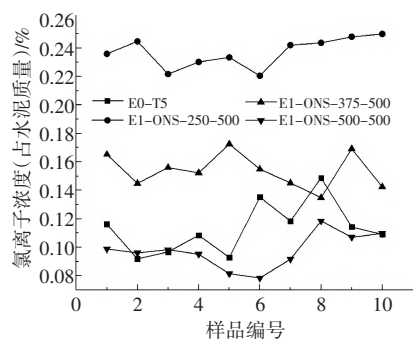
图2 电化学提取方法探究-通电时间

此外,可以发现通电组每隔2min氯离子含量的增长率为23.5%及68.1%。该现象说明当通电时间较短时,混凝土拌合物中的氯离子部分实现了脱附,但是尚未移动到溶液中,进一步随着通电时间的延长,拌

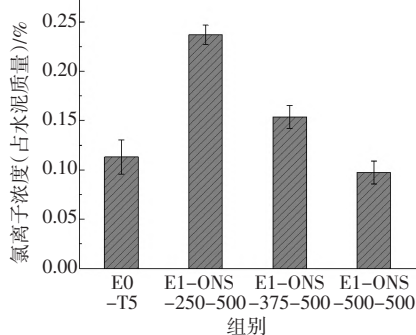
合物中脱附的氯离子会移动至溶液中,从而使氯离子的检测含量大大提高。

2.5.2 砂水比对氯离子溶出量的影响

砂水比试验组的数据如图3所示。从图3中可知,随着拌合物用量的增加,通电组氯离子的溶出量也在下降,甚至500g海砂加500g水的氯离子溶出量要比控制组更低。上述现象的原因有以下两点:①拌合物质量的增加提高了拌合物的电阻,在电压为50V的情况下,电场力尚未能实现氯离子的脱附;②在拌合物中加入去离子水有利于促进氯离子的溶出,但随着拌合物用量的增加,这种作用被削弱,且水泥及水化产物对氯离子存在吸附作用,这种约束力随着水泥及水化产物含量的增加也会相应增强。



(a) 砂水比试验组样品数据



(b) 砂水比试验组对比

图3 电化学提取方法的砂水比

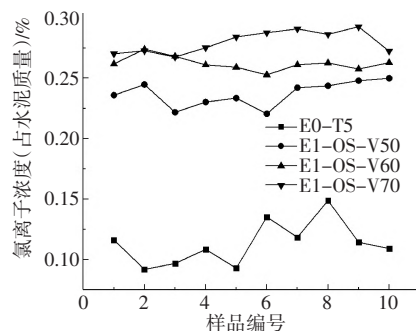
2.5.3 通电电压对氯离子溶出量的影响

通电组试验数据如图4所示。由图4可知,电压每提高10V,氯离子的溶出量相应增加率为10.5%及6.8%,可见氯离子溶出量逐渐趋于稳定。结合表4的数据以氯离子浓度增加率为切入点进行分析,可以认为拌合物中氯离子的约束情况可以分为无约束、弱约束和强约束3种类型。其中初始氯离子可以认为是无约束类型氯离子,而增长率为23.5%及68.1%的部分认为是弱约束氯离子,剩余增加率为10.5%及6.8%的部分为强约束氯离子。

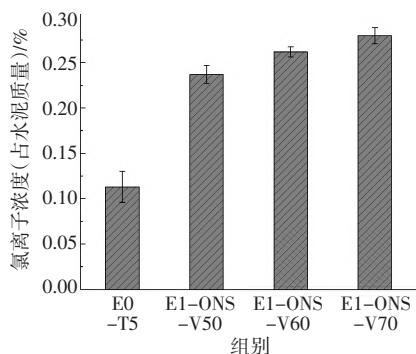
2.5.4 海砂类型对氯离子溶出量的影响

不同海砂类型数据如图5所示。由图5可知,电迁方法对于内掺不同海砂浓度的混凝土拌合物均能

有效地提高氯离子浓度,增加率分别为109.4%、18.0%及24.3%。对于内掺河砂的混凝土拌合物,氯离子增加率为27.8%。另外一方面,从标准差的结果来看,通电数据相比于控制组更加稳定。

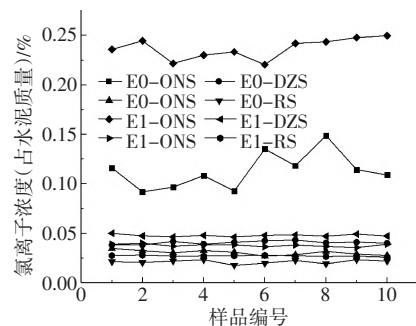


(a) 通电电压试验组样品数据

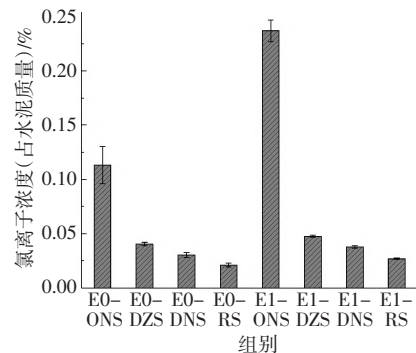


(b) 通电电压试验组对比

图4 电化学提取方法探究-通电电压



(a) 海砂类型试验组样品数据



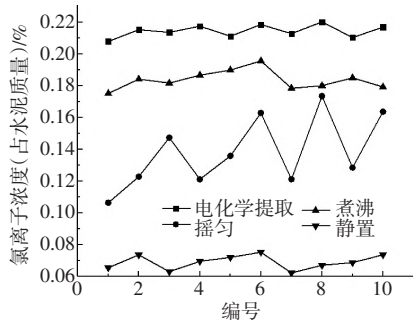
(b) 海砂类型试验组对比

图5 电化学提取方法探究-海砂类型

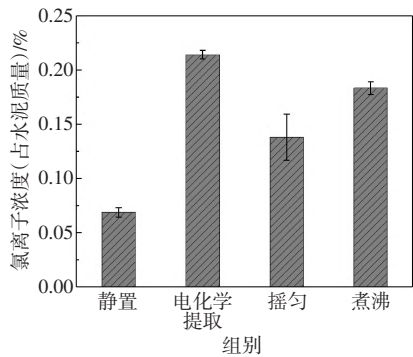
2.5.5 不同测试方法对比分析

从氯离子浓度含量、精度及检测流程时间3个方面对国标法和电化学提取方法进行对比。图4给出了不同测试方法的氯离子浓度和精度结果。由图可知,电化学提取、摇匀及煮沸均能提高氯离子的溶出量。溶出量为电化学提取>煮沸>摇匀。摇匀所测试的数据波动性较大,该现象的原因是国标给出的摇匀操作是一种定性的方法,摇动的剧烈程度以及水泥水化反应的程度都会明显影响氯离子的溶出。

此外,电化学提取方法所测得的氯离子浓度比煮沸方法高出16.8%。原因是煮沸过程中会对拌合物有加热的作



(a) E2 试验组样品数据



(b) E2 试验组对比

图6 不同测试方法氯离子浓度及精度对比

再对不同测试方法的检测流程进行对比。根据GB 50164-2011《凝土质量控制标准》混可知,混凝土的运输时间不宜超过90min,考虑实际运输距离,设定检测时间限制为90min以内,越快越好。另外查阅混凝土中氯离子含量检测技术规程JGJ/T 322-2013可知,拌合物样品取第二辆搅拌车下料量 $\frac{1}{3} \sim \frac{2}{3}$ 的混凝土进行测试。由此可以设定目标:在第一辆混凝土搅拌车到达工地浇筑前,需要完成拌合物的氯离子含量测试。

列表4进行分析。3种不同检测方法的主要区别

是拌合物处理方法和过滤时间。首先对摇匀方法进行分析,实际测试过程中发现经过摇匀的拌合物悬浊液过滤非常缓慢,且摇动越剧烈,过滤速度越慢,总计过滤时间为51~81min。另外过滤出来的滤液也较为浑浊,该现象产生的原因可能是由于胶凝材料水化形成的悬浮颗粒对滤纸产生了堵塞。

表4 拌合物检测流程分析 min

拌合物 取样	拌合物 筛分	拌合物 处理方式		过滤 时间	检测 时间	测试 总时间	限制 时间
		操作 方式	时间				
3	3	通电	5	5	10	26	90
3	3	摇匀	5	30~60	10	51~81	90
3	3	煮沸	43~73	5	10	64~94	90

再对煮沸方法进行分析,实测拌合物悬浊液电凝炉加热到100℃需要8min,待煮沸5min后自然冷却需要30~60min,测试总时间为64~94min,有超过限制时间的风险。相比于上述两种方法,通电方法所需的时间较短,节约时间为30min以上,可以起到对混凝土结构安全的预警作用。另外,试验现象表明,经过通电处理的拌合物悬浊液过滤速度明显提高,且滤液较为清澈,说明电场具有解除水泥水化产物的胶凝作用。

3 结语

文中通过总结了国内现有拌合物氯离子检测方法,提出了一种混凝土拌合物氯离子电化学提取方法,并经过试验分析了电化学提取方法的规律,对比不同测试方法的提取效果、精度及测试时间。结果表明混凝土拌合物电迁方法相比于规范方法具有更好的提取效果,平均氯离子溶出量高出16.8%。同时,检测流程所用时间相比于现有方法可以节约30min以上。文中研究结果可对混凝土质量起有效预警作用,有利于海砂的规范使用。

参考文献

[1] 金伟良,赵羽习. 混凝土结构耐久性[M]. 北京:科学出版社, 2014.

[2] Xiao J, Qiang C, Nanni A, et al. Use of sea-sand and seawater in concrete construction: Current status and future opportunities [J]. Construction and building materials, 2017, 155: 1101.

[3] Kwon S J, Na U J, Park S S, et al. Service life prediction of concrete wharves with early-aged crack: Probabilistic approach for chloride diffusion[J]. Structural safety, 2009, 31(1): 75-83.

[4] Djerbi A, Bonnet S, Khelidj A, et al. Influence of traversing crack on chloride diffusion into concrete [J]. Cement and concrete research, 2008, 38(6): 877-883.

(下转第158页)

中排水板断口形态可判断掘进过程中排水板是否得到有效切断。施工过程中排水板渣样排出顺利,渣样中排水板最长达55cm,排水板渣样示意如图7所示。

6 结语

文中介绍了盾构隧道下穿高速公路排水板施工中的一种关键技术方法,主要包括:

(1) 基于工程的重点与难点综合分析,对传统盾构刀盘进行改造,增设高利刃撕裂刀和可伸缩超挖刀,防止施工前期焊接加高利刃切割性能降低,同时大大降低对开挖面周围地层的扰动。

(2) 在土仓进口设有2个可开闭闸门,当螺旋机叶片处于回缩状态时,关闭土仓中2个可开闭闸门,确保土仓中土压平衡,配备具有伸缩功能的轴式螺旋输送机配合撕裂刀工作,同时开设维修门,以便清理螺旋机内异物。

(3) 根据类似工程的刀盘扭矩可知,盾构机扭矩有很大的富余,不会造成刀盘卡死现象,特别配置了低速掘进液压泵,满足盾构机稳定低速掘进的要求。

(4) 对土压力、推进速度、刀盘扭矩等关键施工参数进行针对性调整,以满足盾构机低速稳定的掘进要求,同时加强监控量测及渣样观察,地面监测每日4次,每2h一次地表巡视,分析排水板断口形式,判断盾构机是否为有效切割。

此外,还应在施工前期做好施工调查、制定好施工方案和应急预案。在掘进过程中严格监测管控,保证盾构隧道下穿排水板的顺利施工。工程是国内首次在

复杂工况下盾构全断面穿越高速公路路基排水板的成功案例,为今后类似的穿越工程提供宝贵经验。

参考文献

- [1] 顾岷.我国城市轨道交通发展现状与展望[J].城市轨道交通,2011(10):53-56.
- [2] 李国栋.地铁盾构施工及相关配套技术发展现状及趋势分析[J].工程技术研究,2020,5(19):70-72.
- [3] 张志良,王学龙.生物法在盾构机穿越塑料排水板区段中的应用[J].广州建筑,2015,43(4):39-42.
- [4] 李应蛟.盾构机穿越塑料排水板软土路基段施工技术探究[J].铁道建筑技术,2015(5):57-83.
- [5] 李凤远,杨延栋,许华国.固结黏土地层盾构直接破除排水板关键技术研究[J].隧道建设(中英文),2019,39(6):913-918.
- [6] 许华国,陈馈.土压平衡盾构机切割塑料排水板试验研究[J].辽宁工程技术大学学报(自然科学版),2019,38(5):416-423.
- [7] 张弛,徐天明,庄欠伟.珠海横琴三通道盾构切削塑料排水板试验[J].地下工程与隧道,2016(3):26-29.
- [8] 张鼎,王延鹤.注水辅助插打排水板在深层淤泥区的施工工艺[J].中国水运(下半月),2018(6):253-254.

[收稿日期] 2022-01-18

[作者简介] 陈慧超(1978-),男,河南许昌人,高级工程师,现从事隧道及地下工程施工技术与管理。

[通讯作者] 董毓庆(1993-),男,江苏连云港人,研究生,工程师,现从事轨道交通施工及运营对周边环境影响研究。

(上接第153页)

- [5] 洪乃丰.海砂腐蚀与“海砂屋”危害[J].工业建筑,2004(11):65-67.
- [6] 郑荣跃,袁丽莉,贺智敏.宁波地区的海砂问题及其对策[J].混凝土,2004(10):22-24.
- [7] 中国建筑材料科学研究总院.通用硅酸盐水泥:GB 175-2020[S].北京:中国标准出版社,2020.
- [8] 中国建筑材料科学研究总院.混凝土外加剂:GB 8076-2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [9] 中国建筑科学研究院.矿物掺合料应用技术规范:GB/T 51003-2014[S].北京:中国建筑工业出版社,2014.
- [10] Marcotte T D, Hansson C M, Hope B B. The effect of the electrochemical chloride extraction treatment on steel-reinforced mortar. Part I: Electrochemical measurements [J]. Cement & concrete research, 1999, 29(10):1555-1560.
- [11] 中国建筑科学研究院.混凝土中氯离子含量检测技术规程:JGJ/T 322-2013[S].北京:中国建筑工业出版社,2013.
- [12] 中交天津港湾工程研究院有限公司.水运工程混凝土试验检测技术规范:JTS/T 236-2019[S].北京:人民交通出版社,2019.
- [13] 阿伦.J.巴德,拉里.R.福克纳.电化学方法原理和应用[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [14] 张邦庆,储洪强,蒋林华,等.电化学脱盐对结合氯离子稳定性的若干影响因素研究[J].材料导报,2015,29(20):70-75.
- [15] 耿健,丁庆军,孙家瑛,等.3种不同类型水泥固化氯离子的特点[J].水泥,2009(6):20-23.
- [16] Zibara H. Binding of external chloride by cement pastes[D]. Toronto: University of Toronto, 2001.
- [17] 中国建筑科学研究院.混凝土质量控制标准:GB 50164-2011[S].北京:中国建筑工业出版社,2011.
- [18] 谢友均,陈书苹,龙广成.改善水泥浆体结合氯离子性能试验研究[J].铁道科学与工程学报,2007(2):1-5.

[收稿日期] 2021-10-13

[作者简介] 徐剑(1994-),男,浙江台州人,硕士,研究方向:混凝土耐久性。