

文章编号:1673-0062(2014)04-0102-05

湖南省中部地区酸雨对混凝土耐久性的影响

唐小林,王劲松*,薛文韬,商旭升,张金勇

(南华大学 城市建设学院,湖南 衡阳 421001)

摘要:近年来我国大气污染造成的酸雨危害日益严重,对环境造成了不可忽视的影响.本项目分析湖南省中部地区酸雨酸度、成分、降雨量的变化趋势,基于酸雨对混凝土的腐蚀机理,通过模拟酸雨腐蚀的实验方法,研究酸雨对湖南省中部地区混凝土耐久性的危害程度并提出有效的防护措施.试验研究表明:酸雨对混凝土的影响是不容忽视的.混凝土在酸雨的影响下主要发生一般的酸类腐蚀、硫酸盐腐蚀、软水腐蚀和混凝土的碳化作用等,使得混凝土表面生成薄膜,出现损伤,力学性能劣化和中性化,很大程度上影响了混凝土的耐久性.经过试验得出混凝土的抗压性能明显降低.为了减轻和避免工程实际中由于酸雨的危害产生的不良影响,防治混凝土受酸雨侵蚀显得尤为重要.

关键词:酸雨;混凝土;强度;耐久性;腐蚀机理;防护措施

中图分类号:X517 **文献标识码:**B

Effects of Acid Rain in the Central Area of Hunan Province on the Durability of Concrete

TANG Xiao-lin, WANG Jing-son*, XUE Wen-tao, SHANG Xu-sheng, ZHANG Jin-yong

(School of Urban Construction, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: In recent years, acid rain caused by air pollution in China is worsening, and the impact caused by it can not be ignored for our living environment. The project based on the concrete corrosion mechanism studies the degree of acid rain harm to concrete durability in central region of Hunan Province and presents effective protective measures by analyzing trends of acidity, composition, rainfall and simulating the acid rain corrosion of concrete. The studies show that the impact of acid rain on the concrete can not be ignored. Concrete acid corrosion occurs mainly in general under the influence of acid rain, sulfate attack, carbonation of soft water corrosion and concrete, etc., so that the film is formed on the surface

收稿日期:2014-05-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21177053);2012年度南华大学大学生研究性学习与创新性实验计划基金资助项目(4);南华大学“十二五”科技创新团队基金资助项目(NHCXTD07)

作者简介:唐小林(1968-),男,湖南衡阳人,南华大学城市建设学院讲师,博士研究生.主要研究方向:碳纤维应用.

* 通讯作者.

of concrete, damage occurs, the deterioration of mechanical properties and neutral, largely influences durability of concrete and makes the concrete compressive reduce significantly. In order to reduce and avoid adverse impacts of acid rain, erosion prevention and treatment of concrete are very significant.

key words: acid rain; concrete; intensity; durability; corrosion mechanism; protective measures

0 引言

酸雨主要是由于煤、石油等化石燃料燃烧过程中排放的酸性气体在大气中转化成硫酸和硝酸所致。酸雨给生态环境和建筑物带来了极大的影响。据相关资料显示,30%的国土已经沦为了酸雨区,而南方的城市更是受酸雨影响的重灾区。混凝土作为广泛的建筑材料受到了酸雨的侵蚀,严重的影响了其耐久性。了解混凝土受酸雨危害的主要形式和危害机理以及不同情况下受影响的程度以减轻和避免酸雨造成的危害对于生产、建造等都有很大的指导意义。

小组着眼于实际,通过课题研究、实验验证、归纳总结的试验步骤,旨在为湖南省中部地区酸雨防治工作提供技术参考,从而提出提高混凝土耐久性、降低酸雨影响程度的具体解决方案。为此,在归纳总结酸雨对混凝土的腐蚀机理的基础上,提出了不同 pH 酸雨对不同强度混凝土耐久性的影响。参照地区酸雨的酸度如何进一步防治酸雨对混凝土产生的不良影响。

1 湖南省酸雨现状

湖南地处中国南方中部,以位于洞庭湖以南得名湖南。自古以来便有山川秀丽之名。然而,随着工业化的发展,以及汽车数量的猛增,由此引发的酸性气体大量排放,致使湖南已经成为酸雨污染较严重的地区之一。酸可以消耗铁,可以消耗大理石。因此古代建筑、现代桥梁、飞机都深受酸雨的毒害。铁路工业和飞机工业每年花费许多钱来修补酸雨造成的损失。除了经济上的负担,桥梁等公共设施由于酸雨的侵蚀,也威胁了公众安全。1967年俄亥俄河上的桥倒塌,造成46人死亡,其主要原因就在于酸雨侵蚀。另外,酸雨也造成暴露在外的雕像受到侵蚀,这造成文化资产的破坏,令许多人担忧。同样的,酸雨也会对金属建材产生影

响,使公民健康受到威胁,生态环境日益恶化,现已成为阻碍湖南发展的重要因素之一。现根据湖南省2000年到2009年具有代表性的14大城市的酸雨数据对湖南省酸雨现状进行分析。

从表1^[1]可以看出:长沙、株洲、湘潭、衡阳、益阳、怀化等城市酸雨污染程度尤为严重,虽然这十年来呈先降后增的趋势,但其污染程度依旧很严重。且近年来,邵阳、常德等城市酸雨情况也进一步有所加重;近些年来,各大城市酸雨降雨概率也大幅提高,常年维持在高位水平。长沙、株洲等城市酸雨概率即使在2009年有所降低,却仍有超过80%之多;酸雨pH值近几年来稳定在4.5左右,有的地区酸雨酸性较强。整体来说,酸雨的pH值呈现下降趋势。由此看来,酸雨污染甚为严重。

从表2可看出:2000年到2009年全省每月降雨均很频繁。降水酸雨频率较多在70%~80%之间。这10年间全省每个月都有酸雨出现。大多城市一年中酸雨污染最严重的月份是11月到次年2月之间,此时酸雨概率较高。而在4~5月份,pH值大概呈上升趋势,在6~7月份出现峰值,之后降水频率相应降低,随后又呈下降趋势。

通过以上分析可看出,湖南省全省均处于酸雨污染重灾区,其中长沙、株洲、常德、益阳、吉首、娄底、怀化等城市酸雨污染较为严重,衡阳、邵阳、岳阳、湘潭等城市次之。从数据分析可看出,全省酸雨pH略有下降,但依然十分严重。从酸雨降雨季节分布上看,一年四季均可发生。11月到次年2月pH值相对较低,夏、秋两季平均降雨量较高。从总的来看,上半年酸雨降水pH及酸雨频率呈下降趋逐,下半年则降水酸雨频率又逐渐升高。随着化石能源等的使用量加大,特别是由于人们生活水平的提高,汽车使用量也将大幅增多,空气中酸性气体必将呈现上升态势。因此,湖南省酸雨污染程度也会进一步加大。

表1 2000—2009年14城市降水PH值年均值及酸雨降水概率数据
Table 1 Annual average PH value of acid rain precipitation and probability of precipitation data of 14 cities from 2000 to 2009

城市	2000年		2001年		2002年		2003年		2004年		2005年		2006年		2007年		2008年		2009年	
	pH值	酸雨概率/%																		
长沙市	4.80	48.7	4.32	80.6	4.35	84.6	4.03	84.5	3.97	91.2	4.02	98.0	4.07	94.7	3.99	91.8	4.25	92.5	4.21	86.4
株洲市	4.91	50.3	4.55	73.1	4.47	79.6	4.37	72.0	4.35	72.6	4.20	83.8	4.35	75.8	4.57	76.8	4.56	87.8	4.68	84.3
湘潭市	4.77	62.3	4.56	71.7	4.78	71.1	4.91	54.5	4.61	73.7	4.61	53.9	5.16	38.8	4.92	50.7	4.96	30.5	5.64	15.3
衡阳市	4.78	52.1	4.63	64.7	4.99	56.9	4.68	61.8	4.71	88.1	4.36	71.6	4.65	65.8	5.80	10.0	5.85	25.0	4.85	55.4
邵阳市	5.60	12.1	5.59	15.7	5.14	42.7	4.58	82.5	4.92	48.8	4.63	77.6	4.53	80.6	4.84	50.0	4.86	49.2	4.70	55.9
岳阳市	5.15	42.4	5.10	58.8	4.98	49.6	4.98	62.6	4.83	66.6	5.00	38.3	4.72	66.2	5.30	38.6	5.11	44.8	5.13	40.8
常德市	5.34	25.6	4.95	60.2	4.50	77.7	4.11	92.7	3.87	100	4.49	55.6	4.24	91.5	4.07	95.8	3.99	98.3	4.38	76.0
张家界	—	—	5.07	38.4	5.65	33.3	6.21	7.8	4.80	62.0	5.86	96.3	4.41	82.4	4.68	64.0	4.55	85.2	4.57	76.9
益阳市	4.80	72.9	4.69	89.2	4.68	57.7	4.65	91.8	4.80	92.0	4.64	88.9	4.52	98.7	4.59	85.9	5.28	42.8	5.36	46.4
郴州市	5.82	7.1	5.71	21.9	6.04	11.6	6.25	0.0	7.25	0.0	6.14	1.6	5.31	47.0	5.99	23.4	5.47	48.8	5.51	6.9
永州市	5.21	38.0	6.38	1.3	6.29	0.0	6.19	6.3	5.25	40.9	6.23	10.6	5.36	26.0	5.58	11.3	6.10	2.5	6.11	0.9
怀化市	4.41	83.2	4.53	95.7	4.48	92.6	4.23	96.1	4.35	96.0	4.36	89.8	4.57	87.9	4.83	100	4.26	89.4	4.40	81.2
吉首市	5.22	32.0	4.63	62.6	4.40	91.5	3.96	97.6	4.41	87.6	4.57	77.0	4.86	53.0	5.13	44.2	4.70	80.3	4.32	93.1
娄底市	73.5	—	4.60	78.2	4.87	58.3	4.70	76.6	4.71	73.9	4.66	56.8	4.54	81.4	4.70	56.7	4.65	65.3	4.60	60.0

表2 2000—2009年湖南省降水pH月均值及酸雨降水频率数据
Table 2 pH monthly average of precipitation in Hunan province and the acid rain frequency of precipitation data from 2000 to 2009

月份	2000年		2001年		2002年		2003年		2004年		2005年		2006年		2007年		2008年		2009年	
	pH值	酸雨概率/%																		
1	4.47	79.1	4.50	74.4	4.62	72.3	4.37	90.2	4.08	92.0	4.07	91.8	4.34	75.2	4.25	83.2	4.47	79.1	4.62	59.2
2	4.53	76.1	4.30	77.0	4.36	81.7	4.31	88.1	4.11	77.0	4.08	95.8	4.25	87.8	4.47	81.6	4.53	76.1	4.34	63.5
3	4.47	71.6	4.90	52.5	4.43	79.6	4.23	85.4	4.22	84.7	4.26	80.8	4.41	75.0	4.42	80.0	4.47	74.6	4.60	60.1
4	4.20	73.0	4.67	67.3	4.65	72.1	4.38	75.6	4.63	75.7	4.35	65.4	4.70	78.0	4.66	61.1	4.20	73.0	4.60	66.7
5	4.55	56.2	4.67	72.2	4.63	68.4	4.47	74.3	4.66	77.5	4.47	75.0	4.64	73.5	5.11	34.6	4.55	56.2	4.57	45.5
6	4.44	71.1	4.90	58.0	4.86	58.2	4.69	62.7	4.56	78.8	4.80	52.4	4.77	71.0	4.70	67.1	4.44	71.4	5.05	47.8
7	5.13	44.6	5.42	27.2	4.17	45.8	4.67	46.3	4.61	53.4	5.11	36.2	5.00	55.0	4.99	44.9	5.13	44.6	5.29	36.8
8	5.10	48.1	4.99	47.2	4.85	53.6	4.75	45.8	4.67	64.5	4.57	54.8	4.68	66.3	4.85	45.4	5.10	48.1	5.32	28.6
9	4.89	53.5	5.42	50.0	4.70	58.1	4.39	54.1	4.33	63.4	4.67	46.2	4.49	54.8	4.85	59.8	4.89	53.5	4.90	44.0
10	4.62	65.4	4.65	60.8	4.68	77.2	4.29	65.9	4.14	80.5	4.11	73.5	4.39	65.1	4.66	80.0	4.62	65.4	4.53	62.8
11	5.04	70.8	4.63	76.5	4.32	82.7	4.42	67.1	4.33	82.2	4.30	75.2	4.35	85.7	4.53	50.0	5.04	70.8	4.70	53.6

2 腐蚀机理

酸雨对混凝土腐蚀主要有以下两个方面:第一,钙矾石的生成.酸雨中的酸性介质与混凝土的碱性物质氢氧化钙发生反应生成硫酸钙,硫酸钙与混凝土中原有的水化铝酸钙发生化学反应,生成复杂的高硫水化硫铝酸钙,俗称钙矾石,体积会增大1.5倍以上.硫酸盐浓度高时还会在孔隙中直接结晶成二水石膏,比氢氧化钙的体积增大1.2倍以上.由此引起水泥石内部膨胀,致使水泥结构胀裂,强度下降,从而遭到破坏.第二,使混凝土碳化.空气中的二氧化碳与水泥石质表面及其内部毛细孔道内的水化硅酸钙起反应,导致混凝土酸度降低,从而使混凝土碳化.如果碳化深度超过混凝土的保护层厚度,就会引起钢筋表面的钝化膜被腐蚀破坏,钢筋会在氧和水的作用下被腐蚀,出现体积膨胀,致使混凝土开裂破坏.

3 试验方法

3.1 模拟酸雨腐蚀试验方法

模拟试验采用浸泡法,将养护好的混凝土试块浸泡于设置的不同pH梯度的溶液中.为了保持模拟酸雨pH溶液,周期性替换溶液.一个月后取出试样,风干.测试混凝土试块的抗压强度.

3.2 测定结果

测定结果见图1.

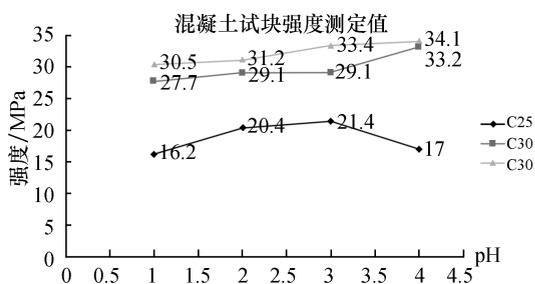


图1 不同pH溶液中浸泡的混凝土标准试块的强度测定值

Fig. 1 Intensity measured values of concrete standard test block soaked in different pH solution

3.3 试验结果分析

1) 抗压强度变化

从模拟试验的结果(图1)可以得出:混凝土的强度变化与模拟酸雨的pH值有关.随着pH值的降低,混凝土强度也呈现明显的降低.我国酸雨

属于硫酸型^[2],硫酸盐与水泥石中的Ca(OH)₂发生置换反应,生成硫酸钙.硫酸钙与水泥石中的水化铝酸钙作用生成高硫型水化硫铝酸钙.高硫型水化硫铝酸钙晶体比原有的水化铝酸钙体积增大1~1.5倍,硫酸盐浓度高时还会在孔隙中直接结晶成二水石膏,比Ca(OH)₂的体积增大1.2倍以上.由此引起水泥石内部膨胀,致使混凝土强度下降,从而遭到破坏.H⁺能造成混凝土的硬化水泥内CaO的流失并导致个矿物组分之间碱平衡的破坏,而该平衡的破坏又促进了水化钙盐的分解.因此可以认为,H⁺能加速混凝土侵蚀并使强度降低.^[3]

2) 对混凝土耐久性的影响

根据Cembureau(欧洲水泥统计与技术协会)的建议,评价侵蚀性水和土壤的化学侵蚀程度,pH值在6.5~5.5为弱侵蚀;pH值在5.5~4.5的为中等侵蚀;pH值在4.5~4.0的为强侵蚀;pH值<4.0的为强侵蚀.^[4]根据降水统计数据,近年来湖南省中部地区的降水对混凝土的侵蚀为中等侵蚀及强侵蚀作用.通过实验及实际调查,酸雨的侵蚀使混凝土表面出现白霜和粗骨料外露,混凝土膨胀开裂.很大程度上影响了混凝土的力学性能.

4 防治措施

1) 提高密实度,改善孔隙结构;提高密实度可减少孔隙,能有效地阻止或减少腐蚀介质的侵入,提高耐腐蚀能力.改善孔隙结构,可提高抗渗性.^[5]

2) 使用耐酸型的建筑外墙涂料,防止腐蚀介质的侵入.将酸雨与混凝土隔绝开,就可有效防止混凝土腐蚀.

3) 使用矿渣水泥.硅酸盐水泥水化时产生大量的Ca(OH)₂,易受各种腐蚀的作用,抵抗腐蚀的能力较差;而掺入活性混合材料的水泥,其熟料比例降低,水化时Ca(OH)₂较少,抵抗各种腐蚀的能力较强.

5 结论

1) 根据降水统计数据,近年来湖南省中部地区的降水对混凝土的侵蚀为中等侵蚀及强侵蚀作用.

2) 酸雨中的H⁺、SO₄²⁻都会加速混凝土的侵蚀,SO₄²⁻的长期侵蚀使混凝土内产生大量体积较

大的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 材料会因体积膨胀而破坏^[6~10].

3) 实验结果表明, 混凝土抗压强度会随着 pH 值的降低而下降, 混凝土的耐久性也会明显降低.

4) 矿渣水泥混凝土耐酸与侵蚀能力优于硅酸盐水泥混凝土, 因此在我国酸雨区宜用矿渣水泥.

参考文献:

[1] 王安群, 邹润莉, 罗文华, 等. 湖南省酸雨污染现状特征分及发展趋势研究[J]. 绿色科技, 2011(5): 1-5.

[2] 罗乃兴, 曾莉萍, 吴有恒, 等. 贵阳市近年酸雨特征分析[J]. 贵州气象, 2013, 37(4): 18-23.

[3] 刘慧玲, 周定, 谢绍东, 等. 我国西南地区酸雨对混凝土性能影响的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 1997, 29(6): 101-104.

[4] 陈剑雄, 吴建成, 陈寒斌. 严重酸雨环境下建筑物的耐久性调查[J]. 混凝土, 2001, 34(11): 44-47.

[5] 柯国军. 土木工程材料[M]. 北京: 北京大学出版社, 2012.

[6] Okochia H, Kamedaa H, Hasegawaa Shin-ichi, et al. Deterioration of concrete structures by acid deposition-an assessment of the role of rainwater on deterioration by laboratory and field exposure experiments using mortar specimens [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(18): 2937-2945.

[7] Kanazu T, Matsumura T, Nishiuchi T, et al. Effect of simulated acid on deterioration of concrete [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2001, 130(1): 1481-1486.

[8] Hiroshi O, Hideki K, Shinzichi H, et al. Deterioration of concrete structures by acid deposition—An assessment of the role of rainwater on deterioration by laboratory and field Exposure experiments using mortar specimens [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(23): 2937-2945.

[9] Kong L H, James G. Concrete deterioration due to acid precipitation [J]. ACI Materials Journal, 1987, 84(2): 110-116.

[10] Xie S D, Qi L, Zhou D. Investigation of the effects of acid rain on the deterioration of Cement concrete using accelerated tests established in laboratory [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(27): 4457-4466.

(上接第 90 页)

[6] 吴红枚, 魏高原. 几种自组装拉胀分子网络的分子模拟[J]. 高分子学报, 2004, 1(2): 201-207.

[7] Theodorou D N, Suter U W. Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses [J]. Macromolecules, 1986, 19(1): 139-154.

[8] 张小兵, 李敏. 基于横向分子间氢键的棒-线型分子自组

装研究进展[J]. 有机化学, 2009, 29(4): 528-535.

[9] 王毓江, 唐黎明. 基于氢键作用结合的超分子聚合物 [J]. 化学进展, 2006, 18(2/3): 308-316.

[10] 殷开梁, 邹定辉, 杨波, 等. Materials Studio 软件涉及力场中氢键的研究 [J]. 计算机与应用化学, 2006, 23(12): 1335-1340.