

混凝土电化学脱盐模拟及其影响因素分析

梁建^{1,2}, 唐亚文³, 张超⁴, 王翠霞⁴, 李瑞忠⁵

(1. 安徽省·水利部淮河水利委员会水利科学研究院, 安徽 合肥 230088; 2. 天津大学 建筑工程学院 滨海土木
工程结构与安全教育国家重点实验室, 天津 300072; 3. 烟台市城市规划编研中心, 山东 烟台 264000; 4. 郑州大学
水利科学与工程学院, 河南 郑州 450001; 5. 山东电力建设第三工程有限公司, 山东 青岛 266100)

摘要: 电学方法可以用来对含有氯离子的混凝土进行脱盐。电流密度的大小和环境温度的高低是影响电学脱盐效率的主要因素, 过大的电流密度会对钢筋混凝土的性能产生一定影响, 而较低的温度会降低脱盐效率。基于氯离子输运方程和温度对氯离子扩散系数的影响, 建立了氯离子输运数值模型, 得到了不同工作电流密度和温度下混凝土的电学脱盐效率。结果表明: 温度对脱盐效果影响显著, 较高温度(303.15 K)时的氯离子渗透系数是较低温度(273.15 K)时的8.8倍; 随着温度的升高, 取得同样脱盐效果所需要的电流越小, 即在较高温度环境下可以使用较低电流达到较高的脱盐效率。

关键词: 混凝土; 电学脱盐; 氯离子渗透系数; 电流; 温度; 电迁移

中图分类号: TV332

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2021)05-0188-06

Numerical modeling of concrete electrochemical chloride extraction and analysis of its influencing factors

LIANG Jian^{1,2}, TANG Yawen³, ZHANG Chao⁴, WANG Cuixia⁴, LI Ruizhong⁵

(1. Anhui & Huaihe River Institute of Hydraulic Research, Hefei 230088, China; 2. Key Laboratory of the Ministry of Education on Binhai Civil Engineering Structure and Security, School of Civil Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 3. Yantai Urban Planning and Compilation Research Center, Yantai 264000, China; 4. School of Water Conservancy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 5. SEPCO III Electric Power Construction Co., Ltd., Qingdao 266100, China)

Abstract: Electrochemical methods can be used to extract chloride from concrete containing chloride ions. Electricity currents and temperature are the main factors influencing the electrochemical chloride extraction process. Excessive currents density has an effect on the performance and integrity of the steel reinforced concrete, while lower temperatures reduce chloride extraction efficiency. The influence of chloride ion transport equation and temperature on chloride ion permeability coefficient is studied in this paper. Then a finite element model of chloride ion transport was established to analyze the electrochemical chloride extraction efficiency of concrete under different currents and temperatures. The results show that the temperature has a significant impact on the chloride extraction effect, and the chloride ion permeability coefficient at the higher temperature (303.15 K) is 8.8 times of that at the lower temperature (273.15 K). As the temperature increases, the currents required to achieve the same chloride extraction effect becomes smaller, i. e. similar chloride extraction efficiency can be achieved with lower currents in a higher temperature environment.

Key words: concrete; electrochemical chloride extraction; chloride ion permeability coefficient; current; temperature; electromigration

收稿日期: 2021-04-24; 修回日期: 2021-07-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51909242、52009125); 天津大学水利工程仿真与安全国家重点实验室开放基金项目(HESS-2104); 中国博士后科学基金项目(2020TQ0285、2021T140619、2021M692939); 安徽省水利科学研究院青年科技创新基金项目(KY201707); 河南省高等学校重点科研项目(21A570007)

作者简介: 梁建(1984-), 男, 山东聊城人, 博士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为混凝土及其耐久性能。

通讯作者: 张超(1984-), 男, 山东烟台人, 博士, 副教授, 主要研究方向为高聚物材料、复合材料以及纳米材料等的物理力学特性。

1 研究背景

氯离子引起的钢筋锈蚀是影响混凝土结构耐久性的主要因素^[1]。电化学方法可以抑制氯离子的继续侵入,还可以用来对已经侵入氯离子的混凝土进行脱盐^[2]。其施工方法是在混凝土表面敷设金属网和电解液持层,以金属网作为阳极,钢筋作为阴极^[3],在电场驱动下,氯离子等阴离子向金属网移动,而阳离子向钢筋周围聚集。氯离子浓度下降到临界浓度以下后钢筋不会继续锈蚀^[4]。电流密度大小对脱盐施工至关重要,电流密度过大会减弱钢筋与混凝土之间的粘结强度,同时会引发碱骨料发生化学反应,影响结构稳定性;对于预应力钢筋,大电流密度会导致其产生析氢反应^[5]。因此,在消除盐害的同时要保证钢筋混凝土的性能不受影响。

脱盐通电时间的增长和电流密度的增大会提升氯离子去除效果,但除盐7周后氯离子含量将不再发生变化^[6]。在电流中断期间采用间断通电的方式进行脱盐,钢筋附近的结合氯离子会释放出自由氯离子以维持平衡^[7];采用脉冲方式进行电化学脱盐可以提高效率并降低碱集料反应^[8];采用阴离子表面活性剂等有机添加剂能有效提高电化学脱盐效率,使氯离子去除得更彻底^[9]。脱盐的同时,向混凝土内迁 SiO_3^{2-} 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相互作用,能使砂浆更致密^[10]。电化学脱盐对混凝土裂缝有修复作用,采用不同的电极材料、电极距离和电流密度对裂缝愈合有不同的影响^[11]。脱盐会造成混凝土本身产生孔隙率提高等不利影响,孔隙率的增长量取决于水灰比的大小^[12],但对早龄期混凝土进行适当强度的脱氯除盐时,在钢筋附近会生成较多的 CH 等物质填充大孔,可改善孔隙结构^[13]。氯离子传输的模型主要采用基于 Fick 第二定律的等效扩散模型和考虑浓度差扩散、水压力差对流、电势场迁移等效应的耦合模型^[14]。不同电势条件对电化学修复模型的可靠性有较大的影响,电中性条件和高斯定理模拟较常电势条件更接近实际工程^[15]。细观尺度界面过渡区的存在会对离子输运产生影响^[16]。盐渍土氯离子耦合模型中可以不考虑毛细作用^[17]。

此类研究都对氯离子的传输行为进行了深入分析,却忽略了季节温度对氯离子输运的影响。我国沿海城市夏、冬季节温差可超过 $30\text{ }^\circ\text{C}$,以天津为例,1月份多年平均气温为 $-2\text{ }^\circ\text{C}$,7月份多年平均气温为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。根据 Nernst-Einstein 方程,温度上升 $10\text{ }^\circ\text{C}$,扩散系数将呈倍数增长^[18]。因此选择不同季节进行脱盐施工,氯离子的去除效率差异显著。本文

根据氯离子多机制输运理论,通过数值模拟手段深入地研究了电流密度和温度对脱盐效率的影响。研究表明,合理选择脱盐施工的季节,可以使用较低的脱盐电流达到较好的脱盐效果。

2 基本方程与有限元模型

2.1 基本方程

根据氯离子在混凝土内的多机制输运理论,综合考虑扩散、对流和电迁移等因素的氯离子输运方程为^[19]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} + c \cdot v + \frac{Z \cdot F \cdot E \cdot D}{R \cdot T} c \right) = 0 \quad (1)$$

式中: c 为混凝土内部氯离子浓度, kg/m^3 ; Z 为离子电荷数; T 为绝对温度, K ; D 为氯离子的扩散系数; v 为电渗引起的混凝土内部孔隙液迁移速度, m/s ; F 为法拉第常数; E 为电场强度, V/m ; R 为气体常数; t 为时间, s 。

为了简化计算,假定混凝土无内部孔隙液流动,即忽略方程式(1)中的 $c \cdot v$ 项。氯离子二维扩散方程可表示为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) - \frac{Z \cdot F \cdot D}{R \cdot T} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial E}{\partial x} + c \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial c}{\partial y} \frac{\partial E}{\partial y} + c \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} \right) = 0 \quad (2)$$

温度变化会改变氯离子扩散系数,进而影响氯离子的电迁移过程。本文有限元数值计算采用美国 Life-365 标准中温度影响系数的计算公式^[20]:

$$k_T = \exp \left[\frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3)$$

式中: k_T 为温度影响系数; U 为扩散过程的活化能,本文在模拟计算时采用 Berke 给出的单位活化估算值^[21]:当水灰比为 0.4 时, $\frac{U}{R}$ 的值取 $6\,000\text{ K}$; Life-365 模型中通常取 $T_0 = 293.15\text{ K}$ ($20\text{ }^\circ\text{C}$)。

根据公式(3)可以计算得出, 303.15 K 时的氯离子渗透系数为 273.15 K 时的 8.8 倍,混凝土渗透系数的温度影响曲线计算结果如图 1 所示。

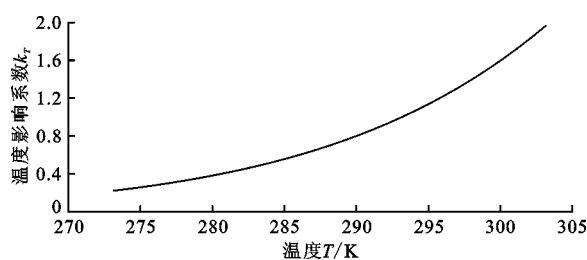


图1 混凝土渗透系数的温度影响曲线

图 1 表明,温度对氯离子扩散系数有较大影响。

2.2 有限元模型

本文基于电场作用下的氯离子输运方程,研究其析出规律。研究对象为日本海海边某桥梁的桥墩^[3],其截面尺寸为 1 000 mm × 500 mm,表面布置 5 根直径为 28 mm 的受力钢筋,混凝土保护层厚度为 90 mm。该桥墩处于海岸边,常年受海浪作用且冬季还受到日本海的季风作用,已运行了 30 a,发生了严重的盐害。由于该桥墩 4 个方向所受的作用不同,其内部的氯离子浓度分布也不同。选取氯离子浓度最高的方向采用 Comsol Multiphysics 进行脱盐分析,计算模型如图 2 所示。氯离子浓度 (kg/m^3) 沿桥墩深度方向的变化值由公式 $\max(1.08y + 16.12, 0)$ 计算得出,该公式中的 y 为桥墩内深度位置,取值范围为 0 ~ 500 mm,其计算结果值作为模型计算的初始值,如图 3 所示。图 3 中下端边界为阳极金属网及电解质溶液,钢筋处为阴极。

选取的脱盐周期为 56 d。为了研究电流和温度对脱盐效率的影响,选取通过混凝土表面的电流分别为 0.5 A、1.0 A 和 1.5 A/ m^2 ,选择脱盐温度分别为 273.15

K(0 °C)、283.15 K(10 °C)、293.15 K(20 °C) 和 303.15 K(30 °C)。293.15 K(20 °C) 温度下混凝土的氯离子渗透系数选择为 $3.08 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

2.3 模型验证

图 4 ~ 6 分别为 0.5、1.0 和 1.5 A/ m^2 电流密度在 293.15 K 时桥墩内部的电势场等势线分布图,3 种电流的最大电压分别为 17、33、50 V,均满足规范^[5]不大于 50 V 的电压要求。

为了验证模型的正确性,本文首先根据已有试验数据对前人研究的实例工程^[3]结合相应的工况进行了数值计算,计算中的电流密度为 1.0 A/ m^2 ,温度为 293.15 K。根据试验数据中的氯离子分布初始值,对工程实测值进行了拟合,得到了混凝土内部氯离子初始浓度分布情况。在电流密度为 1.0 A/ m^2 ,温度为 293.15 K 工况下对混凝土进行脱盐处理,得到脱盐后的氯离子分布情况。模拟结果与实例工程^[3]数据实测值的比较如图 7 所示。由图 7 可以看出,本文的数值模型计算结果与该工程脱盐实测结果变化趋势和数值大小均较吻合,验证了本文模型的可靠性。

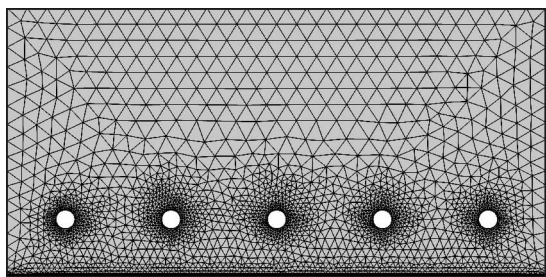


图 2 桥墩数值计算模型

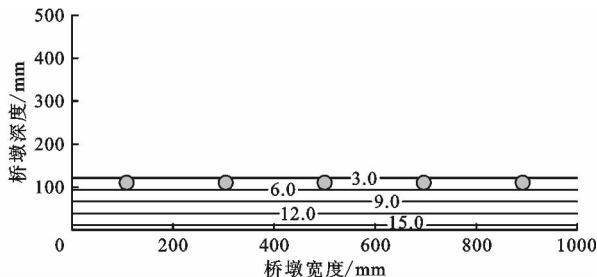


图 3 沿桥墩深度的氯离子初始浓度分布等值线

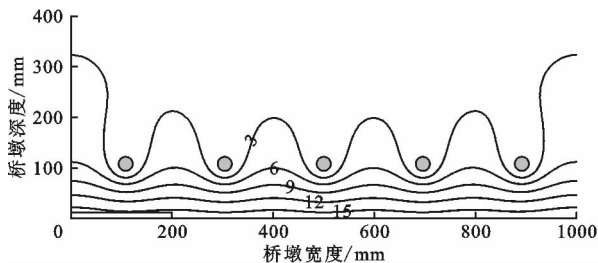


图 4 0.5A、293.15K 时桥墩内部电势场等势线分布(单位:V)

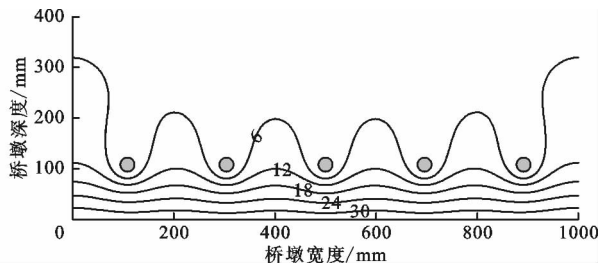


图 5 1.0A、293.15K 时桥墩内部电势场等势线分布(单位:V)

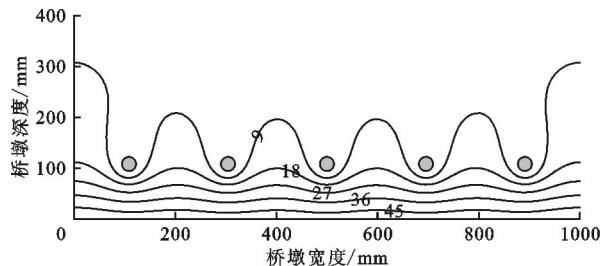


图 6 1.5A、293.15K 时桥墩内部电势场等势线分布(单位:V)

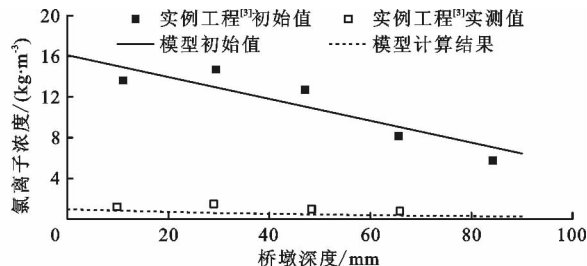


图 7 模型计算结果与实例工程^[3]实测数据对比

3 结果与分析

3.1 电流密度对脱盐效果的影响

在电场作用下,氯离子向远离钢筋的方位移动。图8为293.15 K温度时0.5、1.5 A/m²电流密度作用下脱盐56 d后桥墩混凝土氯离子浓度分布等值线图。以钢筋所处位置($y = 90$ mm)为界,从桥墩混凝土表面($y = 0$)到钢筋处为外侧保护层,当 $y > 90$ mm为混凝土内侧。由图8可知,经过56 d脱盐后,电流密度0.5 A/m²条件下的混凝土表层氯离子浓度为7 kg/m³,而电流密度1.5 A/m²条件下的混凝土表层氯离子浓度仅为0.3 kg/m³,施加的电流密度越大,保护层内脱盐量越大。但钢筋内侧的氯离子向混凝土更内侧迁移,当电流较大、钢筋外侧保护层内的氯离子减少到一定程度时,会低于钢筋内侧的氯离子浓度。

图9为293.15 K温度时0.5、1.5 A/m²电流密度作用下桥墩混凝土内不同深度的氯离子浓度随时

间变化趋势。由图9可看出,氯离子浓度随时间的变化均呈现为由慢变快再变慢的反S曲线变化过程,且越深位置的脱盐速率由慢变快的时间越早。造成这种现象的原因是在脱盐进程的初期由于混凝土内部的氯离子向表层移动,造成表层的氯离子聚集,而伴随着脱盐进程中内部氯离子的减少且逐步接近于零,表层的氯离子无法得到补充,其脱盐速率会逐步加快。在脱盐后期,由于电场强度较大位置的盐已经析出,剩余的盐均处于电场强度相对较弱的位置,因此脱盐速率又逐步减小,整体变化过程呈反S曲线。电流密度为1.5 A/m²时,前30 d氯离子浓度降低速率较快,明显高于电流密度为0.5 A/m²时的工况,而30 d之后氯离子浓度趋于稳定,脱盐速率反而低于电流密度为0.5 A/m²时的工况。桥墩混凝土不同深度处的氯离子浓度变化趋势在相同的工作电流强度下呈现出相似的规律。图9的计算结果表明较大的电流会加快混凝土内部氯离子的析出。

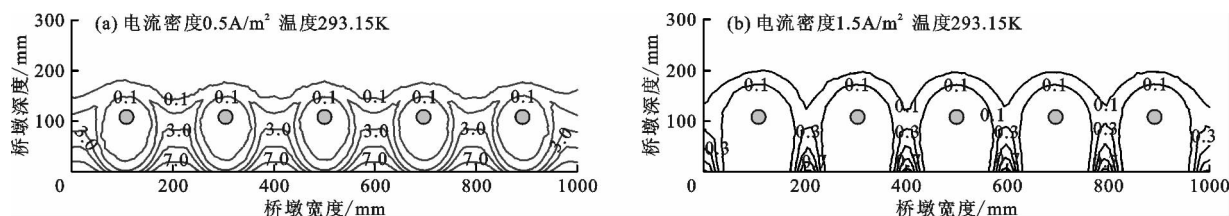


图8 相同温度时不同电流密度作用下脱盐56 d桥墩混凝土氯离子浓度分布等值线(单位:kg/m³)

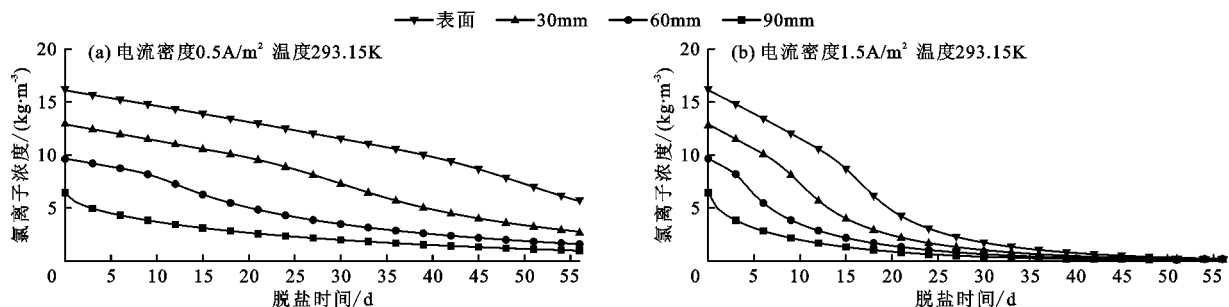


图9 相同温度时不同电流密度作用下桥墩混凝土不同深度的氯离子浓度随时间变化趋势

3.2 温度对脱盐效果的影响

图10为相同电流密度(1.0 A/m²)作用下脱盐施工温度分别为283.15、303.15 K脱盐56 d后桥墩混凝土氯离子浓度分布等值线图。由图10可看出,在相同的电流密度作用下,脱盐工艺采用的环境温度越高,在同一时间段保护层内脱盐量越大,即脱盐速率越快。经过56 d脱盐后,环境温度283.15 K的桥墩混凝土表层氯离子浓度为7.0 kg/m³,而303.15 K温度下表层氯离子浓度仅为0.2 kg/m³,差异显著。当环境温度较高时,钢筋外侧保护层内

的氯离子减少到一定程度时甚至会低于钢筋内侧的氯离子浓度。

图11为1.0 A/m²电流密度作用下脱盐施工温度分别为283.15、303.15 K时桥墩混凝土内不同深度的氯离子浓度随时间变化趋势。图11计算结果表明,温度为303.15 K时,脱盐30 d混凝土内不同深度的氯离子浓度平均降低了95%,而温度为283.15 K时,脱盐30 d氯离子浓度平均降低了51%。温度较高时氯离子浓度降低速率明显高于温度较低的工况,说明温度的升高会加快混凝土内盐

的析出。不同深度的氯离子浓度变化规律相似,均

呈现出降低速率先快后慢的变化趋势。

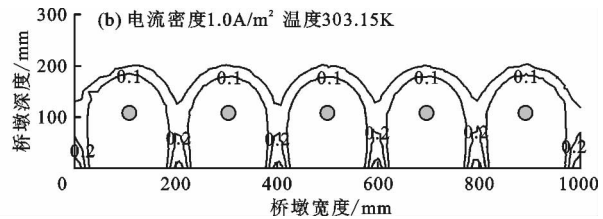
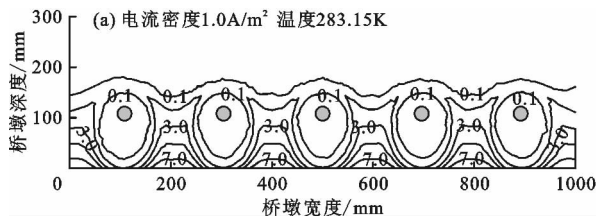


图 10 相同电流密度下不同施工温度脱盐 56 d 桥墩混凝土氯离子浓度分布等值线(单位: kg/m^3)

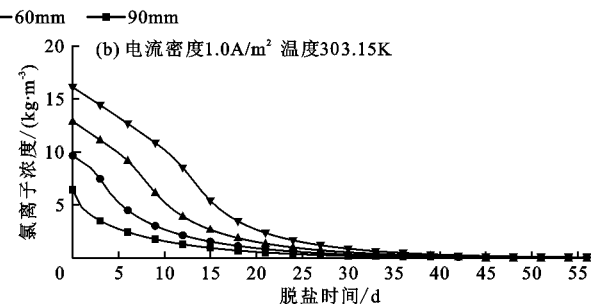
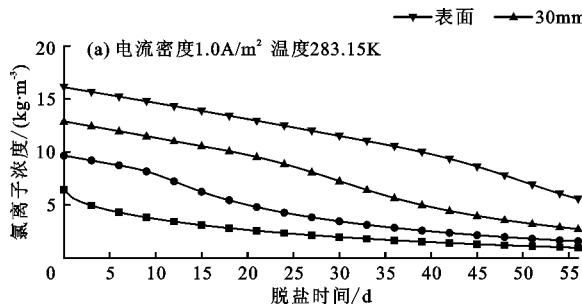


图 11 相同电流密度下不同施工温度桥墩混凝土不同深度的氯离子浓度随时间变化趋势

3.3 脱盐效果的分析与讨论

图 12 为 3 种电流密度、4 种脱盐施工温度组合的 12 种工况下 56 d 内桥墩混凝土含盐量随时间变化趋势。如图 12 所示,桥墩混凝土内的含盐量随着脱盐时间的增长均呈减少趋势。 $1.5 \text{ A}/\text{m}^2$ 、 303.15 K 组合工况的脱盐速率最快,该工况 20 d 脱盐率达到了 95%,而 $0.5 \text{ A}/\text{m}^2$ 、 273.15 K 组合工况的脱盐速率最慢,其 56 d 脱盐率仅为 24%。计算结果表明,脱盐工作电流密度越大、温度越高,则混凝土内含盐量的减少速率越快,电流密度与温度均与脱盐速率呈正相关。除温度为 273.15 K 时的 3 种工况以及 $0.5 \text{ A}/\text{m}^2$ 、 283.15 K 组合工况之外的 8 种组合

工况经 56 d 脱盐后,其脱盐率均达到了 70% 以上。

图 13 为 12 种组合工况下桥墩混凝土达到 70% 脱盐率所需要的时间,对于在 56 d 计算周期内脱盐率没有达到 70% 的工况,为了方便比较,将脱盐时间延长。图 13 表明,脱盐工作电流密度为 $0.5 \text{ A}/\text{m}^2$ 、温度为 303.15 K 时,脱盐工作历时 24 d 即可达到 70% 的脱盐效果,而工作电流密度为 $1.5 \text{ A}/\text{m}^2$ 、温度为 283.15 K 时,历时 30 d 才能达到 70% 的脱盐效果。由此可见,选择适宜的脱盐温度可以大幅减小所需的脱盐电流密度,从而降低用电量和能耗,同时对钢筋混凝土自身结构和性能也起到一定的保护作用。

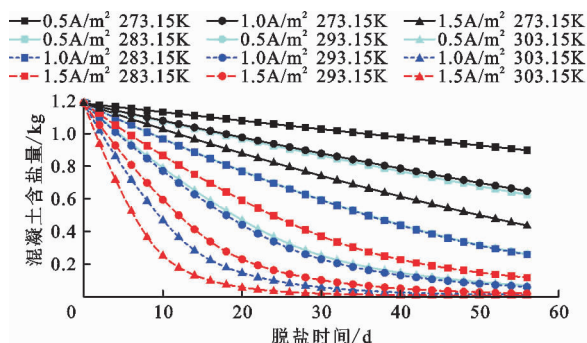


图 12 各工况桥墩混凝土含盐量随时间变化趋势

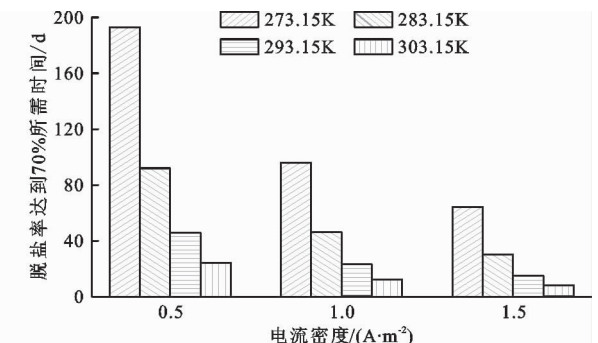


图 13 各组合工况桥墩混凝土达到 70% 脱盐率所需时间

4 结 论

本文基于氯离子运输基本方程和温度对氯离子扩散的影响方程,以某实例工程中的混凝土桥墩为

研究对象,通过数值计算的方法研究了电流密度和温度对混凝土脱盐效率的影响。主要结论如下:

(1) 电流密度的大小和环境温度的高低是影响混凝土电化学脱盐效率的主要因素。以脱盐历时

56 d后混凝土中的含盐量为例,环境温度为293.15 K时,1.5 A/m²电流密度较0.5 A/m²电流密度作用下含盐量减少了92.55%;而电流密度为1.0 A/m²时,303.15 K环境温度较283.15 K环境温度下含盐量减少了95.76%。表明脱盐电流密度的增大和环境温度的升高会提高混凝土的脱盐效率。

(2)选择夏季进行脱盐施工较冬季可以提高氯离子的渗透系数,从而显著提高脱盐效率。夏季气温为303.15 K(30℃)时的氯离子渗透系数是冬季气温273.15 K(0℃)时的8.8倍,因而夏季进行混凝土脱盐施工可采用较小的电流密度而实现较高的脱盐效率。

(3)夏季时混凝土中氯离子渗透系数较大,选择在夏季进行电化学脱盐、电渗阻锈、双向电渗和混凝土再碱化等方面的施工均会取得较好的效果。

参考文献:

- [1] 鲍玖文,魏佳楠,张鹏,等.海洋环境下混凝土抗氯离子侵蚀的相似性研究进展[J].硅酸盐学报,2020,48(5):689-704.
- [2] 奚圣海,李森林,刘云飞,等.牺牲阳极方式电化学脱盐效率影响因素[J].水运工程,2015(4):46-49.
- [3] 冯乃谦,郝挺宇.混凝土结构电化学保护技术[M].北京:中国建筑工业出版社,2019.
- [4] 金伟良,陈佳芸,毛江鸿,等.电化学修复对钢筋混凝土结构服役性能的作用效应[J].工程力学,2016,33(2):1-10.
- [5] 中华人民共和国交通运输部.海港工程钢筋混凝土结构电化学防腐技术规范:JTS 153—2012[S].北京:人民交通出版社,2012.
- [6] 方翔,张东方,邓春林,等.电化学脱盐对钢筋混凝土寿命提升的影响[C]//中国腐蚀与防护学会,2018第五届海洋材料与腐蚀防护大会暨海洋新材料及防护新技术展览会论文集.中国腐蚀与防护学会:北京丰盈环蚀技术有限公司,2018.
- [7] SARASWATHY V, LEE H S, KARTHICK S, et al. Extraction of chloride from chloride contaminated concrete through electrochemical method using different anodes[J]. Construction and Building Materials, 2018, 158: 549-562.
- [8] 刘涛,储洪强,朱正宇,等.脉冲参数对电化学脱盐效率及离子分布的影响[J].混凝土,2018(12):18-22.
- [9] 冯伟,徐金霞,蒋林华,等.有机添加剂对电化学除盐效率的影响研究[J].混凝土,2016(10):100-103+108.
- [10] SHAN Hongyou, XU Jinxia, WANG Zhuyin, et al. Electrochemical chloride removal in reinforced concrete structures: Improvement of effectiveness by simultaneous migration of silicate ion[J]. Construction and Building Materials, 2016, 127: 344-352.
- [11] 冯光岩,金祖权,熊传胜,等.海洋潮汐区暴露700 d带裂缝混凝土中耐蚀钢筋的锈蚀行为[J].材料导报,2020,34(8):8064-8070.
- [12] RODRIGO D, MEDEIROS M D, PEREIRA E, et al. Electrochemical chloride extraction: Efficiency and impact on concrete containing 1% of NaCl[J]. Construction and Building Materials, 2017, 145: 435-444.
- [13] 高谦,毛江鸿,金伟良,等.电场作用下早龄期混凝土内部离子的电迁特征试验研究[J].混凝土,2018(5):24-26+31.
- [14] 刘志勇,汤安琪,王加佩,等.非饱和水泥基复合材料的氯离子传输性能研究进展[J].材料导报,2020,34(15):15083-15091.
- [15] 夏晋,金世杰,何晓宇,等.电势条件对混凝土结构电化学修复数值模拟的影响[J].浙江大学学报(工学版),2019,53(12):2298-2308.
- [16] 刘清风.基于多离子传输的混凝土细观尺度多相数值模拟[J].硅酸盐学报,2018,46(8):1074-1080.
- [17] 高子瑞,李淑娥,陈志明,等.盐渍土氯离子在混凝土中运移的耦合模型研究[J].长江科学院院报,2017,34(5):131-134+140.
- [18] 赵蕊,金祖权,曹杰荣,等.海洋环境中温湿度变化对混凝土氯离子传输研究[J].海洋工程,2018,36(1):99-106.
- [19] 刘宗民,赵昆璞,毛继泽.电场作用下混凝土中氯离子输运模型及仿真[J].西南交通大学学报,2017,52(4):725-730.
- [20] JUSTNES H, KIM M O, NG S, et al. Methodology of calculating required chloride diffusion coefficient for intended service life as function of concrete cover in reinforced marine structures[J]. Cement and Concrete Composites, 2016, 73: 316-323.
- [21] 刘毅.混凝土中温度对氯离子扩散系数的影响分析[J].佳木斯大学学报(自然科学版),2013,31(3):325-327+332.