

海水拌合硫铝酸盐水泥混凝土研究综述

刘 杨

济南大学材料科学与工程学院 山东济南 250022

【摘要】 建筑材料的大规模使用消耗大量的自然资源和排放大量温室气体，包括河砂和淡水的消耗以及温室气体的排放，目前淡水短缺已经成为全球性问题。因此寻求淡水的可替代资源迫在眉睫，同时生产低排放水泥熟料可以有效降低碳排放。海水拌合水泥基材料已经经过多年发展，且海水对熟料的影响机理日趋清晰。硫铝酸盐水泥属于低耗能的建筑材料，可有效降低温室气体的排放。海水拌合硫铝酸盐水泥混凝土具有较大的潜在应用的可能性。本文总结目前海水混凝土以及硫铝酸盐水泥混凝土的研究进展，分析海水对水泥混凝土的影响。希望对海水混凝土的发展提供一些理论指导。

【关键词】 海水；混凝土；硫铝酸盐水泥

1 淡水短缺

淡水是人类社会最重要的资源之一，然而淡水短缺已经日益成为全球挑战的问题之一了。随着人口增长和水资源兄啊好，此问题将变得日益严重。如此短缺将会恶化人类生活的社会。

建筑行业是重要的耗水产业，消耗大约20%的水资源。此外，建筑业是工业化程度最高的部门之一。随着人类社会的发展，城市化、工业化的需求不断增加。为了满足施工要求，混凝土因其价格低廉、高灵活性和高耐久性而被大量生产。生产100亿立方米混凝土，将消耗超过2Gt的水。基于Muller等人的从摇篮到大门的研究，混凝土生产消耗了全球工业用水量的约18%，约占世界总取水量的1.7%。预计到2050年，淡水紧张地区75%的用水量将用于生产混凝土^[1]。与淡水日益稀缺的问题不同，海水是地球上最丰富的自然资源，占全球可用水量的97%。沿海地区和岛屿交通便利。淡水和海水之间的主要区别在于盐度，因为海水富含一系列离子，例如 Na^+ 和 Cl^- 。因此，广泛利用海水是有希望的，但主要关注的是离子和微生物的影响。耐久性问题是海洋工程建设的首要难题之一。由于耐久性不足造成的混凝土结构破坏情况十分普遍，且造成了巨大的工程损失。硅酸盐水泥（OPC）是目前工程建设中最广泛使用的水泥品种，其以硅酸盐矿物为主要活性成分，主要水化产物为氢氧化钙（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）与水化硅酸钙（C-S-H）凝胶。海水中的硫酸盐可与其水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成膨胀性产物，

引起基体开裂，进而导致混凝土性能快速劣化，使用寿命显著降低^[2]。

2 混凝土现状

现代混凝土通常由波特兰水泥、骨料、水和添加剂配制而成。水泥是混凝土的主要粘合成分，是最常用的建筑材料。几十年来其产量一直在增长。从1995年到2021年，其全球产量从13.9亿吨增加到44亿吨^[3]。根据国际能源署的技术报告，与2014年相比，到2050年水泥产量预计将增长12%~23%^[4]。尽管混凝土具有较高抗压强度，但它是一种脆性材料，在拉伸和弯曲载荷下表现出明显的弱点。因此，钢筋对于大多数用混凝土建造的承重结构来说是必不可少的。由于钢材的高强度和高延展性可以很好地弥补混凝土的弱点，因此将这两种材料结合起来可以实现高强度和耐久性。

在某些环境下，例如海洋环境，由于钢筋腐蚀问题引起混凝土劣化^[5]。海水中高氯含量加速了钢筋的腐蚀过程。最近的研究表明，通过引入纤维增强聚合物（FRP）作为钢筋，在钢筋混凝土生产中使用海水可能是可行的^[6]。研究表明，与钢材相比，FRP具有优异的耐海水腐蚀性能^[7]，并且海水混合FRP混凝土的强度降低较小。因此，最近人们广泛研究了使用海水生产钢筋混凝土的可行性。将四种市售FRP材料与钢筋进行比较，发现FRP材料由于其非金属和不腐蚀的性质，对氯化物引起的腐蚀不敏感，可以显著提高结构的耐腐蚀性能^[8]。在不同类型的FRP材料中，玻璃纤维增强

聚合物因其优异的耐腐蚀性和相对较低的成本而被广泛用作海洋混凝土结构的增强材料。海水混凝土的应用并不是一个新想法。海水在制备混凝土中的应用可以追溯到2000多年前建造的古罗马混凝土海堤^[9]。然而,随着混凝土中钢筋的引入,由于海水对钢筋的腐蚀作用,出现了严重的问题。因此,在混凝土中掺入海水只能在有限的条件下应用。使用FRP作为增强材料增加了人们对海水混凝土的更新兴趣,并使其成为近年来一个活跃讨论^[10]。一些混凝土堤坝是用二次骨料和海水生产的。在暴露于海洋环境一年后,收集样品进行分析。在早期,海水混凝土的强度会增加,而一年后,随着海水的掺入,砌块的强度变化不大。

3 海水混凝土的性能

混凝土耐久性直接影响结构的正常服役周期,一直以来都是工程领域的研究热点。海水中富含大量的无机盐分(硫酸盐、镁盐、氯盐等),海洋工程用混凝土结构在服役过程中受海水腐蚀劣化,导致结构承载能力下降甚至出现破坏。由于耐久性不足造成的混凝土结构破坏情况十分普遍,且造成了巨大的工程损失,混凝土结构的耐久性问题导致的损失更为明显,并且表现出逐年加剧的趋势。对于海水拌合混凝土,主要关注的是钢材的力学性能和腐蚀。一般来说,大多数研究都认为海水混凝土的早期抗压强度略高于普通混凝土,但强度发展却低于普通混凝土^[11]。与淡水混凝土相比,海水混凝土在3d和7d时的抗压强度更高。但海水混凝土在水中养护28d后,其值有所下降;在空气条件下养护时,海水混凝土具有较低的抗压强度,但在长龄期表现出相似的抗压强度。用海水混合和养护的混凝土的抗压强度有不同的结果, C_3A 和 C_4AF 的反应加速,会消耗孔隙溶液中大量的钙、铝酸盐和铁氧体。阿利特的加速也归因于海水中 Cl^- 的存在^[12]。

4 海水中常见离子对水泥水化的影响

氯离子在水泥体系中存在三种形式:1)以游离态存在于水泥基材料的孔隙溶液中;2)物理吸附在C-S-H凝胶上;3)化学结合在化合物中形成氯铝酸盐水合物。例如Feridel盐。当海水作为混合水时,Feridel($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$)是主要结晶产物之一。这被认为是 Cl^- 的化学键

合,显著降低了孔隙溶液中游离 Cl^- 的浓度。通过 C_3A 、 CH 和 $NaCl$ 的反应,海水中的部分 Cl^- 离子可以被化学吸收,形成Feridel。海水OPC浆料孔隙溶液中 Na^+ 离子含量较高,约为 $0.70 \sim 0.80 mol/L$,由于水化或干燥的消耗,也高于原海水中 Na^+ 离子含量($0.48 mol/L$)。此外,海水OPC浆料中 Na^+ 、 K^+ 和 OH^- 含量随着养护龄期的延长而增加,但 Cl^- 则呈现相反的趋势并由于 Cl^- 结合而降低。研究了海水中的阳离子对水泥氯离子结合能力的影响。氯化物可以通过C-S-H凝胶的物理吸收和氯铝酸盐水合物(例如Kuzel盐和Friedel盐)的化学吸收结合到水泥中。通过与 KCl 、 $NaCl$ 、 $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ 混合并暴露于其中的水泥,研究了通过这两种机制的氯离子结合^[13]。 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 样品可分别归因于 $Mg(OH)_2$ 和 $Ca(OH)_2$ 的形成。通过不同阳离子的存在,研究了硫酸盐对水泥氯离子结合的影响。与硫酸盐混合的水泥浆具有较少的氯化物结合力。当水泥中添加2-7%硫酸盐时,氯离子结合迅速减少,但当硫酸盐含量高于7%时,没有观察到明显变化。如上所述,与硫酸盐结合的阳离子对氯离子结合的影响取决于pH值。与掺有 K_2SO_4 和 Na_2SO_4 的水泥相比,掺有 $CaSO_4$ 或 $MgSO_4$ 的水泥具有较低的pH值,从而导致更高的氯离子结合力。海水的盐分是引起钢筋腐蚀的主要因素,导致钢筋混凝土劣化,许多科研人员针对钢筋防腐展开研究。阻锈剂可以在一定程度上起到保护钢筋锈蚀的作用。用海砂取代河砂,海水取代淡水,混凝土材料的凝结时间较短,短期强度较好,但长期强度增长速度慢。由于海砂中含盐量高,在砂浆及混凝土当中,氯离子的存在可能加速水泥水化反应的进行,从而提升其早期强度。但是海水、海砂中存在的大量硫酸盐以及氯离子对于砂浆以及混凝土的耐久性、长期性能都会造成一定的影响。

5 海水拌合硫铝酸盐水泥混凝土

波特兰水泥的生产过程中将产生大量二氧化碳,大约相当于全球二氧化碳排放量的5-8%。开发新型低碳高性能水泥基仍然是工程材料的核心特征。硫铝酸钙(CSA)水泥引起了越来越多的关注,因为与普通波特兰水泥(OPC)相比,其制造过程中产生的二氧化碳少得多,凝结时间短,早期强度高,耐久性好^[13]。通常,这些组合物包含30至70%质

量的ye'elite(C_4A_3S)作为CSA熟料中的成分,以及其他相,如贝利特和铝酸钙。ye'elite的水合副产物包括单硫酸盐和氢氧化铝。因此,CSA在海洋工程、低热建筑、预制混凝土、水泥混凝土修复等建筑领域得到了广泛的应用。海水中含有大量的钠离子、氯离子、镁离子、硫酸根离子等,这些离子都会对混凝土造成腐蚀,但硫铝酸盐水泥不同于普通硅酸盐水泥,硫铝酸盐水泥水化后氢氧化钙的量也不高,铝酸三钙(C_3A)和硅酸三钙(C_3S)较低,所以海水对硫铝酸盐的影响低,其次硫铝酸盐水泥低碱度的特性,不能形成抗腐蚀的钝化膜。

结合国家陆地环境保护力度的加强、土地保护政策现状,我国拥有广阔的海岸线,海砂资源丰富,海砂分选好、分布集中,适合于大规模工业化开采,可以有效降低使用成本的特点,将海砂用作建筑用砂将会是以后建筑行业的一大前景。利用海砂来作为细骨料,有效解决了沿海地区河砂资源相对缺乏的困境,降低成本和能源消耗,有助于保护生态环境、节约有限的化石能源。硫铝酸盐水泥代替普通硅酸盐水泥,有效增强海水海砂混凝土的力学性能及耐久性能,降低生产水泥所引起的温室气体排放,硫铝酸盐水泥要优于普通硅酸盐水泥,符合国家可持续性发展的战略目标。

参考文献:

[1] S. A. Miller, A. Horvath, P. J. M. Monteiro, Impact of booming concrete production on water resources worldwide, *Nat. Sustain.* 1 (1) (2018) 69–76.

[2] 曹园章. 严酷环境下多种侵蚀性离子在水泥基材料内的交互作用机理[D]. 东南大学, 2021. DOI: 10.27014/d.cnki.gdnau.2021.003761.

[3] 白玫. 中国水泥工业碳达峰、碳中和实现路径研究[J]. 价格理论与实践, 2021 (04): 4–11+53. DOI: 10.19851/j.cnki.CN11-1010/F.2021.04.206.

[4] A. Younis, U. Ebead, P. Suraneni, A. Nanni, Fresh and hardened properties of seawater mixed concrete, *Constr. Build.*

Mater. 190 (2018) 276–286. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.126>.

[5] 刘克, 张杰, 李焰, 于丰锐. 钢筋混凝土实际海洋环境下的腐蚀[J]. 装备环境工程, 2020, 17 (04): 96–104.

[6] 温博. 钢筋混凝土结构疲劳退化机理及性能提升技术[D]. 东南大学, 2021. DOI: 10.27014/d.cnki.gdnau.2021.000213.

[7] 陈阳, 胡翔, 吴泽媚, 史才军. 海洋环境下FRP增强混凝土构件结构劣化和性能退化的研究综述[J]. 材料导报, 2023, 37 (18): 83–93.

[8] A. Ahmed, S. Guo, Z. Zhang, C. Shi, D. Zhu, A review on durability of fiber reinforced polymer (FRP) bars reinforced seawater sea sand concrete, *Constr. Build. Mater.* 256 (2020) 119484. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119484>.

[9] A. Witze, Seawater is the secret to long-lasting Roman concrete, *Nature* (2017) <https://doi.org/10.1038/nature.2017.22231>.

[10] 崔明. 海砂海水混凝土力学性能及其与FRP筋组合梁受弯性能研究[D]. 哈尔滨工程大学, 2015.

[11] F. M. Wegian, Effect of seawater for mixing and curing on structural concrete, *The IES Journal Part A: Civil & Structural Engineering* 3 (4) (2010) 235–243. <https://doi.org/10.1080/19373260.2010.521048>.

[12] 孙美娟. 海水拌合对超高性能混凝土的性能影响及自收缩调控研究[D]. 武汉理工大学, 2022. DOI: 10.27381/d.cnki.gwlg.2022.001906.

[13] 鲁肃. 大宗工业固废协同制备硫铝酸盐水泥及其水化特性研究[D]. 内蒙古工业大学, 2023. DOI: 10.27225/d.cnki.gnmgu.2023.000148.

作者简介:

刘杨 (1995.10—), 男, 甘肃, 汉, 硕士研究生, 研究方向: 材料学。