

# 電化學去鹽技術可行性評估

黃忠梅\*、施建志\*

## The Feasibility Evaluation of Electrochemical Chloride Removal Technique

*Chung-Mei Huang\* and Chien-Chih Shih\**

### 摘 要

國內有不少結構物之混凝土氯離子含量偏高，造成鋼筋生銹，混凝土龜裂，使得結構物之壽命減少許多。電化學去鹽技術為解決此問題的方法之一。本研究探討以NaOH及H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>為電解液時，去鹽電解液溫度、通電時間、混凝土保護層厚度以及混凝土中含有模板釘對電化學去鹽效果之影響。並評估以Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>為電解液去鹽後於實驗室靜置14個月後之氯離子分佈、鹼骨材反應以及中性化對固定態氯離子的影響。

關鍵詞：電化學去鹽、混凝土、氯離子、鋼筋、鹼骨材

### ABSTRACT

Serious corrosion of the reinforcing steel in concrete could be resulted by ingress of chlorides due to coastal exposure and by use of untreated sea degraded aggregates as construction material. It eventually endangers the integrity of the concrete structure. This paper discusses the influences of several key parameters on the effectiveness of electrochemical chloride removal technique, including NaOH and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> electrolyte temperature, concrete cover thickness, and the interference of mold nails. This study also evaluates the influences of treatment duration and ASR reaction on chloride distribution of concrete which had been desalted by Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> electrolyte 14 months ago. The effect of carbonation on bounded chlorides was also evaluated.

Key words: electrochemical, chloride removal technique, concrete, reinforcing steel, ASR

## 一、前言

由於台灣是屬於海島型國家，方便開採而且可資利用的河砂並不多。因此，有不少人使用未經除鹽處理的海砂或採用高氯離子含量的地下水來建造建築物，而造成混凝土結構物因氯離子含量過高造成鋼筋快速腐蝕，而使得使用壽命

銳減。

本研究是希望對於氯離子含量過高(> 0.6 kg /m<sup>3</sup>)的結構物進行除鹽，將氯離子趨離結構物，使其含量低於國家標準，而不至影響結構物之安全。雖然去鹽技術在國外已商業化，但是去鹽之案例較偏重於處理曝露在鹽害環境之結構物，此種結構物氯離子通常分佈在外表面。國內

\* 工業技術研究院工業材料研究所

Industrial technology research Institute Materials Research Laboratories Hsinchu, Taiwan 310, R.O.C.

表 1 混凝土配比  
Table1 Concrete composition

材料	細骨材	粗骨材(2分石 60%，1分石 40%)	水泥	水
重量 (kg)	802	1002	325	~193

\* 中海水的比例為砂重的 10 %  
\* 混凝土坍度 15cm，含水量視坍度而定。

之問題較偏重於採用高氯離子含量的地下水或以海砂為原料的混凝土結構物，此種結構物之氯離子深入混凝土內部，因此去鹽技術應用於國內環境之可行性尚有待進一步評估。

本實驗室曾採用含  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之電解液，由於去鹽期間電解液會呈酸性而侵蝕混凝土，因此，此次改採  $\text{NaOH}$  及  $\text{H}_3\text{BO}_3$  為電解液。由於一般之建築物所採用之混凝土結構多為兩層鋼筋，因此本研究之重點在探討第一層與第二層鋼筋間是否能去鹽？第二層鋼筋後方能去鹽的深度為何？改變電解液溫度以及保護層厚度對去鹽效果之影響為何？如果有釘子或金屬介於混凝土表面與鋼筋之間是否會影響去鹽之效果？以上各點均為本研究極想澄清的疑點。此外亦評估以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  為電解液去鹽後於實驗室靜置 14 個月後之氯離子分佈、鹼骨材反應以及中性化對固定態氯離子的影響。

## 二、實驗方法

本研究所採用之混凝土配比如表 1 所示，竹節鋼筋之直徑為 1.3cm，鋼筋間距 5.5cm，灌製雙層井字排列鋼筋，在水泥上方放置  $38 \times 38\text{cm}$  之去鹽用壓克力水槽，待水泥固化後經一週之灑水養生後，靜置實驗室一個月後開始進行去鹽實驗。本研究灌製不同保護層厚度 1cm、2cm、4cm 之混凝土，改變去鹽電解液之溫度（室溫及  $40^\circ\text{C}$ ）以及變更通電時間，探討保護層厚度、電

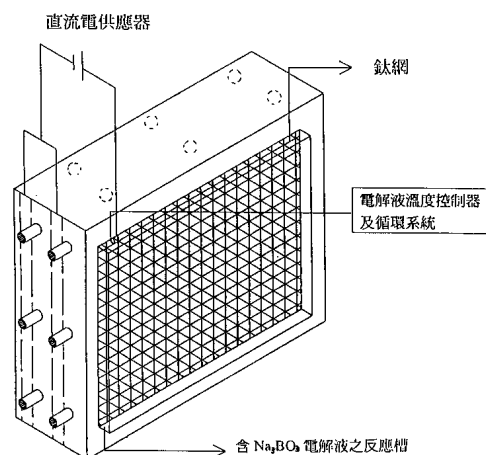


圖 1 混凝土試體去鹽實驗裝置圖

Fig.1 Schematic diagram of desalination of concrete. 解液溫度以及通電時間對去鹽效果之影響。由於一般混凝土結構物常有模板釘深埋其中，因此選取一試體內埋一鐵釘進行去鹽處理。去鹽電解液為  $90\text{gNaOH} + 45\text{gH}_3\text{BO}_3$  加水配成 3.78 升。將兩層鋼筋以電線接在一起接電流供應器之負極，鈦網接陽極如圖 1，電流密度為  $1.18\text{A}/\text{m}^2$ ，通電 1409 小時，總電量為  $1662.62\text{A}\cdot\text{hr}/\text{m}^2$ ，其中有一塊試體增加通電時間後其通電量為  $2055.75\text{A}\cdot\text{hr}/\text{m}^2$ ，用於比較不同通電量對去鹽之影響，此試體之電解液溫度為  $40^\circ\text{C}$ ，其他試體均為室溫約  $22^\circ\text{C}$  下去鹽，用於比較不同電解液溫度對去鹽的影響。混凝土試體於去鹽結束後將電解液取出，水槽及鈦網取下，以鑽心取樣機對各試體分別在鋼筋之位置以及鋼筋與鋼筋之間不含鋼筋之位置取圓柱體之樣品，將此樣品每隔 1cm 切成一片，磨成粉末後取 1.5g 之混凝土粉末置於  $10\text{C.C.}$  德國製造之 RCT-1023 淬取液中，搖動 5 分鐘後以選擇性電極測定混凝土中之氯離子含量。由於電解液中含有大量的鈉離子，鈉離子於去鹽過程中將會擴散進入混凝土，如此可能產生鹼骨材反應而使得混凝土開裂。因此將去鹽一年後之試體進行鹼骨材測試。首先配製鹼骨材測試用溶液，將 5ml 冰醋酸加入去離子水中配成 200ml 醋酸溶液，接著將 5g 醋酸鈾(uranyl

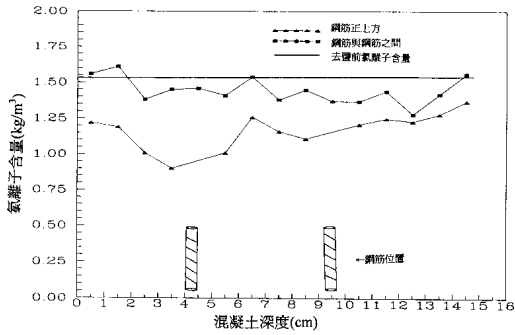


圖 2 保護層厚度 4cm 在室溫下通電 1662.62A \* hr/m<sup>2</sup> 後，氯離子在混凝土中之分佈圖

Fig.2 The chloride distribution profile of 4-cm cover thickness concrete after 1662.62 A \* hr/m<sup>2</sup> desalination

acetate) 粉末加入醋酸溶液中加熱溶解，存放於密閉塑膠瓶中。將此溶液塗於混凝土試體上，以紫外線照射，如果試體上有黃綠色螢光，表示此混凝土試體內有鹼骨材反應。由文獻資料可知，去鹽只能去除游離態的氯離子，而無法除去固定態之氯離子。但是在混凝土中性化後，固定態之氯離子會轉為游離態之氯離子，而造成鋼筋之腐蝕，因此將混凝土試體置於密閉壓力槽中，將濕度維持在 60% 左右通入 CO<sub>2</sub> 加速中性化。將中性化後之試體以鑽心取樣機取樣，並分析中性化前後之氯離子濃度，評估中性化是否會使固定態之氯離子釋出。

### 三、結果與討論

#### 1. 溫度對去鹽效果之影響

圖 2 為保護層 4cm 之試體在去鹽電解液室溫下通電 1662.62A hr/m<sup>2</sup> 後氯離子在混凝土中之分佈圖。由圖可知鋼筋正上方之混凝土去鹽較鋼筋與鋼筋間之混凝土多。特別是在鋼筋之位置去鹽之量更多，愈深入底層去鹽之量愈少。圖 3 為保護層 4cm 之試體，在去鹽電解液 40 °C 下通電 1662.62A hr/m<sup>2</sup> 後氯離子在混凝土中之分佈圖。比較圖 2 及圖 3 可知，在 40 °C 下去鹽，去鹽之

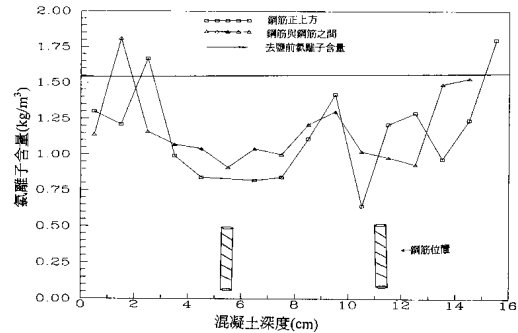


圖 3 保護層厚度 4cm 在電解液 40 °C 下通電 1662.62 A \* hr/m<sup>2</sup> 後氯離子在混凝土中之分佈圖

Fig.3 The chloride distribution profile of 4-cm cover thickness concrete in 40 °C electrolyte after 1662.62 A \* hr/m<sup>2</sup> desalination

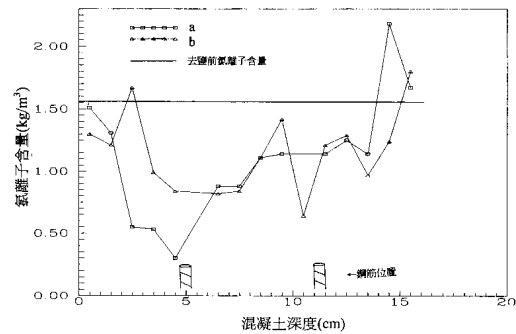


圖 4 氯離子之分佈圖，(a) 電解液 40 °C 下通電 1662.62 A \* hr/m<sup>2</sup>，(b) 與 a 同試體，繼 a 之後在室溫下通電 1099 A \* hr/m<sup>2</sup>

Fig.4 The chloride distribution profile of 4-cm cover thickness concrete, (a) in 40 °C electrolyte after 1662.62 A \* hr/m<sup>2</sup> desalination, (b) the same specimen received 1099 A \* hr/m<sup>2</sup> desalination after previous treatment.

量較室溫多，鋼筋正上方與鋼筋間去鹽量相近，氯離子分佈較均勻且去鹽可達第二層鋼筋後方 2cm 處。由此可知電解液溫度升高至 40 °C 去鹽之效率增加且去鹽之分佈較均勻。

#### 2. 通電量增加對去鹽效果之影響

由圖 4 可知在電解液 40 °C 下去鹽通電 1662.62 A \* hr/m<sup>2</sup> 後，在電解液室溫下繼續通電 1099 A \* hr/m<sup>2</sup> 後之氯離子分佈，在室溫下通電量增加只能減少第一層鋼筋前方之氯離子含量而不易減少第一層鋼筋後方之氯離子含量。圖 5 比較室溫下通電 1662.62A \* hr/m<sup>2</sup> 及 2055.78A \* hr/m<sup>2</sup>

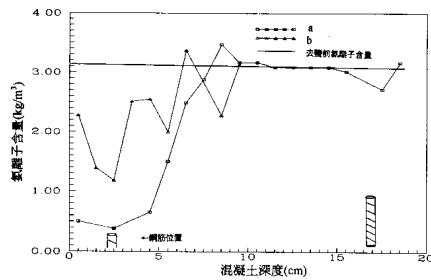


圖 5 採用 100 % 海水之混凝土 (a) 電解液 40°C 下通電 1662.62 A\*hr/m<sup>2</sup> (b) 與 (a) 同試體室溫下通電 2055.78 A hr/m<sup>2</sup>

Fig.5 The chloride distribution profile of concrete mixed with 100 % sea sand, (a) in 40 °C electrolyte after 1662.62 A\*hr/m<sup>2</sup> desalination, (b) the same specimen received 2055.78 A\*hr/m<sup>2</sup> desalination after previous treatment.

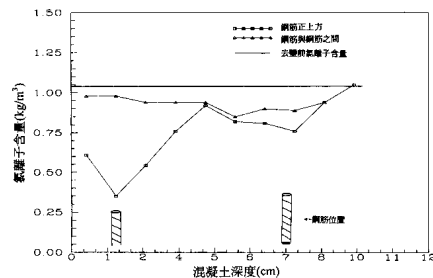


圖 6 保護層 1cm 在室溫下通電 1662.62 A hr/m<sup>2</sup> 後氯離子在混凝土中之分佈圖

Fig.6 The chloride distribution profile of 1-cm cover thickness concrete at room temperature after 1662.62 A hr/m<sup>2</sup> desalination.

後之氯離子分佈亦可知，在室溫下通電量增加幾乎是只可能去掉離表面 5cm 之氯離子，離表面 10cm 以後之氯離子幾乎是無法去除。由此可知，在室溫下去鹽總電量增加只可減少離表面 5cm 之氯離子而無法趨離表面 10cm 以後之氯離子，而且也可能因前後兩層鋼筋之氯離子含量差異太大而造成此二層鋼筋的伽凡尼腐蝕。

### 3. 保護層厚度對去鹽效果之影響

由圖 6 可知保護層 1cm 之試體去鹽多集中在表面約鋼筋前後 1cm 處，與圖 4 比較可知，保護層 4cm 之混凝土去鹽範圍較保護層 1cm 之試體深入內部。

### 4. 長鐵釘對去鹽效果之影響

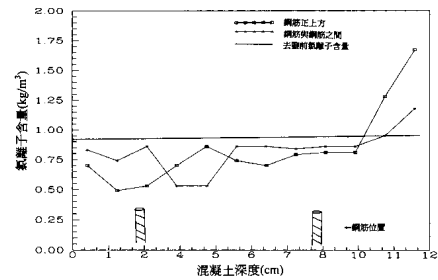


圖 7 保護層 2cm 含一離表面 2mm 之直立長釘，室溫去鹽通電 1662.62 Ahr/m<sup>2</sup>

Fig.7 The chloride distribution profile of 2-cm cover thickness concrete with a mold nail at room temperature after 1662.62 Ahr/m<sup>2</sup> desalination.

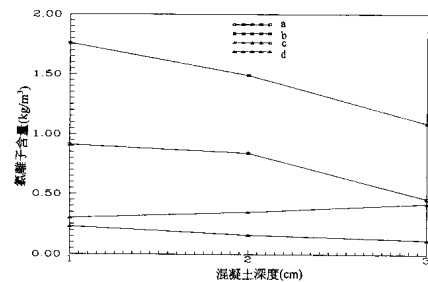


圖 8 氯離子分佈圖含 5wt % NaCl 河砂之混凝土 (a) 去鹽後 (b) 去鹽後靜置 14 個月含 100 % 海砂之混凝土 (c) 去鹽後 (d) 去鹽後靜置 14 個月

Fig.8 The chloride distribution profile of concrete with 5wt % NaCl, (a) after desalination, (b) after 14-month storage, with 100 % sea sand, (c) after desalination, (d) after 14-month storage.

如圖 7 所示為保護層厚 2cm，離混凝土表面 2mm 處有一根不與鋼筋接觸之直立鐵釘情況下，經去鹽後氯離子在混凝土中之分佈圖，由圖中可知仍然有去除氯離子之現象，鐵釘影響去鹽之效果不明顯。

### 5. 去鹽一年後之氯離子分佈

如圖 8 所示分別是添加 5wt%/NaCl 河砂之混凝土試體經 10 週之去鹽及含 100%海砂之混凝土試體經 14 週去鹽後並於實驗室放置 14 個月後，所測得鋼筋正上方之氯離子分佈。由圖可知去鹽一年後鋼筋正上方之氯離子含量大約增為原來的兩倍。這可能是由旁邊鋼筋之間去鹽去得較少之區域，擴散至氯離子濃度較低的鋼筋正上

方位置。由此可知氯離子的擴散速率相當快。因此在去鹽時，必須使整個試體之氯離子濃度均低於國家標準方能達到防止鋼筋腐蝕的目的，否則若只有鋼筋正上方因電場較大而快速達到國家標準以下，鋼筋周圍之氯離子濃度仍然偏高，則在短時間內鋼筋周圍之氯離子將擴散至鋼筋表面使得鋼筋因氯離子濃度過高而造成腐蝕。

#### 6. 去鹽一年後之鹼骨材評估

添加 5wt%NaCl 河砂之混凝土試體經 10 週之去鹽及含 100%海砂之混凝土試體經 14 週去鹽後並於實驗室放置 14 個月後，鑽心取樣做鹼骨材測試之結果。顯示有鹼骨材反應產生。此鹼骨材之產生可能是因為電解液中含有大量的  $\text{Na}^+$  離子，在去鹽過程中有大量的鹼金屬(Alkali)，再加上混凝土中的矽石(silica)則產生膠質的生成物，當環境中有濕氣存在時將會使膠體膨脹而使混凝土裂開。由文獻資料可知，如果結構物中不適合有  $\text{Na}^+$  離子存在，可在電解液中以  $\text{Li}^+$  取代  $\text{Na}^+$  以減少鹼骨材反應發生的情形。

#### 7. 去鹽一年後之試體中性化前後之氯離子分佈

含 100%海砂室溫去鹽及含 100%海砂 40 °C 去鹽之混凝土試體經 14 週去鹽後於在濕度約 60%之環境中通入  $\text{CO}_2$  加速中性化。當試體中性化後將試體鑽心取樣後，分析中性化前後之氯離子分佈，由圖 9 可知，水溶法所測得之氯離子分佈並無太大差異，由此可知，混凝土中性化後水溶性氯離子並沒有明顯增加，也就是說中性化固定態的氯離子並沒有立刻轉為水溶性之氯離子。

### 四、結論

1. 電解液溫度升高至 40 °C，混凝土去鹽之效率較室溫時高，且去鹽之分佈較均勻。
2. 在電解液室溫時去鹽，總電量增加只可減少離表面 5cm 範圍之氯離子，而無法趨離離表面 10cm 以後之氯離子。

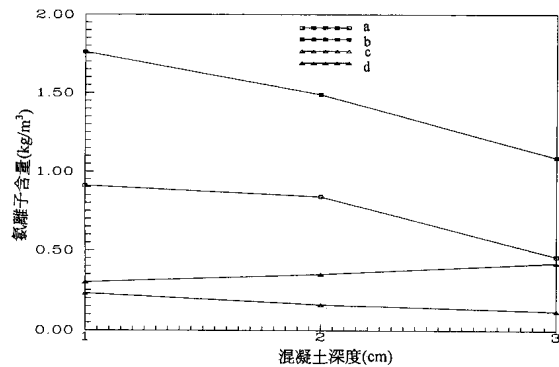


圖 9 中性化前後之氯離子分佈圖含 100 %海砂室溫去鹽後靜置 14 個月 (a) 中性化前(b) 中性化後含 100 %海砂 40 °C 去鹽後靜置 14 個月 (c) 中性化前 (d) 中性化後

Fig.9 The chloride distribution of concrete with 100 % sea sand desalination in 40 °C electrolyte and after 14-month storage (a) before carbonation, (b) after carbonation desalination in room temperature electrolyte and after 14-month storage (c) before carbonation, (d) electrolyte after carbonation.

3. 保護層 1cm 之試體去鹽多集中在表面約鋼筋前後 1cm 處，保護層 4cm 之混凝土去鹽範圍較保護層 1cm 之試體深入內部。
4. 靠近混凝土表面之鐵釘對去鹽之影響並不明顯。
5. 去鹽時必須使整個試體之氯離子濃度均低於國家標準方能達到防止鋼筋腐蝕的目的。否則若只有鋼筋正上方因電場較大而快速達到國家標準以下，鋼筋周圍之氯離子濃度仍然偏高，則在短時間內鋼筋周圍之氯離子將擴散至鋼筋表面而造成鋼筋腐蝕。
6. 去鹽 14 個月後，試體已有鹼骨材反應產生，這可能是因為去鹽期間有大量的  $\text{Na}^+$  離子擴散至混凝土中與矽石反應造成。
7. 中性化前後水溶性氯離子並沒有明顯變化，由此可知中性化之後，固定態的氯離子並沒有立刻轉為水溶性的氯離子。

#### 參考文獻

1. 林葆喜、李淑幸、施建志，”電化學去鹽技術可行性評估”，053830079
2. Jack Bennett ， Thomas J. Schue Chloride Removal Implementation Guide ， SHRP-S-347 ， National Research Council Washington ， D.C. 1993.
3. Jack Bennett ， Thomas J. Schue ， Kenneth C. Clear ， David L. Lankard ， William H. Hartt ， and Wayne J. Swiat ， Electrochemical Chloride Removal and Protection of Concrete Bridge Components ： Laboratory Studies ， SHRP-S-657 ， National Research council Washington ， D.C. 1993.
4. Michael J. Kane and Richard Brown ， The Effect of Chloride Ion Concentration Gradients on the Initiation of Localized Corrosion of Steel in Reinforced Concrete ， NO 286 ， Corrosion 94.
5. 約翰米勒，鋼鐵在碳酸化和/或氯化物污染混凝土內鈍化方法，中華民國專利公報編號 222680 。