

下水道混凝土管材的抗硫酸鹽對策與實踐

黃兆龍¹, 李承劭², 陳俊村³, 陳建成⁴

摘要

本研究主要係探討不同配比模式 [ACI 配比設計法及緻密配比設計法 (DMDA)]、不同水泥型別 (I 型水泥、II 型水泥、V 型水泥及鋁質水泥) 及不同卜作嵐材料添加量等, 共設計 6 組配比, 分別拌製混凝土製作試體並進行耐久性性質試驗, 作為評定其抗硫腐蝕耐久性之指標。研究結果顯示; 利用顆粒堆積之緻密配比設計法 (DMDA) 所拌製之混凝土, 不僅具高工作性, 各項相關性質皆有較佳之表現, 而使用 ACI 配比設計法設計之混凝土, 即使使用 II 型、V 型及鋁質水泥, 相應之工程性質皆不如以緻密配比設計法所拌製之混凝土。另外由研究結果顯示; 依據緻密配比設計法適當添加飛灰及爐石等卜作嵐材料, 可有效提升混凝土抗硫酸鹽侵蝕及耐化學 (強酸及強鹼) 之性能。最後彙整研究成果, 擬定下水道混凝土管材之抗硫酸鹽對策及應用方案。

關鍵詞: 下水道管材、緻密配比設計法、硫酸鹽侵蝕、耐化學 (強酸及強鹼)

The Practice of Anti-sulfate Strategy of Sewerage Concrete Pipe

Chao-Lung Hwang¹, Cheng-Hsiao Lee², Chun-Tsun Chen³, Jainn-Cheng Chen⁴

This research is to investigate concrete properties as a way of evaluating the concrete durability of anti-sulfate corrosion as well as acid and alkali resistance functions. Six groups of concrete specimens with different proportions, such as different proportion modes (ACI mixture proportion design, Densified mixture designed algorithm, (DMDA)), different cement types (Type I, Type II, Type V, aluminum cement) and the different increasing quantity of pozzolanic materials, are then blended. Results show that concrete produced by Densified Mixture Designed Algorithm will have a higher workability and better durability than those concrete designed by ACI mixture proportion, even it was blended by Type II or calcium aluminum cement. Results also demonstrate that if pozzolanic materials, such as fly ash and slag, are properly used in accordance with Densified Mixture Designed Algorithm, the anti-sulfate corrosion and acid and alkali resistance function will be enhanced. Finally to draft the sulfate resistant countermeasures and application programs of sewer concrete pipe from the research results.

Keywords : Sewerage Pipe, Densified mixture designed algorithm, (DMDA), Anti-sulfate, acid and alkali resistance

¹ Professor, Department of Construction Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, 10672, Taiwan, ROC (Tel:02-27353950, E-mail: cmr1@seed.net.tw).

² Post-Doctor, 國立台灣科技大學營建工程系博士後研究。

³ 國立台灣科技大學營建工程系博士班研究生。

⁴ 德霖技術學院營建科技系副教授。

一、前言

污水下水道工程為目前國家重大施政目標，近年來政府大力推展污水下水道工程，而台灣早在 1980 年代即興建下水道管線，在污水的浸淋及浸泡下，伴隨著產生老舊管線劣化與腐蝕之問題，如圖 1 所示，因此如何提升下水道管線的永續性乃是具有迫切性之課題，因此有必要探討並解決造成管線劣化及腐蝕的原因及防範對策。污水下水道管材包括混凝土管、陶瓷管、塑膠及鋼鐵管材，其中陶瓷管除了脆性外，基本上如同石器係永久經久耐用；鋼鐵材料有很好的韌性，但不耐腐蝕；塑膠管材長期有老化及脆化之問題；而混凝土管為最普遍除容易鑄造外，亦可以製作超大尺寸，但卻容易因表面析晶白華而產生腐蝕或表面剝落，管中鋼筋也易腐蝕。

有鑑於此，本研究將針對下水道混凝土管材抵抗硫酸鹽及強酸與強鹼侵蝕之能力等方面深入探討。一般防禦對策主要分為三種方法，第一種為表面隔離法，主要係在管材內部以塑膠內襯塗封，造成表面防衛系統，但是一般反應塑膠膜容易剝落，成效不彰。第二種為改變水泥品質之方法，主要係使用可降低水泥中會與硫化氫 (H_2S) 產生侵蝕的矽酸三鈣 (C_3S) 及鋁酸三鈣 (C_3A) 含量的卜特蘭 II 型及 V 型水泥，但是傳統的作法會使用過多水泥量，造成混凝土中矽酸三鈣 (C_3S) 及鋁酸三鈣 (C_3A) 總量過多的反效果，進而影響混凝土長期耐久性 [1]，結果混凝土仍可能還是被腐蝕，因而降低服務壽命。第三種為體質改良法，主要係利用控制降低水泥量之方式，降低混凝土中矽酸三鈣 (C_3S) 及鋁酸三鈣 (C_3A) 之總量，如此可有效防禦硫化氫 (HS) 之攻擊，以提昇混凝土管材之耐久性質 [2]。

基於以上之論點，傳統混凝土耐久性之設計依混凝土學會 (American Concrete Institute, ACI) 設計理念 [3]，主要考慮降低 W/B (或 W/C) 與提高強度品質，但是伴隨高水泥量會產生高水量，將增加混凝土總孔隙量且使孔徑愈大，對混凝土耐久性產生負面影響；另外以改變水泥型別為策略，此舉對提升耐久性效果十分有限，實有必要針對下水道混凝土管材耐久性進行設計。因此，本研究以「最緻密堆積、最低漿量及最大密度」之配比準則來設計下水道混凝土管材，採用粒料緻密混合比例，並利用緻密配比設計法 (Densified Mixture Design Algorithm, DMDA)，以定性定量之方式求得混凝土總用漿量，進而設計耐久混凝土管材。

二、硫酸鹽侵蝕機理及控制

2.1 一般民生污水下水道管材

下水道混凝土管材腐蝕主要為硫化氫 (H_2S) 所引起的，硫酸鹽腐蝕混凝土管材其腐蝕機理可分為三個過程 [4]：

1. 硫化氫氣體的產生：污水中含硫有機物的分解和硫酸鹽的厭氧還原。
2. 下水道中硫酸的生成：硫氧化菌將硫化氫氣體氧化為硫酸。
3. 硫酸對混凝土的腐蝕：硫酸與混凝土中的 $C\bar{}$ 及 CH 反應生成石膏；石膏再與水泥中的鋁酸三鈣 (C_3A) 反應生成鈣鉍石 (Ettringite, AFt)，造成混凝土管膨脹性破壞，反應式如式 (2-1) 至式 (2-4) 所示。

因此要防止硫酸鹽對混凝土構造物侵蝕，水泥中鋁酸三鈣 (C_3A) 含量愈低愈

佳。混凝土管材之耐久性以硫酸鹽侵蝕及鋼筋腐蝕為主要因素，以下就硫酸鹽侵蝕反應機理及預防方法說明如下 [5]：

(1). 硫酸鹽侵蝕的反應機理：



(2). 控制硫酸鹽侵蝕原則：

- (A). 降低 C₃S 及 C₃A 含量，即降低水泥用量。
- (B). 吸收氫氧化鈣 (CH)，即添加卜作嵐材料。
- (C). 降低水量 (H)，降低滲透動能，即加減水劑或強塑劑來減水。

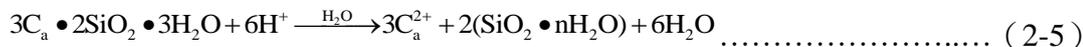
(3). 改善混凝土抵抗硫酸鹽侵蝕方法：

- (A). 降低水膠比。
- (B). 使用卜作嵐材料。
- (C). 於混凝土表面作防水，防止水份進入混凝土。
- (D). 減少水泥中 C₃A 及 C₃S 的含量。
- (E). 採用高壓蒸氣養護方式。

2.2 工業污水下水道管材

臺灣地區北中南設有許多科學園區，這些科學園區為重工業及電子工業匯集之處，加上工業園區，排放之各種強酸或強鹼的廢水，當然這些對污水下水道管材均含有不同程度的侵蝕作用，造成耐久性不佳之問題。

混凝土為高鹼性材料，因此受到鹼性侵蝕是相當小的，然而對酸性言，若 pH 值低於 5.5 時，則將造成甚大的侵蝕影響。通常農業、工業廢水或市內污水管均含有大量酸性物，結果[H+]離子將加速氫氧化鈣之溶解，甚至將會使 C-S-H 膠體受到侵蝕而分解變成低膠結能力之矽膠，造成混凝土表面的崩解。酸鹼侵蝕作用如果假設水泥產物為「托伯莫萊土」則方程式簡寫如式 (2-5) 所示。



由公式 (2-1) 中可觀察出，酸性離子或酸根 (H⁺) 侵蝕的途徑，也是先在水分下游離，才有可能對 C-S-H 膠體產生作用，所以如何降低混凝土之水分、減少混凝土中總體孔隙及降低水膠比 (W/B) 是必要的手段之一，在高性能混凝土配比中，採用卜作嵐材料及減低 W/S，和降低拌和水量及減少水泥漿體的方式並利用卜作嵐材料緻密混凝土巨觀結構系統及緻密填塞水泥漿微觀孔隙系統。

三、具體實踐計畫

3.1 試驗材料

本研究所使用之材料包括水泥、卜作嵐材料(包含爐石粉及飛灰)、粗細粒料、水及強塑劑等，其性質分別敘述如下：

1. 水泥：本研究所使用之水泥為台灣水泥公司所產生之第 I 型、第 II 型及第 V 型卜特蘭水泥，其性質符合 ASTM C150 或 CNS 61 第 I 型、第 II 型及第 V 型卜特蘭水泥的規格，購買後妥善儲存於乾燥環境中。其化學成分及物理性質如表 1 所示。
2. 爐石粉及飛灰：爐石粉係由中國鋼鐵公司所生產的水淬爐石粉，經中聯爐石資源化處理公司所提供細度 6000 (cm^2/g) 並符合 CNS 12594 規定之爐石粉。飛灰取自台電興達火力發電廠並符合 CNS 3036 規定之 F 級飛灰。
3. 粗細粒料：本研究所採用砂石處理場所生產之機製粒料，係由大安溪河床原石經破碎、烘乾與過篩處理後之粒料；粗粒料選取範圍為通過篩號尺寸 1/2" 至 No.4 之粒料；通過 No.4 至 No.100 為細粒料選取範圍。
4. 強塑劑 (SP)：本研究所使用之強塑劑成份為羧酸系高性能減水劑，性質介於 ASTM C494 中 F 和 G 型高性能減水劑之間。
5. 拌和水：本研究之拌和水，均採用自來水，符合 CNS 3090 混凝土用水相關規定。

3.2 試驗組別配置名稱及說明

本研究主要係探討不同配比模式 [ACI 配比設計法及緻密配比設計法 (DMDA)]、不同水泥型別 (I 型水泥、II 型水泥、V 型水泥及鋁質水泥) 及不同卜作嵐材料添加量等，共設計 6 組配比，分別以傳統富配比 (ACI) 及富勒緻密配比 (DMDA) 作為混凝土配比設計方法，拌製混凝土製作試體並進行耐久性質試驗，以定性與定量之方法來觀察混凝土產生劣化之情形，作為評定其抗硫腐蝕耐久性質之指標。其中本研究試驗組別配置名稱及說明如表 2 所示。

四、試驗結果與分析

4.1 配比設計結果分析

緻密配比設計法因考量不同卜作嵐材料性質，如飛灰成分較接近黏土等火山灰材料，故利用其填塞細粒料所遺留之空隙，使其粒料架構更加緻密，而爐石粉因其成分較接近水泥，則作為水泥使用 [6, 7]。此二種卜作嵐材料之使用，不僅可使混凝土更緻密，更可減少有害物質侵入之機會，再配合卜作嵐反應進行，消耗易溶於水之輕氧化鈣 (CH)，減少混凝土產生析晶 (白華) 及鹼骨材反應等不利混凝土耐久性之機會。因此，本研究為提昇下水道混凝土管材耐久性質則主要分為 4 個方面進行，第一為注入混凝土的不老基因，即石灰及火山灰，得添加卜作嵐材料增加膠體品質。第二為強化體質，即降低水膠比但提升水灰比，而增加水泥膠結漿濃度，且減少水泥用量。第三是增加體積穩定性，大量減少水量及水泥量。第四為粗粒料及隙粒料完全緻密堆積，以粒料為主幹。

4.2 硫酸鹽侵蝕試驗

硫酸鹽的侵蝕是常見的，在地下水中，尤其粘土層和海水中均含有大量硫酸鹽類，一旦滲入混凝土中與氫氧化鈣（CH）生成物結合成石膏鹽類，則產生「石膏反應壓力」，此時甚易進一步與「單硫型鋁酸鈣水化物」（ $C_3A \cdot CS \cdot 12H$ ）化合，形成具有膨脹性破壞能力之「鈣鈣石」（ $C_3A \cdot 3CS \cdot 32H$ ），導致混凝土產生表面粉化，甚至整片剝落破裂的損壞。本研究之硫酸鹽侵蝕試驗於齡期 28 天後，進行共 16 個週期之檢測。由圖 2 研究結果顯示，II 型及 V 型水泥混凝土試體至第 20 週期，試體重量變化各約原來之 97.6% 及 99.1%；鋁質及 I 型水泥混凝土試體至第 20 週期，試體重量變化各約原來之 94.8% 及 88.4%；改良與緻密配比設計之 I 型水泥混凝土試體至第 20 週期，試體重量變化各約原來之 100.9% 及 102.5%。

各型水泥混凝土試體 1-20 週期之試體外觀變化情況，如圖 3 所示，結果顯示除了改良與緻密配比設計之 I 型水泥混凝土受硫酸鹽侵蝕後之外觀較無明顯變化外，其餘各型水泥混凝土於 10 個週期後，表面均有明顯受侵蝕之痕跡。而由研究結果評估，II 與 V 型水泥混凝土雖強度低於鋁質水泥混凝土，然其抗硫酸鹽侵蝕能力表現較鋁質水泥混凝土為佳；I 型水泥混凝土由於 28 天之強度與超音波速皆低於其他型別，故於前 10 週期內，混凝土內部吸收甚多硫酸鹽，逐漸與水泥水化產物之單硫型鋁酸鈣水化物結合，生成具有膨脹能力之鈣鈣石（AFt），使其於 11 週期後，試體開始出現明顯表面剝離現象。然而，再由研究結果顯示；改良後與緻密配比之 I 型水泥混凝土，無論在強度、超音波速、表面電阻值與吸水率等表現皆良好，顯見其內部結構品質良好後，故抵抗外在劣化因子侵入之能力較佳，因此受硫酸鹽侵蝕之重量變化率不高。

4.3 耐化學（酸鹼）侵蝕試驗

本研究之混凝土耐化學（酸鹼）侵蝕試驗係參考 CNS 14813 之方式進行，將已放置超過 100 天之混凝土試體經切片後乾燥至室溫，然後置於 5 wt.% 硫酸水溶液或 10 wt.% 之氫氧化鈉水溶液中，觀察其抵抗酸性環境（ $PH=0\sim0.5$ ）與鹼性環境（ $PH=12.5\sim13$ ）之能力。各類型水泥混凝土於酸性環境之侵蝕結果，如圖 5 所示，其中當浸泡於酸性溶液之歷時達 120 小時後，表面均能清楚看出水泥漿體受硫酸溶液侵蝕過而粒料顯露出之情況。下水道混凝土管材配方之圓柱試體化學（酸）侵蝕試驗重量損失變化，如圖 4 所示，圖中顯示在歷時 648 小時後，改良與緻密配比設計之 I 型水泥混凝土之重量損失最高（約 3.5%），然而由之前混凝土表面電阻值與吸水率結果可瞭解其內部結構較緻密，抗滲性較佳。因此推斷此結果乃因其本身內部微觀結構較緻密，硫酸根離子侵蝕水泥漿體表面後無法滲入內部殘存於孔隙或缺陷中，故僅造成混凝土受侵蝕而重量損失，但未造成過多硫酸根離子殘留而使重量增加所致。下水道混凝土管材配方之圓柱試體耐化學（鹼）侵蝕試驗重量損失變化，如圖 6 所示，各類型水泥混凝土於鹼性環境之侵蝕結果照片顯示，當浸泡於鹼性溶液之歷時達 600 小時後，由於混凝土為鹼性材料，故結果皆較無明顯受侵蝕痕跡，如圖 7 所示，另外，除了鋁質水泥混凝土受輕微侵蝕外，其他類型混凝土重量均無損失情況。圖 8 結果顯示水泥漿量愈少，耐化學（強酸及強鹼）性質愈佳，而漿量低於 1.1 以下，可以符合規範要求值。鑽心試體耐化學（強酸及強鹼）侵蝕試體外觀變化情況，如圖 9 所示。

五、結論與建議

5.1 結論

本研究主要探討下水道混凝土管材，依據不同配比模式、不同水泥型別及不同卜作嵐材料添加量，設計 6 組配比混凝土。以各種試驗方法量測其相關性質，以作為評估下水道混凝土管材抗硫防蝕耐久性能之指標，其結論如下：

1. 利用「緻密配比設計法」添加適當之卜作嵐材料，可有效提升混凝土各項性質，且 DMDA 優於 ACI 配比設計之混凝土（包括使用 I 型水泥、II 型水泥、V 型水泥及鋁質水泥），因此具有較佳之抗硫防蝕及耐化學（強酸及強鹼）之性能。
2. 依據各項性質試驗結果顯示，下水道混凝土管材設計應具備之要件：
 - (1) 降低水膠比 (W/B)，以提升漿「質」。
 - (2) 採用卜作嵐礦物摻料，透過物理填塞與化學強化效應。
 - (3) 採用化學摻料，以降低總用水量。
 - (4) 增加固體顆粒材料（粒料）用量，以提昇長期強度與耐久性。
 - (5) 降低混凝土用水量，以提升體積穩定性。
 - (6) 降低水泥用量，耐久性效益較採用 II 及 V 型佳。
 - (7) 採用 DMDA 配比設計邏輯，可提升耐久性質。

5.2 建議

本研究針對下水道混凝土管材提出配比設計之建議，依下列條件為原則：

- (1) 水灰比 (W/C) ≥ 0.42 ；避免因自生收縮影響混凝土體積穩定性。
- (2) 水膠比 (WB) ≤ 0.40 ；確保混凝土強度品質。
- (3) 總用水量（拌和水+液態化學摻料） $\leq 160 \text{ kg/m}^3$ ；可間接降低漿體量，增加體積穩定性及耐久性。
- (4) 水固比 (W/S) ≤ 0.07 ；以增加體積穩定性及耐久性。
- (5) 水泥量 $< f'c/20$ ；降低水泥量（節能減碳），亦能減少 C_3S 及 C_3A 生成量。
- (6) 善用卜作嵐材料；可降低水泥量，並提升長期耐久性。

參考文獻

1. 黃兆龍，「混凝土性質與行為」，詹氏書局，2007。
2. 黃兆龍，「卜作嵐混凝土使用手冊」，科技圖書，2007。
3. Standard Practice for Selecting Proportions for Normal, Heavyweight, and Mass Concrete (ACI 211.1-91)，ACI Committee 211, Detroit, Mich: ACI., 2002.
4. 社團法人台灣下水道協會，「汙水下水道管材物理化學特性分析及相關檢驗標準專業服務」，內政部營建署，2010。
5. 黃兆龍，「卜作嵐混凝土耐硫酸鹽機理」，台灣下水道協會年論文，2009。
6. 黃兆龍、洪盟峰、湛淵源，「ACI 混凝土規範與緻密配比在防蝕耐久性設計之差異評估」，防蝕工程，第十六卷，第四期，2003，第 281 頁~296 頁。
7. 蔡志達、曾銘棟、黃兆龍，「混凝土污水管之耐久性設計與驗證」，防蝕工程，第十八卷，第一期，2004，第 13 頁~24 頁。

表 1 試驗用各型水泥、爐石及飛灰之化學成份與物理性質

試驗項目	水泥				爐石		飛灰	
	CNS 61	I 型	II 型	V 型	CNS 12549	中聯爐石	CNS 3036 (Type F)	台電興達廠
SiO ₂ (S)	-	20.42	21.08	21.15	-	33.31	-	50.25
Al ₂ O ₃ (A)	-	4.95	5.05	3.63	-	16.77	-	27.16
Fe ₂ O ₃ (F)	-	3.09	3.55	3.87	-	0.31	-	6.93
S+A+F	-	28.46	29.68	28.65	-	50.39	Min : 70	84.34
CaO	-	61.96	63.45	64.55	-	38.06	-	4.71
MgO	Max : 6.0	3.29	2.8	2.71	-	9.08	-	1.55
SO ₃	Max : 3.0	2.4	2.33	2.18	Max : 4.0	2.03	Max : 5.0	0.66
TiO ₂	-	0	0	0	-	0.47	-	0.98
Na ₂ O	-	0	0.17	0.16	-	-	Max : 5.0	0.42
K ₂ O	-	0	0.56	0.63	-	0.31	-	0.85
V ₂ O ₅	-	0.05	-	-	-	-	-	-
燒失量	Max : 3.0	0.51	-	-	-	0.31	Max : 6	5.33
不溶殘渣	Max : 0.75	0.08	-	-	-	-	-	-
C ₃ S	-	49	52.45	63	-	-	-	-
C ₂ S	-	21	20.87	13	-	-	-	-
C ₃ A	-	7.9	7.38	3.1	-	-	-	-
C ₄ AF	-	9.4	-	11.8	-	-	-	-
細度 (cm ² /g)	Min : 2800	3310	-	-	Min : 2800	6000	-	-
比重	-	3.15	-	-	-	2.853	-	2.168

表 2 混凝土管材試驗組別配置名稱及說明

項目	試體編號	編號名稱說明
1	II 型	指 II 型水泥混凝土。
2	V 型	指 V 型水泥混凝土。
3	鋁質	指鋁質水泥混凝土。
4	I 型	指 I 型水泥混凝土，以下作嵐材料取代水泥 50%，但單位重較輕（粒料較少）。
5	I 型改良	指 I 型水泥混凝土，以下作嵐材料取代水泥 50%，但單位重較重（粒料較多）。
6	I 型 NTUST	指 I 型水泥混凝土，但利用緻密混凝土配比做設計，並摻用以下作嵐材料，以物理緻密填塞與化學強化效應，作為提升混凝土性能之方式。



(a) 內側



(b) 外側

圖 1 下水道管壁內外側劣化腐蝕

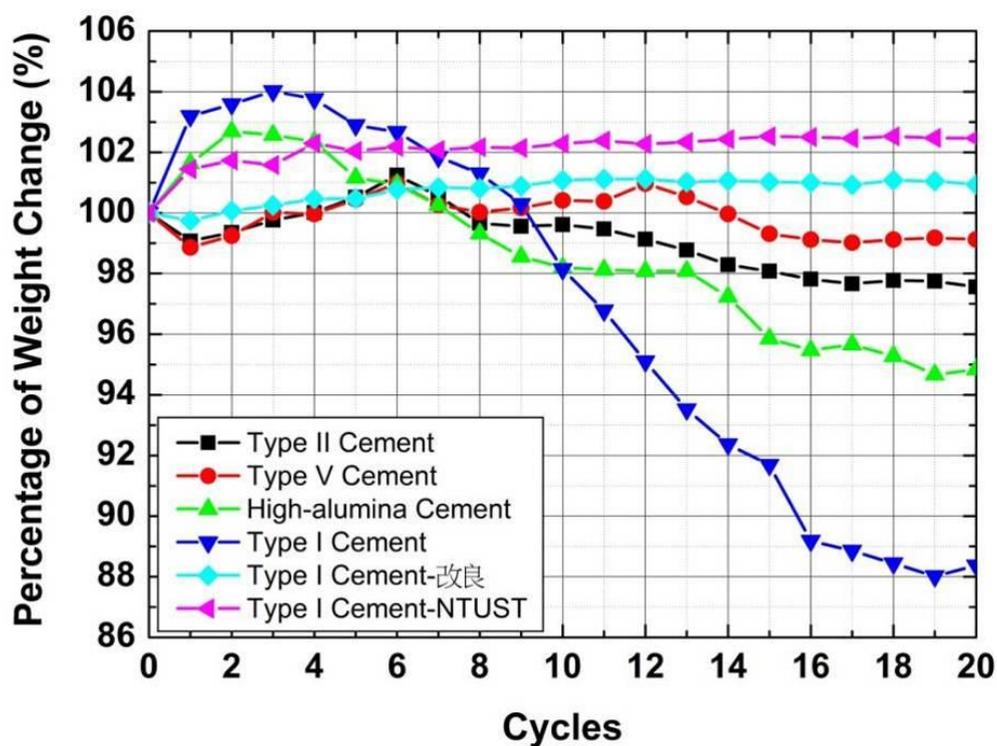


圖 2 各組硫酸鹽侵蝕重量變化試驗結果

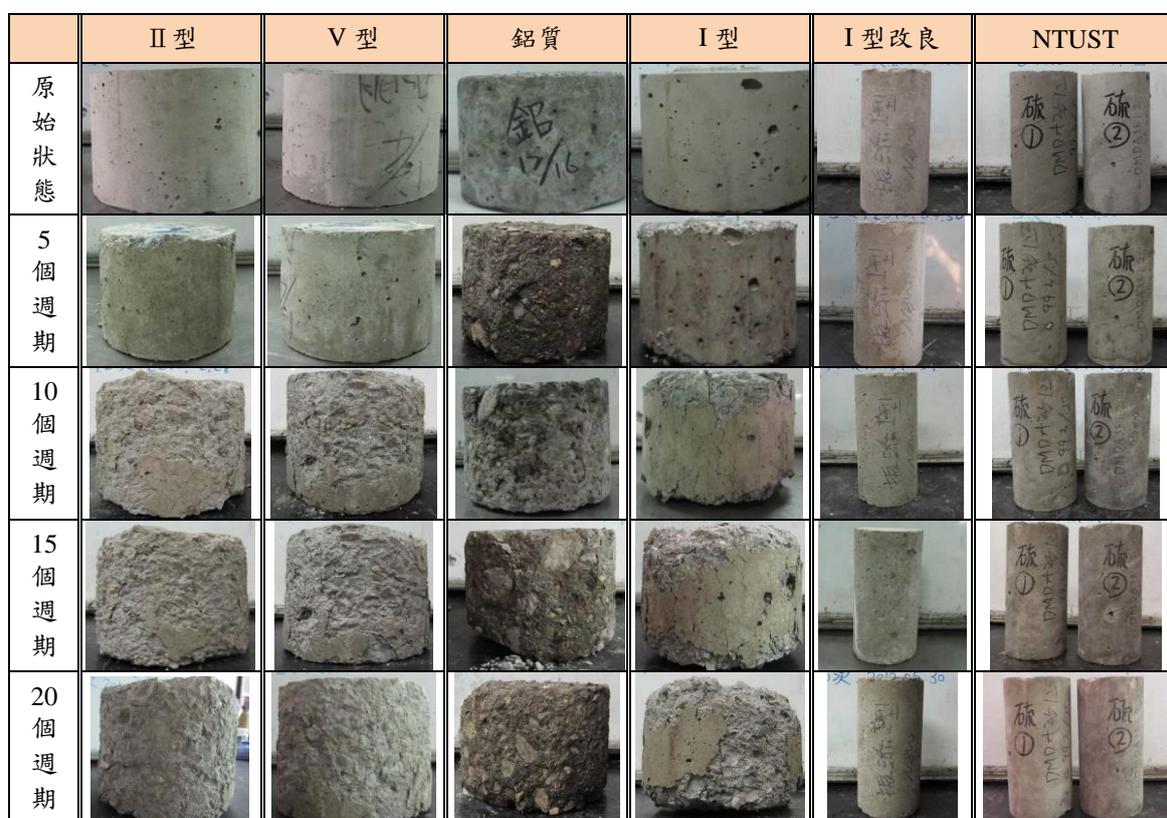


圖 3 圓柱試體硫酸鹽侵蝕試驗試體外觀變化情況

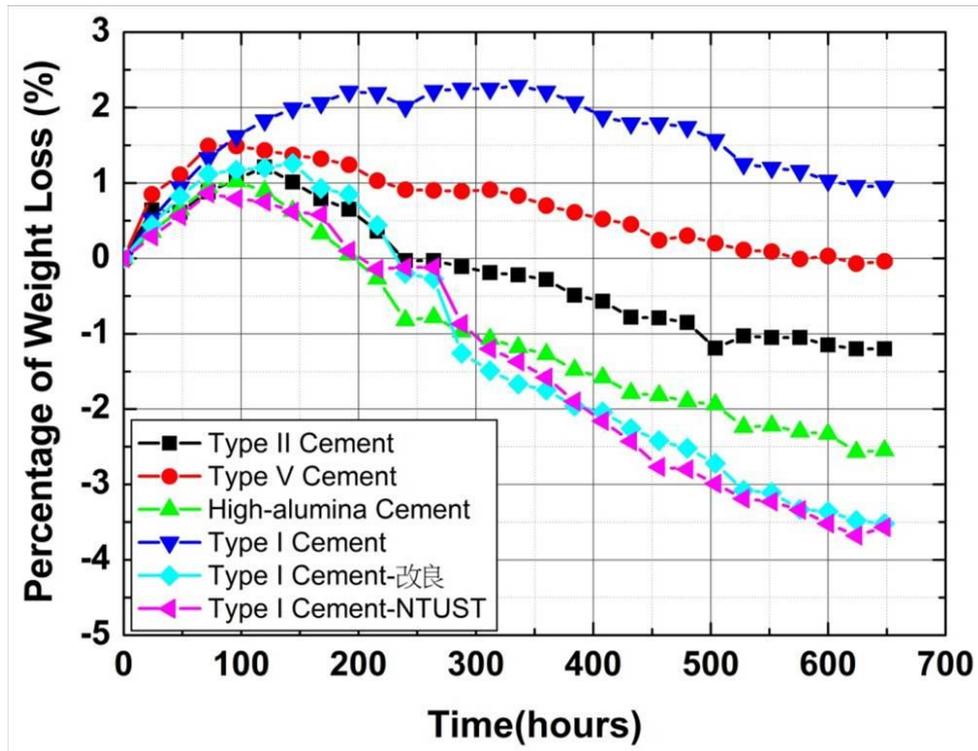


圖 4 各組耐化學（酸）侵蝕重量變化試驗結果

	II 型	V 型	鋁質	I 型	I 型改良	NTUST
初始情況						
120 個小時						
360 個小時						
480 個小時						
600 個小時						

圖 5 圓柱試體耐化學（酸）侵蝕試體外觀變化情況

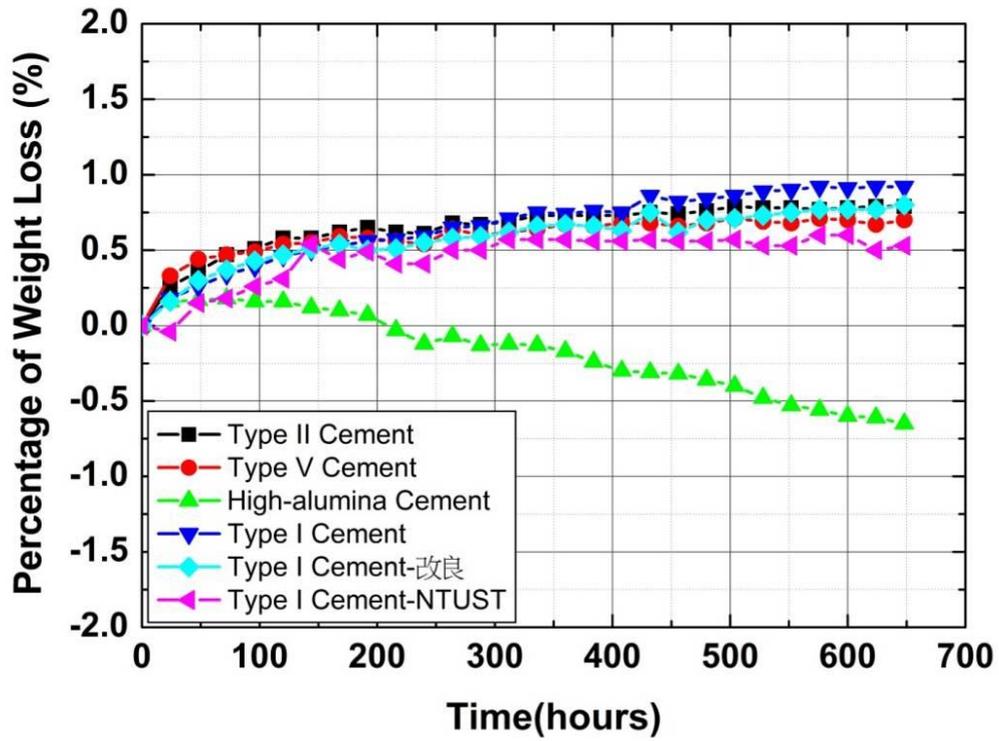


圖 6 各組耐化學（鹼）侵蝕重量變化試驗結果

	II型	V型	鋁質	I型	I型改良	NTUST
初始情況						
120個小時						
360個小時						
480個小時						
600個小時						

圖 7 圓柱試體耐化學（鹼）侵蝕試體外觀變化情況

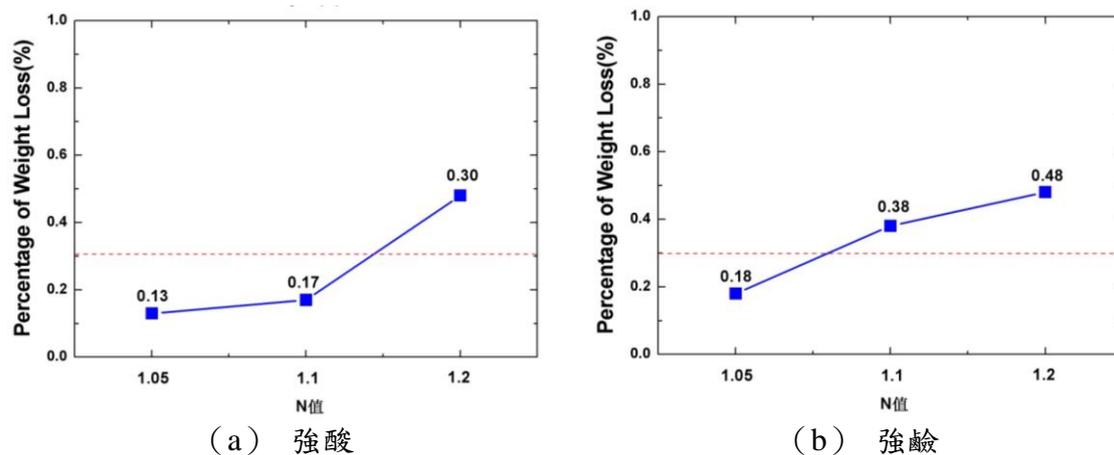


圖 8 水泥漿量與耐化學（強酸及強鹼）結果

強鹼	烘乾原始 24hr	
	浸泡硫酸溶液 24hr	
	浸泡硫酸溶液 96hr	
強酸	烘乾原始 24hr	
	浸泡硫酸溶液 24hr	
	浸泡硫酸溶液 96hr	

圖 9 鑽心試體耐化學（強酸及強鹼）侵蝕試體外觀變化情況