

# 外加剂对混凝土 TSA 腐蚀的抑制作用

杨长辉,班克成,刘本万

(重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400045)

**摘要:**研究了掺加化学外加剂的水泥净浆试件在 $(5 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、质量分数 5% 的硫酸镁溶液中浸泡 300d 的外观变化、强度发展及侵蚀产物,采用 X 射线衍射(XRD)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)等方法分析了侵蚀产物的组成。结果表明:甲酸钙能延缓水泥石发生 TSA 腐蚀,但不能阻止 TSA 发生,在 0.3%~0.7% 范围内,随着甲酸钙掺量的增加,水泥石抗 TSA 腐蚀的能力增强。硝酸钡能有效抑制水泥石中碳硫硅钙石的生成,原因是硝酸钡能结合生成碳硫硅钙石所需的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,从而降低了水泥石发生 TSA 腐蚀的程度。硝酸钡掺量在 1% 左右时,水泥石抗 TSA 性能较好。

**关键词:**化学腐蚀;化学外加剂;水泥净浆;碳硫硅钙石

**中图分类号:**TU528.042 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2011)02-0126-06

## Inhibiting Effect of Admixtures on TSA of Concrete

YANG Chang-hui, BAN Ke-cheng, LIU Ben-wan

(Materials Science and Engineering School, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

**Abstract:** The cement paste added with chemical admixtures is kept out  $(5 \pm 2)^\circ\text{C}$ , 5% in mass  $\text{MgSO}_4$  corrosion solution in 300 d of immersion. Its visual appearance, compressive strength and erosion products are studied. Its erosion products are analyzed by the way of X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). It shows that the calcium formate can delay the TSA of harden cement paste to occur, but can not stop the development of TSA. The resistance of mortar to TSA increases with the raise of calcium formate in the range of 0.3% to 0.7%. The reason why barium nitrate can inhibit the formation of thaumasite is that it can combine with  $\text{SO}_4^{2-}$  which is essential for the forming of thaumasite. Thus, the TSA of mortar is reduced in degree. The harden cement paste shows good resistance to TSA when barium nitrate is approximately 1% of cement.

**Key words:** chemical attack; chemical admixture; cement paste; thaumasite

碳硫硅酸钙型硫酸盐侵蚀(Thaumasite sulfate attack, 简称 TSA)是一种新型的硫酸盐腐蚀, Thaumasite 作为一种矿物早在 20 世纪 60 年代就被发现存在于受硫酸盐和碳酸盐共同侵蚀后的水泥基材料中,但长期以来并未引起人们的重视。20 世纪八十年代以来,随着工程破坏实例的增加和发生 TSA 破坏区域的扩大,这种耐久性破坏才逐渐被国内外所重视<sup>[1]</sup>。不同于传统硫酸盐腐蚀,当水泥基材料中发生 TSA 时,水泥石中的 CSH 凝胶分解,水

泥石逐渐由表及内变为泥状物,丧失结构强度。因此, TSA 腐蚀是一种破坏性更强的特殊硫酸盐腐蚀。根据大量研究表明<sup>[2]</sup>,混凝土中形成 Thaumasite 的条件为:低温(15℃以下, 20℃左右发生 TSA 腐蚀的实例报道)、环境中同时存在硫酸盐和碳酸盐、充足的水。

TSA 是一种化学腐蚀,由化学反应引起,从无机化学原理的角度,通过改变化学反应历程或提高反应原组分(水泥水化产物)的稳定性等措施,理应

收稿日期:2010-12-08

基金项目:重庆市自然科学基金重点资助项目(CSTC2007BA7019)

作者简介:杨长辉(1965-),男,教授,博士生导师,主要从事建筑材料研究,(E-mail)yehh@cqu.edu.cn。

可以延缓或抑制 TSA 的发生。国内外有关预防和抑制 TSA 的研究主要集中在矿物掺合料的作用方面<sup>[3]</sup>,有关化学外加剂对水泥基材料 TSA 的抑制研究鲜见报道。基于上述思路,主要研究甲酸钙和硝酸钡对水泥石抗 TSA 腐蚀性能的影响,选择前者的目的在于通过掺入该组分,提高水泥石早期水化速率和水泥石的密实度,选择后者的目的在于以其作反应组分,通过化学反应  $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$  降低  $SO_4^{2-}$  在水泥表层的浓度。期望通过上述外加剂

的加入改善水泥石抗 TSA 腐蚀的性能。

## 1 原材料及实验方法

### 1.1 原材料

水泥:重庆拉法基水泥熟料+5%二水石膏混磨而得,比表面积  $350 \text{ m}^2/\text{kg}$ ,密度  $3.15 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。石粉:四川省安县华西矿粉有限公司生产,纯度 $\geq 99.0\%$ ,白度 $\geq 95$ 度,比表面积  $461 \text{ m}^2/\text{kg}$ ,水泥的主要化学成分见表1,石粉的主要化学成分见表2。

表1 水泥的化学成分/%

材料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	烧失量
水泥	19.39	4.66	65.50	3.29	1.68	1.25	0.31	1.07

表2 石粉的化学成分/%

材料	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IL
石灰石	0.18	54.47	0.40	41.95

化学外加剂:甲酸钙,化学纯试品;Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,分析纯试品。工业用的 MgSO<sub>4</sub> 晶体,纯度为 96%,用于配置侵蚀溶液。试验拌和用水采用饮用水。

### 1.2 试验方法

按照配合比设计表所示材料比例拌制浆体,成型  $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$  立方体试件,24 h 后拆模,水中标准养护至 28 d,再浸泡于 5%的 MgSO<sub>4</sub> 溶液中,密封置于  $5 \pm 2^\circ\text{C}$  低温箱内,每 2 个月更换 1 次溶液,保持溶液与试件体积比约为 2:1。至一定龄期,观测试样外观、测试试件强度、分析侵蚀产物。

侵蚀产物分析过程如下,取少量硫酸盐侵蚀产物于  $50^\circ\text{C}$  下烘 24 h,然后取出用玻璃研钵充分研磨,过 200 目标准方孔筛,取适量筛下物进行微观分析。采用日本理学公司 D/MAX-III C 型 X 射线衍射仪测试侵蚀样品晶相组成,仪器参数:CoK $\alpha$  靶,管压 35 kV,电流 30 mA,扫描步长  $0.02^\circ$ ,扫描速度  $8^\circ/\text{min}$ ;扫描范围  $(2\theta) 5 \sim 70^\circ$ 。采用 Nicolet 5DXC 傅立叶转变红外光谱分析仪分析侵蚀产物的结构特征,确定侵蚀类型。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 甲酸钙对水泥石抗 TSA 性能的影响

研究了甲酸钙对水泥石抗 TSA 性能的影响,

水泥石按表 3 比例制备,试件编号分别为 M0、M1、M2、M3。侵蚀溶液 MgSO<sub>4</sub> 的浓度为 5%(侵蚀溶液浓度以质量分数计)。

表3 水泥浆体配制比例/wt. %

编号	水泥	甲酸钙/%	石灰石粉	水
M0	100	—	30	52
M1	100	0.3	30	52
M2	100	0.5	30	52
M3	100	0.7	30	52

#### 2.1.1 甲酸钙对水泥石外观质量的影响

图 1 为试件 M0、M1、M2、M3 浸泡在  $5^\circ\text{C}$ 、5%的硫酸镁溶液中 300 d 后外观的变化。由图可见,空白样(M0)棱角脱落,表层严重剥落,有明显泥状物生成,腐蚀现象最为严重。其他条件一定时,甲酸钙掺量不同的水泥石受硫酸盐侵蚀破坏程度不同,掺 0.3%甲酸钙试样(M1)棱角脱落,表面开裂现象明显,被腐蚀脱皮,侵蚀破坏严重,测试抗压强度的过程发现,M1 试件内核仍坚硬,表层以下有白色泥状物生成,特征类似典型的 TSA 破坏。掺 0.5%甲酸钙试样(M2)从外观上看腐蚀程度较 M1 轻,棱角脱落,表面有一定量白色泥状物生成,但表面开裂现象不明显。掺 0.7%甲酸钙试样(M3)腐蚀程度最轻,局部棱角脱落,有少量的泥状物生成。从外观被侵蚀破坏的程度看,水泥石抗硫酸盐侵蚀的性能由强到弱排列依次是:M3>M2>M1>M0。

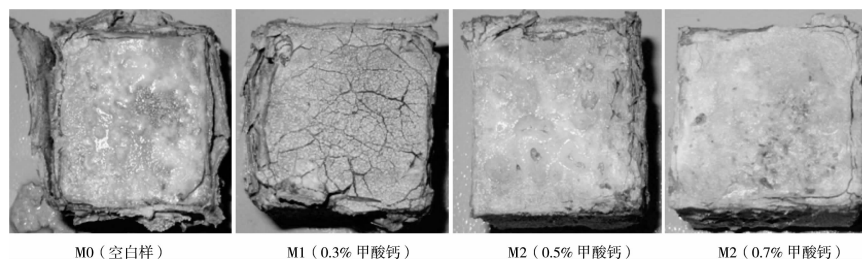


图1 水泥净浆试件浸泡于 MgSO<sub>4</sub> 侵蚀溶液 300 d 的外观变化

### 2.1.2 甲酸钙对水泥石强度发展的影响

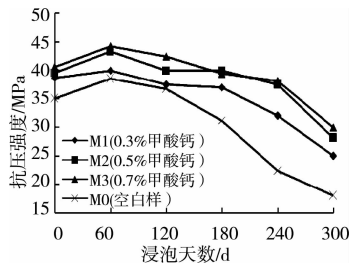


图2 试件浸泡于侵蚀溶液中 300 d 后强度变化

图2是水泥石浸泡在5°C、5%的硫酸镁溶液中300 d后抗压强度的变化。由图可见,侵蚀0~60 d,试件的抗压强度有不同程度的提高,这是持续生成的水化产物填充于水泥石孔隙中使结构更为致密的结果,其中,掺甲酸钙的试件抗压强度较未掺甲酸钙试件的强度高,这是其促进水泥早期水化作用的表现;侵蚀60~120 d,试件的抗压强度有下降的趋势,试件开始受到不同程度的腐蚀;侵蚀120~240 d,试件抗压强度有明显下降,其中空白样M0的下降幅度最大,掺甲酸钙的试件强度下降幅度较小,可能是甲酸钙改善了水泥石的表面结构,有利于阻止有害离子的渗入,从而延缓了腐蚀破坏的发生,提高了水泥石抗低温硫酸盐腐蚀的性能;侵蚀240~300 d,试件的抗压强度持续下降,掺甲酸钙的试件强度下降幅度较空白样M0大,但最终的抗压强度仍比M0高,说明随着侵蚀时间的增长,侵蚀离子侵入到水泥石内部,腐蚀仍不可避免。经300 d侵蚀,编号M0、M1、M2、M3试样的抗压强度损失率分别为53.2%、37.5%、35.1%和32.3%。从抗压强度损失率比较,水泥石抗硫酸盐腐蚀破坏的能力由强到弱排列依次为:M3>M2>M1>M0,表明在0.3%—0.7%范围内,随甲酸钙掺量提高,水泥石抗TSA腐蚀的能力增强。

### 2.1.3 侵蚀产物微观结果分析

#### 1) X射线衍射分析(XRD)

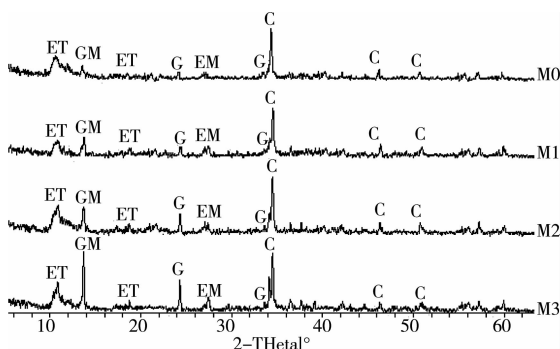


图3 水泥试件浸泡于硫酸镁溶液中 300 d 后侵蚀产物的 XRD 图谱

图3为试件经5°C、5% $MgSO_4$ 溶液侵蚀300 d后侵蚀产物的XRD图谱,由图可见,侵蚀产物中主要晶相为钙矾石( $E: d=9.73, 3.88, 4.65 \text{ \AA}$ )或/和碳硫硅钙石( $T: d=9.56, 5.51, 3.41 \text{ \AA}$ )和石膏( $G: d=7.630 2, 4.280 5, 3.064 0 \text{ \AA}$ ),其中,钙矾石和碳硫硅钙石晶体的主特征峰非常接近,单凭XRD衍射图谱很难将两者区分开<sup>[4-5]</sup>。样品中存在一定数量的方解石( $C: d=3.033 2, 2.285 5, 1.874 5 \text{ \AA}$ ),方解石主要来自于填料;侵蚀产物中还含有一定数量的单碳型水化铝酸钙( $M: d=7.535 0, 3.768 4, 2.509 8 \text{ \AA}$ ),由单碳型水化硫铝酸钙(AFm)与 $CaCO_3$ 转换反应形成,该产物较AFm具有更高的强度和更好的稳定性<sup>[6]</sup>;依据钙矾石或/和碳硫硅钙石强度特征峰判断,掺0.7%甲酸钙试件(M3)图谱中钙矾石或碳硫硅钙石的相对含量最少。按石膏特征峰强度判断,水泥石中石膏含量由高至低的顺序依次为M3>M2>M1>M0。M0中石膏含量最少,可能是部分石膏作为生成碳硫硅钙石的反应物而被消耗<sup>[7]</sup>;M3中石膏含量较多,可能是因为M3正处在石膏生成期或者是由石膏生成期向碳硫硅钙石生成期转变的过渡阶段。

#### 2) FTIR

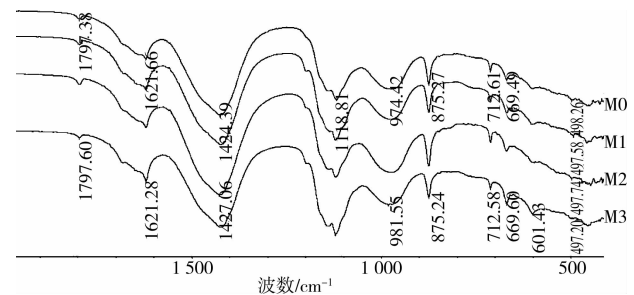


图4 试件浸泡于硫酸盐溶液中 300 d 后侵蚀产物的 FTIR 图谱

图4是试件经5°C、5% $MgSO_4$ 溶液侵蚀300 d后侵蚀产物的FTIR图谱。500  $cm^{-1}$ 处特征谱带由 $SiO_6$ 基团弯曲振动引起,碳硫硅钙石是水泥基材料体系中唯一含六配位Si的物质,而水泥石发生TSA破坏的主要产物是碳硫硅钙石<sup>[8]</sup>,因此,碳硫硅钙石存在与否可以作为水泥石中是否发生了TSA的判断。由图4可见,M0、M1、M2图谱中500  $cm^{-1}$ 处特征谱带明显,说明M0、M1、M2发生了TSA破坏,M3图谱中500  $cm^{-1}$ 特征谱带相对不明显,说明该样品中碳硫硅钙石的数量有限,M3正处在石膏生成期向碳硫硅钙石生成期转变的阶段。根据500  $cm^{-1}$ 处特征谱带强弱判断,样品中碳硫硅钙石的含量由多到少排列为:M0>M1>M2>M3。4个图谱

中在  $1400\text{ cm}^{-1}$  附近和  $875\text{ cm}^{-1}$  都有明显振动,说明存在方解石或者含有  $\text{CO}_3^{2-}$  基团的物质;在  $1100\text{ cm}^{-1}$  附近的特征谱带说明含有  $\text{SO}_4^{2-}$  基团<sup>[9-11]</sup>,在  $980\text{ cm}^{-1}$  附近存在一较宽特征谱带,已有研究认为<sup>[12]</sup>,该特征谱带由 4 面体配位的  $\text{SiO}_4^{2-}$  基团伸缩振动引起,样品中可能存在一定数量的无定形水化硅酸钙。在  $1680\text{ cm}^{-1}$  左右还存在一个微弱的特征谱带,说明含有 O—H 基团。结合试件的外观和强度的变化可以认为,水泥石抗 TSA 破坏的性能由优到劣为  $\text{M3} > \text{M2} > \text{M1} > \text{M0}$ 。

综上所述,在  $0.3\% \sim 0.7\%$  范围内,水泥石抗 TSA 腐蚀的性能随着甲酸钙掺量的提高而增强,在水泥石中掺入甲酸钙能延缓水泥石发生 TSA 破坏,但不能阻止 TSA 发生,甲酸钙作为一种早强剂,可以使水泥石的结构更致密,提高早期强度,有利于防止有害离子的渗透;在  $5\% \text{MgSO}_4$  溶液中,镁盐侵蚀是水泥腐蚀的主导形式<sup>[13]</sup>,随着侵蚀时间的延长,侵蚀离子进入水泥石内部,氢氧化钙(CH)被转化为溶解度极低的氢氧化镁(MH),降低了水泥石孔溶液 pH 值(MH 饱和溶液 pH 值为 10.5 左右),C—S—H 凝胶稳定性降低,导致混凝土强度下降。甲酸钙只能延缓水泥石发生 TSA 破坏,不能从根本上抑制 TSA 的发生。

## 2.2 硝酸钡对水泥石抗 TSA 性能的影响

研究了硝酸钡对水泥石抗 TSA 性能的影响。水泥石按表 4 制备,试件编号分别为 M4、M5、M6。侵蚀介质为  $5\% \text{MgSO}_4$  溶液。

表 4 水泥浆体配合比/wt. %

编号	水泥	硝酸钡/%	石灰石粉	水
M4	100	0.5	30	52
M5	100	1.0	30	52
M6	100	2.0	30	52

### 2.2.1 硝酸钡对水泥石外观质量的影响

水泥石浸泡在侵蚀溶液中 4 个月时,掺  $0.5\%$  硝酸钡的试件(M4)棱角开始轻微开裂,但是无白色泥状物生成;掺  $1\%$  硝酸钡的试件(M5)未发生明显侵蚀破坏;掺  $2\%$  硝酸钡的试件(M6)棱角微开裂。侵蚀八个月时,M4 棱角开裂,表层有轻微隆起,少量白色泥状物生成;M5 试件棱边轻微开裂,无白色泥状物生成;M6 棱角剥落,表层有轻微隆起。图 5 为试件浸泡在  $5^\circ\text{C}$ 、 $5\%$  浓度的硫酸镁溶液中 300 d 后外观的变化。从图中可以看出,空白样(M0)棱角脱落,表层严重剥落,有明显泥状物生成,腐蚀严重。M4 表面有大量白色泥状物生成,表面轻微起伏,有局部地方开裂,棱角开始出现腐蚀现象。M5 棱角完好,表面有少量泥状物生成,无开裂、隆起,试件外观相对完整,腐蚀现象不明显。M6 棱角+微开裂、有少量脱落,表层开始腐蚀脱皮,有掉角,表面无明显泥状物生成。对比空白样 M0 可以得出,硝酸钡可以抑制水泥石发生 TSA 腐蚀,从外观表现上看,水泥石抗硫酸盐侵蚀的性能由优到劣排列依次是:  $\text{M5} > \text{M4} > \text{M6} > \text{M0}$ 。

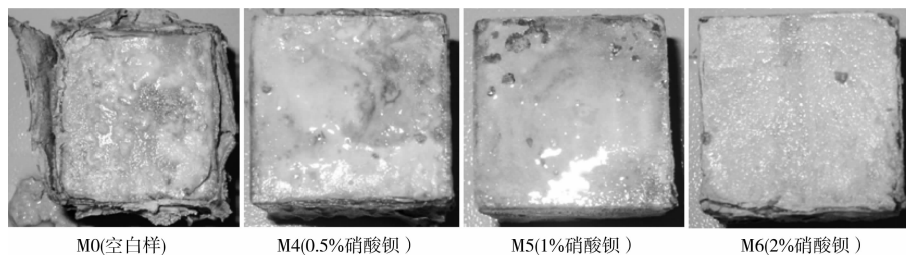


图 5 试件浸泡于侵蚀溶液 300 d 后外观变化

### 2.2.2 硝酸钡对水泥石强度发展的影响

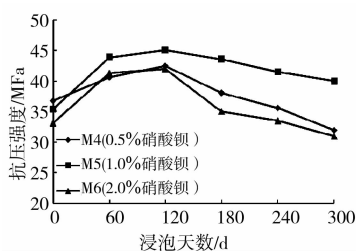


图 6 试件浸泡于侵蚀溶液中 300 d 后强度变化

图 6 是试件经  $5^\circ\text{C}$ 、 $5\% \text{MgSO}_4$  溶液侵蚀浸泡 300 d 后强度发展变化。由图可见,侵蚀  $0 \sim 60\text{ d}$ ,各试件抗压强度有不同程度的提高,这是因为水泥颗粒不断水化,水化产物大量生成,水泥石强度增长;侵蚀  $60 \sim 120\text{ d}$ ,各试件的抗压强度缓慢增长,可能是硝酸钡结合了溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,硫酸盐早期破坏作用相对较弱,水泥颗粒持续水化;侵蚀  $120 \sim 240\text{ d}$ ,试件抗压强度下降,M6 的强度下降最为明显,M5 强度下降的幅度最小;侵蚀  $240 \sim 300\text{ d}$ ,各试件抗压

强度持续下降, M5 强度降低最少, 浸泡 300 d 后的抗压强度最高, 说明 M5 抗低温硫酸盐侵蚀的性能最好。和侵蚀前相比, M4、M5 和 M6 的抗压强度损失率分别为: 24.7%、11.1% 和 26.2%。从抗压强度损失率看, 水泥石抗硫酸盐侵蚀的性能由优到劣排列依次为: M5 > M4 > M6。试件强度变化反映的被侵蚀程度与外观质量变化结果一致。

### 2.2.3 侵蚀产物微观结果分析

#### 1) XRD

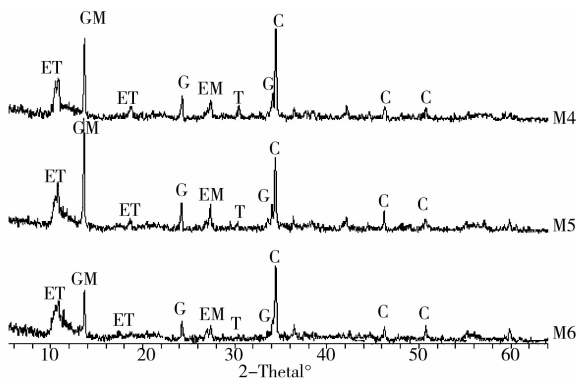


图 7 试件浸泡于硫酸盐溶液中 300 d 后侵蚀产物的 XRD 图谱

图 7 为试件经 5℃、5% MgSO<sub>4</sub> 溶液侵蚀 300 d 后侵蚀产物的 XRD 图谱。侵蚀产物中的主要晶相物质是钙矾石(E)和/或碳硫硅钙石(T)、石膏(G)、方解石(C)以及少量的单碳型水化铝酸钙(M), 掺 0.5% 硝酸钡试件(M4)和掺 2.0% 硝酸钡试件(M6)图谱中钙矾石和/或碳硫硅钙石的主特征峰相比 1.0% 硝酸钡(M5)试件明显, 说明 M4 和 M6 中钙矾石和/或碳硫硅钙石的含量无明显差别, M5 中钙矾石和/或碳硫硅钙石的含量较 M4 和 M6 少。据石膏(G:  $d = 7.630\ 2, 4.280\ 5, 3.064\ 0\ \text{\AA}$ ) 峰强判断, M5 中石膏含量最多, 结合试件外观分析, M5 主要发生石膏型硫酸盐侵蚀, M4、M6 可能生成了碳硫硅钙石, 但还是以石膏型侵蚀为主。方解石(C:  $d = 3.034\ 9, 2.494\ 4, 2.285\ 0\ \text{\AA}$ ) 主要来自于填料及表层水泥石碳化生成的 CaCO<sub>3</sub>; 试样中还含有一定数量的单碳型水化铝酸钙(M:  $d = 7.535\ 0, 3.768\ 4, 2.509\ 8\ \text{\AA}$ ), 主要由单硫型水化硫铝酸钙(AFm) 转换而来。3 种样品中都没有氢氧化钙(CH) 存在, 可能被生成石膏和碳硫硅钙石的反应所消耗<sup>[14-15]</sup>。

#### 2) FTIR

图 8 是试件经 5℃、5% MgSO<sub>4</sub> 溶液侵蚀 300 d 后侵蚀产物的 FTIR 图谱, 掺 0.5% 硝酸钡的试件(M4)和掺 2% 硝酸钡的试件(M6) 500 cm<sup>-1</sup> 处特征谱带明显, 说明侵蚀产物中有碳硫硅钙石生成, 掺

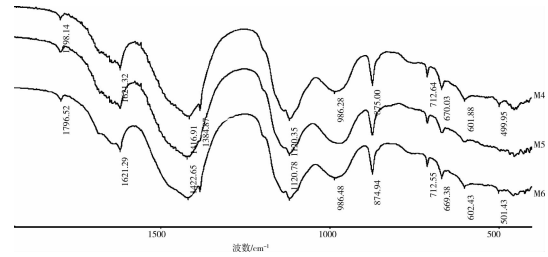


图 8 试件浸泡于硫酸盐溶液中 300 d 后侵蚀产物的 FTIR 图谱

1.0% 硝酸钡的试件(M5)中 500 cm<sup>-1</sup> 处特征谱带不明显, 说明侵蚀产物中没有碳硫硅钙石生成或是含量极少。结合外观变化、强度发展、以及 XRD 分析, M5 表现为传统硫酸盐腐蚀, M4、M6 虽然生成碳硫硅钙石但仍以石膏型破坏为主; 1 400 cm<sup>-1</sup> 附近和 875 cm<sup>-1</sup> 处特征谱带说明侵蚀产物中存在方解石和其他含 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 基团的物质; 1 100 cm<sup>-1</sup> 附近的特征谱带说明含有 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 基团; 1 685 cm<sup>-1</sup> 处特征谱带由 O—H 基团弯曲振动产生, 说明侵蚀产物中有含结晶水的物质。从由 SiO<sub>6</sub> 基团弯曲振动引起的 500 cm<sup>-1</sup> 处特征谱带强弱判断, 碳硫硅钙石的含量由多到少排列依次为: M6 > M4 > M5。

由以上分析可知, 3 种硝酸钡掺量的试件中, 掺 1.0% 硝酸钡的试件(M5)抗水泥石 TSA 腐蚀的效果最佳, 硝酸钡掺量低于 1.0% 时, 水泥石抗 TSA 性能随掺量提高而增强, 掺量大于 1.0% 时, 水泥石抗 TSA 性能随掺量提高而减弱。水泥石中掺入硝酸钡能结合游离的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 生成不易溶于水的硫酸钡, 而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子直接参与到生成碳硫硅钙石的反应中, 它是水泥石发生 TSA 腐蚀破坏必不可少的反应组分之一<sup>[16]</sup>, 理论上硝酸钡的掺量越大水泥石发生 TSA 破坏的程度越小, 但硝酸钡同时对水泥具有缓凝作用, 当硝酸钡掺量大于 1% 时, 缓凝效果特别明显, 导致水泥水化速率减慢, 同一龄期水泥水化程度和强度降低, 水泥石表层密实度减弱, 抵抗 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子侵入的能力下降, 腐蚀几率增大, 水泥石抗 TSA 的能力降低。

## 3 结论

1) 甲酸钙能延缓水泥石发生 TSA 破坏, 不能从根本上抑制 TSA 的产生, 在 0.3%~0.7% 范围内, 随着甲酸钙掺量的提高, 水泥石抗 TSA 腐蚀的能力增强。

2) 硝酸钡能在一定程度上改善水泥石抗 TSA 性能, 其效果与掺量有关, 掺量在 1% 左右, 水泥石抗 TSA 性能较好。

## 参考文献:

- [1] DRÁBIK M, TUNEGA D. Computer simulations of hydrogen bonds for better understanding of the data of thermal analysis of thaumasite[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 85(2): 469-475.
- [2] TSIVILIS S, SOTIRIADIS K, SKAROPOULOU A. Thaumasite form of sulfae attack (TSA) in limestone cement pastes [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27: 1711-1714.
- [3] BELLMANN F, STARK J. Prevention of thaumasite formation in concrete exposed to sulphate attack [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007(37): 1215-1222.
- [4] KÖHLER S, HEINZ D, URBONAS L. Effect of ettringite on thaumasite formation [J]. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(4): 697-706.
- [5] MA BAO-GUO, GAO XIAO-JIAN. Thaumasite formation in a tunnel of Bapanxia dam in western China [J]. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(4): 716-722.
- [6] 高小建, 马保国, 朱洪波. 含石灰石粉水泥砂浆在低温环境中的硫酸盐侵蚀 [J]. *材料研究学报*, 2005, 19(6): 644-650.  
GAO XIAO-JIAN, MA BAO-GUO, ZHU HONG-BO. Sulfate attack on cement mortar containing limestone powder at lower temperature [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2005, 19(6): 644-650.
- [7] SCHMIDT T, THOMAS A. Thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation [J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(3): 337-349.
- [8] SCHMIDT T, LOTHENBACH B, ROMER M, et al. A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation [J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38: 337-349.
- [9] ZHOU Q, HILL J, BYARS E A, et al. The role of pH in thaumasite sulfate attack [J]. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36: 160-170.
- [10] CILIBERTO E, IOPPOLO S, MANUELLA F. Ettringite and thaumasite: A chemical route for their removal from cementitious artefacts [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2008, 9: 30-37.
- [11] PIPILIKAKI P, PAPAGEORGIOU D, DIMITROULA M, et al. Microstructure changes in mortars attacked by sulphates at 5°C [J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23: 2259-2264.
- [12] PAJARES I, MARTINEZ-RAMIREZ S, BLANCO-VARELA M T. Evolution of ettringite in presence of carbonate, and silicate ions [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2003, 25: 861-865.
- [13] MA BAO-GUO, LUO ZHONG-TAO. Influence of environmental characteristics on sulfate attack types of cement mortars [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, 35(11): 1561-1566.
- [14] BELLMANN F, STARK J. The role of calcium hydroxide in the formation of thaumasite [J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38: 1154-1161.
- [15] BELLMANN F, STARK J. The role of calcium hydroxide in the formation of thaumasite [J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(10): 1154-1161.
- [16] PIPILIKAKI P, PAPAGEORGIOU D, TEAS CH, et al. The effect of temperature on thaumasite formation [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2008, 30(10): 964-969.

(编辑 胡玲)

(上接第 121 页)

- [12] YASUI H, KOMATSU K, GOEL R, et al. Minimization of greenhouse gas emission by application of anaerobic digestion process with biogas utilization [J]. *Water Science and Technology*, 2005, 52(1-2): 545-552.
- [13] TILCHE A, GALATOLA M. The potential of bio-methane as bio-fuel/bio-energy for reducing greenhouse gas emissions: A qualitative assessment for Europe in a life cycle perspective [J]. *Water Science and Technology*, 2008, 57(11): 1683-1692.
- [14] POULESEN T G, HANSEN J A. Assessing the impacts of changes in treatment technology on energy and greenhouse gas balances for organic waste and wastewater treatment using historical data [J]. *Waste Management and Research*, 2009, 27(9): 861-870.
- [15] IPCC. 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories [R]. Geneva: 2006.
- [16] 绿色和平组织. 中国发电集团气候影响排名 [R]. 北京: 2009.
- [17] 陈萌, 韩大伟, 吉芳英, 等. 城市污水处理厂污泥热值及影响因素分析 [J]. *给水排水*, 2008, 34(4): 37-40.
- CHEN MENG, HAN DA-WEI, JI FANG-YING, et al. On sludge heat value examination and its influencing factors of municipal wastewater treatment plants [J]. *Water and Wastewater Engineering*, 2008, 34(4): 37-40.
- [18] GARCIA C, COSTA H F, AYUSO M. Evaluation of the maturity of municipal waste compost using simple chemical parameters [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1992, 23(13-14): 1501-1512.
- [19] 赵由才, 牛冬杰, 柴晓利. 固体废物处理与资源化 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [20] 郭名女, 唐强, 李建雄, 等. 城镇污水厂污泥与煤混烧发电的技术经济分析 [J]. *中国给水排水*, 2008, 24(16): 22-25.  
GUO MING-NV, TANG QIANG, LI JIAN-XIONG, et al. Techno-economic analysis of power generation by co-combustion of municipal sewage sludge and coal [J]. *China Water and Wastewater*, 2008, 24(16): 22-25.

(编辑 胡玲)