

DOI: 10.3876/j.issn.1000-1980.2008.06.021

锂渣粉对碱-硅反应的抑制效果及其自身微膨胀的分离

丁建彤, 白 银, 蔡跃波

(南京水利科学研究院材料结构研究所, 江苏 南京 210024)

摘要:为了客观评价锂渣粉抑制碱-硅反应(ASR)的效果,进行了锂渣粉抑制 ASR 的试验和分离锂渣粉自身微膨胀的试验.用砂浆棒快速法对比了锂渣粉与粉煤灰单掺或复掺对 ASR 的抑制效果,当掺量为 20% 时,锂渣粉的抑制效果为 76%,而粉煤灰的抑制效果可达 93%,表明同掺量下锂渣粉对 ASR 的抑制效果远不如粉煤灰.采用砂浆棒快速法,使用非活性大理岩骨料测试在锂渣粉掺量为 0,10%,20%,30% 时的膨胀率,计算得到不同掺量下锂渣粉产生的微膨胀(膨胀率约 0.005% ~ 0.015%),然后从相应锂渣粉掺量下采用活性砂岩骨料时的膨胀率中减去锂渣粉的微膨胀,从而从锂渣粉抑制活性骨料 ASR 效能试验的膨胀值中分离出锂渣粉产生的自身微膨胀.采用 60℃ 快速混凝土棱柱体法,进一步证实了混凝土中锂渣粉导致的早期微膨胀以及锂渣粉对 ASR 的抑制效果.结果表明,锂渣粉会导致砂浆或者混凝土在早期发生微膨胀.测试锂渣粉抑制 ASR 的效果时,需分离这种微膨胀.锂渣粉掺量为 30% 以上时,可有效抑制砂岩骨料的 ASR,抑制效果约 89%,略逊于同掺量粉煤灰的典型抑制效果.

关键词: 锂渣粉 粉煤灰 碱-硅反应 微膨胀 砂岩

中图分类号: TU528.041

文献标识码: A

文章编号: 1000-1980(2008)06-0824-04

锂渣粉是锂盐生产过程中产生的一种工业废渣,是锂辉石经 1 200℃ 左右的高温煅烧后,磨成的细粉在用硫酸法提取出碳酸锂熟料后,再经渗滤浸出洗涤后排出的残渣.锂渣粉的主要成分为氧化硅、氧化铝、氧化钙等,并含有 6% 左右以 SO_4^{2-} 离子形式存在的三氧化硫(其含量高于一般的掺合料^[1-2]),其中的氧化硅和氧化铝多为无定形的,因此具有较高的火山灰活性.锂渣粉可以用来生产水泥或者代替部分水泥来配制混凝土.锂渣粉混凝土表现出较高的强度和较好的抗冲磨性^[2-3]、抗冻性^[4],且具有微膨胀性^[2].在四川金华电航桥工程施工过程中,曾用锂渣粉与粉煤灰复合来补偿混凝土温度变形,混凝土浇筑高峰正值夏季高温时段,但未出现混凝土开裂和龟裂现象^[1-2].

粉煤灰、矿渣等掺合料抑制碱-硅反应(ASR)的机理主要是消耗碱离子、降低 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度,锂渣粉的化学成分与粉煤灰很接近,且其活性比粉煤灰高^[5],因此也可以考虑用于抑制 ASR.但是,从宗永红等^[6]的研究结果看,锂渣粉对 ASR 的抑制作用与粉煤灰相比,效果并不十分显著.

在含碱活性骨料的混凝土中掺入锂渣粉,对混凝土变形会产生 2 个方面的影响:(a)抑制 ASR 的发生,减少有害膨胀;(b)锂渣粉中的 SO_4^{2-} 会与水泥中的 C_3A 反应生成钙矾石而产生微膨胀,但锂渣粉自身的这种膨胀主要发生在 28 d 以前,可以用来防止混凝土早期开裂^[7],即锂渣粉自身的微膨胀是有利的.因此在测试锂渣粉抑制 ASR 的效果时,应该对锂渣粉自身的微膨胀予以分离.

本文对比了锂渣粉与 I 级粉煤灰单掺和复掺抑制 ASR 的效果,设计了一种分离锂渣粉自身微膨胀的试验,以客观评价锂渣粉的作用.验证了混凝土中锂渣粉的微膨胀性和抑制 ASR 的有效性.

收稿日期:2008-05-17

基金项目:国家自然科学基金委员会、二滩水电开发有限责任公司雅砻江水电开发联合研究基金(50539040) 水利部公益性行业科研专项经费项目(200801057).

作者简介:丁建彤(1970—),男,江苏泰兴人,教授级高级工程师,博士,主要从事水工材料研究.

1 试验材料

1.1 水泥、锂渣粉、粉煤灰

 试验用 PMH42.5 中热水泥、锂渣粉和Ⅰ级粉煤灰的化学成分见表 1.

1.2 骨料

 锂渣粉与粉煤灰抑制 ASR 试验使用南京本地购买的天然河砂作为骨料,这种骨料具有潜在碱活性,砂浆棒快速法 14 d 膨胀率为 0.139%.

 锂渣粉自身微膨胀的分离试验和混凝土验证试验选用西南地区某大坝工程所用的砂岩砂,参照抑制骨料碱活性效能试验方法^[8]进行试验.这种骨料具有潜在碱活性,砂浆棒快速法 14 d 膨胀率为 0.156%.

 非活性骨料选用西南地区某大坝工程所用的大理岩砂,其砂浆棒快速法 14 d 膨胀率为 0.019%.

2 试验方案

 a. 锂渣粉与粉煤灰对 ASR 抑制效果的对比.选用活性天然河砂作为骨料,对比单掺锂渣粉或Ⅰ级粉煤灰对 ASR 的抑制效果并考察二者复掺的效果,掺量方案见表 2.

 b. 锂渣粉自身微膨胀的分离.进行了 2 组砂浆棒快速法对比试验.第 1 组用具有碱活性的砂岩砂作为骨料,分别掺加 0, 10%, 20%, 30% 的锂渣粉;第 2 组用非活性的大理岩砂作为骨料,也分别掺加 0, 10%, 20%, 30% 的锂渣粉,其他原材料与第 1 组完全相同.第 1 组试件中不仅存在 ASR 膨胀,还有锂渣粉自身的微膨胀,而第 2 组试件中不存在 ASR 膨胀,只有锂渣粉自身的微膨胀,通过这 2 组试验的对比,将锂渣粉的微膨胀和锂渣粉抑制 ASR 的效果分离开.

 c. 混凝土验证试验.用 60℃ 快速混凝土棱柱体法 (ACPT)^[9]测试混凝土试件变形,锂渣粉掺量分别为 10%, 20%, 30%.观察在试验早期 ASR 还没有发展的情况下混凝土的变形以及后期 ASR 膨胀趋势,进一步确定混凝土中锂渣粉导致的微膨胀以及对 ASR 的抑制效果.

3 结果分析

3.1 锂渣粉与粉煤灰对 ASR 的抑制效果对比

 各组试件的 14d 膨胀率见表 3.由表 3 可见:(a)单掺粉煤灰时,在 20% 和 30% 掺量下,活性骨料试件的膨胀率分别降低了 93% 和 97%;(b)单掺锂渣粉时,在 10% 和 20% 掺量下,活性骨料试件的膨胀率分别降低了 42% 和 76%,相同掺量下锂渣粉对 ASR 的抑制效果明显不如粉煤灰;(c)粉煤灰和锂渣粉复掺时,在 30% 的总掺量下,对 ASR 膨胀的抑制效果为 88%,低于单掺 30% 粉煤灰的效果.在 50% 的总掺量下,对 ASR 膨胀的抑制效果为 88%,仍然低于单掺 30% 粉煤灰的效果.这进一步说明锂渣粉对 ASR 的抑制效果明显不如粉煤灰.

3.2 锂渣粉自身微膨胀的分离

 各组试件的 14 d 膨胀率如表 4 所示.从表 4 中“砂岩砂试件”一栏的数据可以计算得出,当锂渣粉掺量达到 20% 和 30% 时,砂浆棒的膨胀值均低于判据 0.10%,抑制

表 1 水泥、锂渣粉、粉煤灰化学成分的质量分数

Table 1 Chemical compositions of cement, lithium slag and fly ash										%
材 料	烧失量	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	碱
水 泥	1.41	21.67	61.31	2.88	4.68	4.76	1.98	0.51	0.20	0.54
锂渣粉		54.52	7.48	0.22	1.84	18.20	7.45	0.34	0.22	0.48
粉煤灰	2.10	53.46	1.93	0.90	4.60	31.96	0.28	0.38	1.11	1.11

表 2 锂渣粉与粉煤灰的掺量
(质量分数)方案

Table 2 Replacement schemes of lithium slag and/or fly ash			%
编号	粉煤灰	锂渣粉	
F10	0	0	
F20	20	0	
F30	30	0	
L10	0	10	
L20	0	20	
F20L10	20	10	
F30L20	30	20	

表 3 锂渣粉与粉煤灰对 ASR 的抑制效果

Table 3 Suppressing effect of lithium slag and/or fly ash on ASR			%
编号	活性骨料试件 膨胀率 ϵ_1	14 d	抑制率
F10	0.139		
F20	0.010		93
F30	0.003		97
L10	0.081		42
L20	0.033		76
F20L10	0.016		88
F30L20	0.016		88

表 4 分别使用大理岩砂和砂岩砂作为
骨料的试件砂浆棒快速法 14 d 膨胀率

Table 4 14-d-expansion of AMBT by use of marble sand or sandstone sand				%
锂渣粉 掺量	大理岩砂 试件	砂岩砂 试件	差值 (ASR 引起的膨胀)	
0	0.019	0.156	0.137	
10	0.024	0.146	0.122	
20	0.029	0.098	0.069	
30	0.034	0.048	0.014	

效果分别为38%和69%。但是,与同掺量下粉煤灰的典型抑制效果(75%以上)相比,还是差了一些。

表4中大理岩砂试件没有ASR,但是也有一定的膨胀,这部分膨胀主要是由水泥自身的膨胀和锂渣粉的掺入引起的。从“大理岩砂试件”一栏的数据还可以算出掺入10%,20%,30%的锂渣粉分别会产生0.005%,0.010%,0.015%的微膨胀变形。

在砂岩砂试件膨胀结果中减去大理岩砂试件的膨胀值才是比较真实的ASR膨胀,这样处理后的结果见表4中“差值”一栏,据此可以算出,当锂渣粉掺量为20%和30%时,对ASR膨胀的抑制率分别为50%和89%,可见其抑制效果还是很显著的。

为了便于对比,表5给出了使用砂浆棒快速法测试的3种普通粉煤灰在不同掺量下对ASR 14 d膨胀的抑制效果,其中FA1和FA2为Ⅰ级粉煤灰,FA3为Ⅱ级粉煤灰。锂渣粉掺量为30%时对ASR的抑制率与同掺量粉煤灰的典型抑制效果基本相当;比同掺量的矿渣、磷渣的抑制效果^[10-11]要好得多。

非活性大理岩砂试件的砂浆棒快速法膨胀趋势见图1。从图1可以看出,掺有锂渣粉的试件在早期(14 d以前)膨胀率明显大于不掺锂渣粉的试件,后期(14 d以后)掺有锂渣粉的试件膨胀率小于不掺锂渣粉的试件。由于骨料没有活性,这表明锂渣粉自身存在微膨胀且只发生在早期。

在前述锂渣粉与粉煤灰抑制ASR效果的试验中扣除锂渣粉自身微膨胀以后的数据见表6,由表6可以算出:(a)单掺10%或20%锂渣粉时,ASR膨胀率分别降低了45%和83%,即这种锂渣粉至少要掺到20%以上才能有效抑制ASR,且相同掺量下的抑制效果略逊于粉煤灰;(b)对锂渣粉与粉煤灰复掺30%的试件,扣除锂渣粉自身的微膨胀以后,其膨胀率与单掺30%粉煤灰的相比仍略大,说明锂渣粉确实不如粉煤灰,且复掺并没有使2种掺合料对ASR的抑制作用产生叠加效应。

表6 扣除锂渣粉自身微膨胀以后锂渣粉与粉煤灰对ASR的抑制效果对比

Table 6 Suppressing effect of lithium slag and/or fly ash on ASR after subtracting its self-expansion %				
编号	活性骨料试件 14 d 膨胀率 ϵ_1	非活性骨料试件 14 d 膨胀率 ϵ_2	锂渣粉自身 微膨胀 $\Delta\epsilon$	活性骨料试件 扣除锂渣粉自身 微膨胀以后的 膨胀率 ϵ'_1
FL0	0.139	0.019		0.139
F20	0.010			0.010
F30	0.003			0.003
L10	0.081	0.024	0.005	0.076
L20	0.033	0.029	0.010	0.023
F20L10	0.016		0.005	0.011
F30L20	0.016		0.010	0.006

注: $\Delta\epsilon$ 的计算方法为:以非活性骨料试件中掺锂渣粉试件的膨胀率减去不掺锂渣粉试件的膨胀率,例如,试件L10由锂渣粉导致的微膨胀量 $\Delta\epsilon = 0.024\% - 0.019\%$ 。

60 d 及其以后混凝土试件膨胀率随着锂渣粉掺量增大而降低,进一步说明锂渣粉自身具有微膨胀性,且主要发生在早期;在3个月,膨胀基本稳定。掺量20%以上时,试件6个月膨胀率在0.03%左右,明显低于RILEM TC-106委员会推荐的掺合料抑制

表5 普通粉煤灰在不同掺量下对ASR的抑制效果(砂浆棒快速法14 d膨胀率的降低率)

Table 5 Suppressing effect of common fly ash on ASR (expressed by the reduction of 14 d-expansion in AMBT) %			
掺量	FA1	FA2	FA3
10	51	44	58
20	88	81	87
30	96	92	94

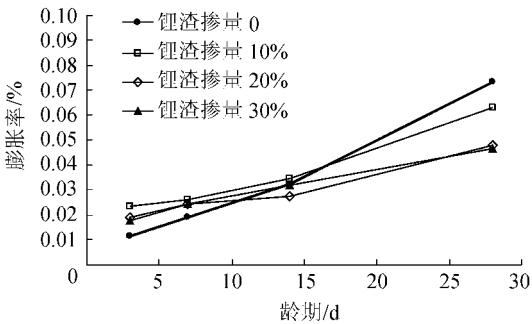


图1 非活性大理岩砂试件砂浆棒快速法膨胀率

Fig.1 Expansion of mortar bars made of lithium slag and non-reactive aggregate

3.3 混凝土验证试验

采用砂岩骨料的试件60℃快速混凝土棱柱体法的试验结果见图2。可以明显看出,在1个月内,掺锂渣粉的混凝土棱柱体的膨胀值随着锂渣粉掺量的增加而增大,但在

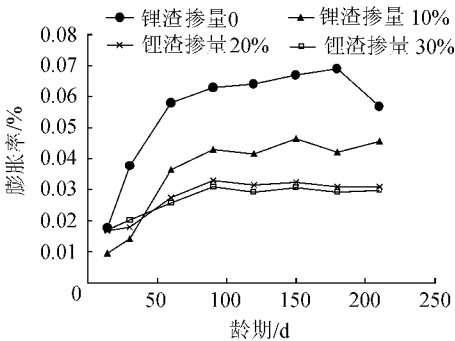


图2 活性砂岩砂试件60℃快速混凝土棱柱体法膨胀率

Fig.2 Expansion of concrete prisms made of lithium slag and reactive sandstone aggregate by 60℃ ACPT

ASR 有效性判据 6 个月膨胀率小于 0.04%^[9]. 本试验在混凝土的层次上进一步证明锂渣粉可以有效抑制 ASR,并且长期效果良好.

4 结 论

- a. 掺入锂渣粉会导致砂浆或者混凝土发生微膨胀,这种微膨胀主要发生在早期.
- b. 需要将锂渣粉自身引起的膨胀变形扣除,才能客观反映锂渣粉抑制 ASR 的效果.
- c. 锂渣粉掺量在 30% 以上时可以有效抑制 ASR 膨胀. 砂浆棒快速法测试的抑制率约为 89% ;60℃ 快速混凝土棱柱体法试验中试件 6 个月膨胀率低于判据 0.04% 且基本稳定.
- d. 锂渣粉对 ASR 的抑制效果略逊于同掺量的粉煤灰.

参考文献：

[1] 杨春晖. 锂盐渣混凝土性能研究与应用[J]. 四川建材,2004(6) :19-21.
[2] 陈应球. 锂盐渣混凝土在水工建筑中的应用[J]. 贵州水力发电,2000(3) :37-41.
[3] 胡平. 高性能锂渣粉混凝土[J]. 建筑科技,1999(5) :12-13.
[4] 张兰芳,陈剑雄,李世伟,等. 锂渣粉混凝土的性能研究[J]. 施工技术,2005(8) :59-68.
[5] 何锋. 用锂盐渣作水泥掺合材的探讨[J]. 四川水泥,2004(6) :16-18.
[6] 宗永红,甘立军,汪永治. 掺合料对混凝土碱硅反应抑制效果的研究[J]. 新疆大学学报,2006,19(增刊) :76-79.
[7] 曾祖亮. 锂渣粉的来源和锂渣粉混凝土的增强抗渗机理探讨[J]. 四川有色金属,2000(4) :49-52.
[8] DL/T 5151—2001,水工混凝土砂石骨料试验规程[S].
[9] RILEM TC—106. Alkali-aggregate reaction-accelerated tests[J]. Materials and Structures,1996,29 :323-334.
[10] THOMAS M D A. Review of the effect of fly ash and slag on alkali-aggregate reaction in concrete [R]. London :Construction Research Communications Ltd,1994 :5-6.
[11] 周麒麟,李光伟. 磷渣抑制集料碱硅反应的试验研究[J]. 水利水电科技进展,2008,28(2) :39-41.

Suppressing effect of lithium slag on alkali-silica reaction and separation of its self-expansion

DING Jian-tong, BAI Yin, CAI Yue-bo

(Materials and Structural Engineering Department, Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210024, China)

Abstract : For the proper evaluation of the suppressing effect of lithium slag on alkali-silica reaction (ASR), tests on the suppressing effect of lithium slag on ASR and the separation of its self-expansion were performed. The suppressing effects of the lithium slag or fly ash on ASR were compared by use of the accelerated mortar bar test (AMBT). The effect with 20% of the lithium slag to inhibit ASR expansion was 76%, while that with 20% of fly ash was 93%, indicating that under the same replacement content, the suppressing effect of the former was greatly smaller than that of the latter. The self-expansion of the lithium slag with the content of 0, 10%, 20% and 30% in AMBT (the corresponding expansion rate was about 0.005% to 0.015%) was obtained by use of non-reactive marble aggregate, and then was subtracted by that with the corresponding content by use of the reactive sandstone aggregate. Thus the self-expansion of the lithium slag was separated from the tests on the effect of lithium slag on ASR of reactive aggregate. The 60℃ accelerated concrete prism tests were conducted to verify the early expansion of concrete due to the lithium slag and its effect on ASR. The results show that the lithium slag will cause early expansion of mortar or concrete, and this expansion should be separated when the suppressing effect of the lithium slag on ASR is studied ; with 30% or more of the lithium slag, ASR of the sandstone aggregate will be effectively reduced by 89%, and the effect is only a little lower than that of typical fly ash with the same replacement content.

Key words : lithium slag ; fly ash ; alkali-silica reaction ; self-expansion ; sandstone