

文章编号:1007-9629(2011)06-

干法脱硫粉煤灰路用性能的试验研究

朱唐亮¹, 谈至明¹, 顾文飞², 唐欧靖²

(1. 同济大学 道路与交通工程教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 宝钢发展有限公司
新型材料分公司, 上海 201900)

摘要: 展开了干法脱硫粉煤灰路用性能的试验研究. 结果表明: 干法脱硫粉煤灰与石灰的配伍性差, 而与水泥的配伍性良好; 以水泥、干法脱硫粉煤灰为胶结料的稳定碎石具有足够的力学强度和水稳定性, 可满足公路基层的要求, 且施工性良好, 拌和后 8 h 内碾压成型几乎不影响其力学强度.

关键词: 路面工程; 干法; 脱硫粉煤灰; 配伍性; 无侧限抗压强度; 延迟强度

中图分类号: **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1007-9629.2011.06.000

Experimental Research on Road Performance of Dry-desulphurized Fly Ash

ZHU Tang-liang¹, TAN Zhi-ming¹, GU Wen-fei², TANG Ou-jing²

(1. Key Laboratory of Road and Traffic Engineering of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Baosteel Developing Ltd. New Material Branch, Shanghai 201900, China)

Abstract: Experimental research on road performance of dry-desulphurized fly ash had been done. Results show that dry-desulphurized fly ash has poor compatibility with lime but has good compatibility with cement. Stabilized crush stone used cement and dry-desulphurized fly ash as binder material has enough mechanical strength and water stability to meet the requirement of road base course. It almost has no influence on its strength when rolled in 8 h after mixing and it is good for practical application.

Key words: road engineering; dry-desulphurized fly ash (DSFA); compatibility; unconfined compressive strength; delay strength

在公路建设中, 石灰-普通粉煤灰稳定碎石(二灰碎石)基层得到了广泛采用, 其效果是显著的, 既有效利用了大量工业废料和节约了成本, 又起到了一定环保的作用. 二灰碎石所用的普通粉煤灰(以下简称普通灰)是火力发电厂煤粉燃烧后通过收尘器收集的固体废渣. 在倡导环保的背景下, 国内燃煤电厂纷纷采取湿法或干法烟气脱硫技术以削减 SO₂ 排放. 干法脱硫技术具有投资少、运行费用低、维修方便、无废水排放等优点, 因此, 国内多家火电厂, 如上海宝钢电厂、浙江钱清电厂、河南焦作电厂等, 目前均采用干法脱硫灰工艺, 但随之带来脱硫副产物——脱硫粉煤灰的利用问题.

干法脱硫灰工艺回收的脱硫粉煤灰是粉煤灰和脱硫物的混合物(以下简称为脱硫灰), 其性能与普通粉煤灰有较大差异, 含有较多的不稳定化学成分 CaSO₃, f-CaO, 且 SO₃ 和 CaO 的含量远大于普通灰^[1]. 因此, 研究脱硫灰的路用性能, 使之资源化, 这对我国道路建设和推广更环保的脱硫灰工艺均具有重要的经济价值和社会意义.

1 脱硫灰与石灰的配伍性

通常普通灰均以石灰作为激励剂, 因此, 首先考虑以脱硫灰代替普通灰与石灰配伍, 比较 2 种二灰胶结料(石灰-普通灰和石灰-脱硫灰)的差异, 分析

脱硫灰与石灰的配伍性。

1.1 原材料和配合比

脱硫灰(DSFA):浙江钱清电厂;普通灰(FA):上海宝钢电厂普通Ⅱ级灰;石灰:Ⅱ级磨细生石灰。石灰和普通灰(或脱硫灰)配合比(质量比,下同)取 2 种,分别为 1:3 和 1:4。

1.2 石灰-脱硫灰胶结料的无侧限抗压强度

对 4 组二灰胶结料进行了重型击实试验,试件的直径为 100 mm,高为 127 mm,分 5 层击实,每层锤击次数为 27 次^[2]。试验得到 4 组二灰胶结料的含水量与干密度关系曲线,从而确定其最佳含水量 w_o 和最大干密度 ρ_{max} ,见表 1。由表 1 可以看出,石灰-脱硫灰胶结料成型所需的水份更多,其最佳含水量

表 1 二灰胶结料的击实试验和抗压强度试验结果

Table 1 Test results of lime-fly ash's compaction and unconfined compression strength

Proportion	$\rho_{max}/(g \cdot cm^{-3})$	$w_o/\%$	\bar{f}_t/MPa	f_t/MPa	f_{14}/MPa	f_{28}/MPa
$m(\text{lime}):m(\text{DSFA})$	1:3	1.22	23.3	1.49	/	/
	1:4	1.22	24.4	1.26	/	/
$m(\text{lime}):m(\text{FA})$	1:3	1.36	17.8	1.88	1.47	1.79
	1:4	1.37	16.5	1.82	1.13	1.55

Note: '/' means specimen cannot be molded.

由表 1 可知:干压时,石灰-脱硫灰胶结料具有一定强度,7 d 无侧限抗压强度较石灰-普通灰胶结料低 0.5 MPa 左右;养生 7,14,28 d 的石灰-脱硫灰胶结料在水中浸泡 1 d 后全部崩解(见图 1),而石灰-普通灰胶结料却完好无损。

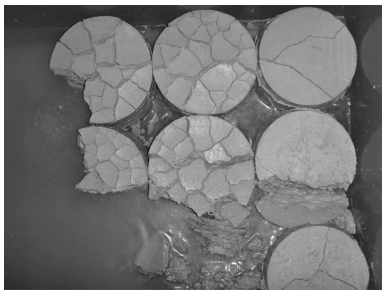


图 1 石灰-脱硫灰浸水崩解图

Fig. 1 Lime-DSFA expand and dissolve in the water

石灰-脱硫灰胶结料浸水崩解,可能是因脱硫灰中的三氧化硫与石灰中的钙、镁离子结合形成硫酸盐(硫酸钙和硫酸镁),而硫酸盐在遇水后不断吸水膨胀、溶解所造成的^[3]。

上述表明用石灰作脱硫灰的激励剂是不可行的,因此,需要寻找其他激励剂与脱硫灰配伍。

2 脱硫灰与水泥的配伍性

在上述的 2 种粉煤灰及 2 个配合比中,用水泥

代替石灰-普通灰胶结料大 5~8 百分点;石灰-脱硫灰胶结料的最大干密度较石灰-普通灰胶结料小 10% 左右。按照表 1 中的最佳含水量及取 98% 压实度用静压法制备试件,试件高和直径均为 100 mm,共成型 4 组试件,每一种配合比各 12 个。试件脱模后立即放到恒温($(25 \pm 2)^\circ C$)室内进行保温保湿养生,养生时间分别为 7,14,28 d,然后进行无侧限抗压强度(以下均简称为抗压强度)平行试验(每组 3 个试件),测得干压,记作 \bar{f}_t ;养生的最后一天,将试件浸泡在水中,再进行抗压强度平行试验(每组 3 个试件),测得湿压,记作 f_t ,其中, t 为龄期(d)。试验结果列于表 1。

代替石灰作为粉煤灰的激励剂,以考察脱硫灰与水泥的配伍性。水泥采用海螺牌 P. O 42.5 普通硅酸盐水泥。

首先,通过重型击实试验确定胶结料最佳含水量和最大干密度;然后,按照最佳含水量及取 98% 压实度用静压法制备高、直径均为 100 mm 的抗压试件,再养生 7,14 d;最后,进行抗压强度试验,结果见表 2。由表 2 可以看出,水泥对脱硫灰的激励效果比普通灰更为有效,在水泥与粉煤灰配合比为 1:3 的情况下,水泥-脱硫灰胶结料 7 d 湿压是水泥-普通灰胶结料的 1 倍左右,14 d 湿压是水泥-普通灰的 1.5 倍左右;在水泥与粉煤灰配合比为 1:4 时,水泥-脱硫灰胶结料 7,14 d 湿压分别比水泥-普通灰胶结料大 1.7 倍和 2.7 倍。

对比表 1 和表 2 的抗压强度数值可以发现,在相同配合比(1:3 或 1:4)下,水泥-脱硫灰胶结料抗压强度是石灰-普通灰胶结料的 3~4 倍,说明其强度过于富余,因此,又选用水泥与脱硫灰配合比为 1:9,15:85 的胶结料进行击实试验和抗压强度试验,结果(见表 2)表明,这 2 种水泥-脱硫灰胶结料抗压强度均大于石灰与普通灰配合比为 1:3,1:4 的水泥-普通灰胶结料。此外,水泥-普通灰胶结料试件在养生过程中表面出现细微收缩开裂的现象,而水

表2 水泥-粉煤灰胶结料的击实试验和抗压强度试验结果

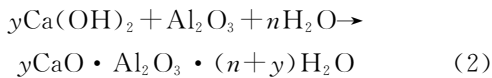
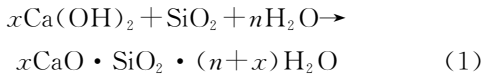
Table 2 Test results of cement-fly ash's compaction and unconfined compression strength

Proportion	$\rho_{\max}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$w_o/\%$	\bar{f}_7/MPa	f_7/MPa	f_{14}/MPa	
$m(\text{cement}):m(\text{DSFA})$	1:3	1.28	23.1	6.77	4.47	6.73
	1:4	1.26	23.9	5.52	4.08	5.90
	15:85	1.25	23.2	4.48	3.87	4.48
	1:9	1.21	24.4	3.00	2.08	3.52
$m(\text{cement}):m(\text{FA})$	1:3	1.43	17.4	3.54	2.37	2.66
	1:4	1.43	17.0	1.81	1.48	1.60

泥-脱硫灰胶结料试件未见裂缝,说明脱硫灰有一定的防干缩开裂作用。由此可见,用水泥做脱硫灰的激励剂是可行的。

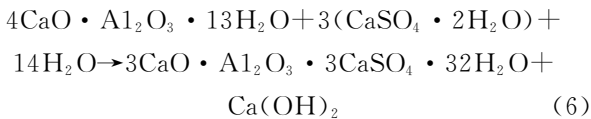
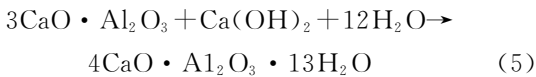
3 水泥-脱硫灰胶结料强度形成机理

水泥首先水化生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 再与粉煤灰中的活性成分产生火山灰反应, 形成以水化硅酸钙和水化铝酸钙为主的水化产物:



上述反应过程称为二次水化反应, 与水泥的水化反应交替进行, 互为条件, 相互制约。

脱硫灰是普通粉煤灰和脱硫剂的混合物, 在一定程度上仍然呈现出粉煤灰的特性, 也具有火山灰活性, 但因硫酸钙、氧化钙的同时存在, 在一般的水化条件下, 铝酸三钙将水化成钙矾石:



水泥-脱硫灰胶结料有一部分水化产物和石灰-脱硫灰胶结料是一样的, 比如 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, 因此也有一小部分会溶解, 但水泥水化后会先产生硅酸钙盐, 早期反应比石灰迅速, 而且比较坚硬, 故水泥-脱硫灰胶结料浸水不崩解。

4 水泥-脱硫灰稳定碎石性能

4.1 原材料和配合比

脱硫灰: 上海宝钢电厂。对宝钢脱硫灰进行同上试验, 得出相似结论, 即石灰-脱硫灰胶结料浸水崩

解, 脱硫灰与水泥的配伍性良好。

水泥: 海螺牌 P. O 42.5 普通硅酸盐水泥。

集料: 石灰岩碎石, 其级配如表 3 所示。

表3 集料级配

Table 3 Gradation of aggregate

Passing ratio (by mass)/%							
31.5	19	9.5	4.75	2.36	1.18	0.6	0.075
100	85.7	62.4	34.2	15.0	6.9	4.2	1.2

水泥-脱硫灰稳定碎石的配合比为: $m(\text{胶结料}):m(\text{碎石})=20:80$; 胶结料中水泥和脱硫灰配合比选 5 种, 分别为 1:9, 15:85, 1:4, 1:3 和 1:2。

4.2 抗压强度

按照上述配合比进行重型击实试验, 得出各种配合比的最佳含水量和最大干密度, 见表 4。取表 4 中各配合比的最佳含水量及取 98% 压实度用静压法制备试件, 共成型 5 组, 每组 6 个, 试件高和直径均为 100 mm。试件在恒温 ($(25 \pm 2)^\circ\text{C}$) 室内标准养生 7 d, 再在水中浸泡 1 d, 然后进行抗压强度平行试验, 结果列于表 4。

表4 水泥-脱硫灰稳定碎石的击实试验和抗压强度(7 d)试验结果

Table 4 Test results of cement-desulphurized fly ash stabilized crush stone's compaction and 7 d unconfined compression strength

Item	$m(\text{cement}):m(\text{DSFA})$				
	1:9	15:85	1:4	1:3	1:2
$\rho_{\max}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.06	2.08	2.09	2.09	2.11
$w_o/\%$	6.6	6.7	6.6	6.8	6.9
f_7/MPa	1.06	2.39	2.99	3.78	4.48

JTJ 034—2000《公路路面基层施工技术规范》规定: 二灰碎石基层 7 d 抗压强度范围分别为 0.8~1.1 MPa(高速、一级)、0.6~0.8 MPa(二级及二级以下); 水泥稳定碎石基层 7 d 抗压强度范围分别为 3~5 MPa(高速、1 级)、2.5~3 MPa(二级及二级以下)。水泥和脱硫灰配合比为 15:85 和 1:9 的水泥-脱硫灰稳定碎石可分别满足高速、一级公路和二级及二级以下公路二灰碎石基层的 7 d 抗压强度要

求;水泥和脱硫灰配合比为 1:3 和 1:4 的水泥-脱硫灰稳定碎石可分别满足高速、一级公路和二级及二级以下公路水泥稳定碎石基层 7 d 抗压强度要求。

4.3 强度增长规律

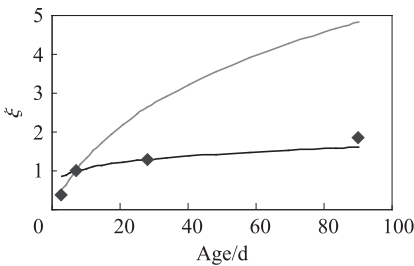
选取水泥和脱硫灰配合比为 15:85 的水泥-脱硫灰稳定碎石进行强度增长规律研究。试件的制备、养生同上节,分别进行龄期为 3,7,28,90 d 的抗压强度平行试验,每组 6 个试件。不同龄期下水泥-脱硫灰稳定碎石抗压强度值见表 5。

表 5 不同龄期下的抗压强度

Table 5 Unconfined compressive strength at different ages/MPa

3 d	7 d	28 d	90 d
1.15	2.39	3.03	4.44

笔者以强度增长系数 $\xi_t (R_t/R_7)$ 为纵坐标,绘出了李立寒等^[4]提出的二灰碎石强度增长曲线和刘伯莹等^[5]提出的水泥稳定碎石强度增长曲线,并标出了水泥-脱硫灰稳定碎石不同龄期抗压强度与 7 d 强度比值散点,见图 2。



◆: Cement-desulphurized fly ash stabilized crush stone;
 —: Lime-fly ash crush stone; —: Cement stabilized crush stone

图 2 强度增长系数与龄期的关系

Fig. 2 Relation between growth coefficient of unconfined compressive strength and age

由图 2 可知,水泥-脱硫灰稳定碎石的强度增长趋势介于二灰碎石和水泥稳定碎石之间,前期增长规律与二灰碎石接近,后期增长率远小于二灰碎石,但略大于水泥稳定碎石;龄期为 90 d 的水泥-脱硫灰稳定碎石、二灰碎石、水泥稳定碎石的强度增长系数 ξ_{90} 分别为 1.86,4.83 和 1.60。将 JTJ 034—2000 规定的二灰碎石和水泥稳定碎石 7 d 抗压强度范围,分别乘以各自的强度增长系数可得 90 d 的抗压强度范围,其中二灰碎石为 3.9~5.3 MPa(高速、一级)、2.9~3.9 MPa(二级及二级以下);水泥稳定碎石为 4.8~8.0(高速、一级)、4.0~4.8(二级及二级以下)。按照二灰碎石、水泥稳定碎石基层 90 d 的抗压强度范围,除以水泥-脱硫灰稳定碎石的强度增长系数 ξ_{90} ,推算出水泥-脱硫灰碎石 7 d 的抗压强度范

围;以二灰碎石基层为标准,水泥-脱硫灰稳定碎石基层 7 d 抗压强度范围应在 2.1~2.9 MPa(高速、一级)、1.6~2.1 MPa(二级及二级以下);以水泥稳定碎石为标准,水泥-脱硫灰稳定碎石基层 7 d 抗压强度范围应在 2.6~4.3 MPa(高速、一级)和 2.2~2.6 MPa(二级及二级以下)。由上推出水泥-脱硫灰稳定碎石基层 7 d 抗压强度范围约为 2.3~4.0 MPa(高速、一级)和 1.8~2.4 MPa(二级及二级以下)。由表 4 可知,水泥-脱硫灰稳定碎石的水泥与脱硫灰配合比低限取 15:85,即可满足基层强度的要求,即水泥含量应大于 3%(质量分数)。

4.4 延迟影响

路用材料从拌和至碾压成型过程所允许的延迟时间,是表征该材料施工性能的重要指标。贫混凝土、水泥稳定碎石等水泥基材料以水泥的初凝时间以基准,允许延迟时间一般只有 1~2 h,施工时间较紧张;而二灰碎石在这方面具有很大的优势,其允许延迟时间可达 8 h 左右。因此,笔者进行了不同延迟时间的抗压强度测定,以考察水泥-脱硫灰稳定碎石的施工性能。

将水泥与脱硫灰按配合比 15:85 混合,再加入碎石拌和成松散混合料。混合料在延迟时段采用 2 种条件存放,一种暴露在空气中,另一种用塑料袋密封隔离空气。由于不同延迟时间试件所用的混合料相同,且拌和后立即称重分拆包装,因此,试件湿密度因失水而不同,但干密度是相同的,约为 2.08 g/cm³。

不同延迟时间下水泥-脱硫灰稳定碎石 7 d 抗压强度见表 6。由表 6 可以看出:(1)暴露于空气中的混合料的抗压强度随着延迟时间延长而快速下降,当延迟时间为 16 h 时,混合料已无法静压成型。(2)塑料袋密封的混合料,在延迟时间小于 4 h 之内,其抗压强度几乎不变;延迟时间为 8 h,强度下降 6.7%;延迟时间为 16 h,强度下降约 20%;延迟 48 h 后,强度缓慢下降。

表 6 不同延迟时间下的 7 d 抗压强度

Table 6 7 d unconfined compressive strength at different delay time MPa

Type	Delay time/h								
	0	1	2	4	8	16	24	48	96
Mixture exposed	2.39	2.06	1.81	1.45	0.95	/			
Mixture sealed	M	2.35	2.38	2.41	2.26	1.93	1.87	0.98	0.82
							0.75		

Note: ‘/’ means specimen cannot be molded.

为了弄清暴露于空气中混合料强度下降过快的

原因是失水还是混合料中某些有效成分与空气发生化学反应,补充进行了二项延迟 16 h 的试验,一是拌和时预先多加水,二是成型前加水重新拌和,结果表明混合料 7 d 抗压强度分别为 1.94 MPa 和 1.80 MPa,与密封状态延迟 16 h 的强度相当,这说明暴露于空气中混合料强度下降过快的主要原因是其表面失水硬化,难以黏结成型所造成的。

以抗压强度下降控制在 10% 之内为目标,水泥-脱硫灰稳定碎石的允许延迟时间可取 8 h,即拌和至碾压成型的施工时间可长达 8 h,这与二灰碎石允许的延迟时间相当,这对施工组织是十分有利的。

5 结论

(1)石灰不能作为脱硫灰的激励剂,石灰-脱硫灰胶结料在干燥条件下有一定强度,但它遇水将因膨胀、溶解而崩解。

(2)水泥对脱硫灰激励作用显著,在相同的配合比条件下,水泥-脱硫灰胶结料的抗压强度比水泥-普通灰胶结料大 1~3 倍,水泥比例越大,龄期越长,两者相差的倍数愈大;水泥-脱硫灰胶结料的最佳含水量比水泥-普通灰胶结料约大 6.5% 左右,水泥-脱硫灰胶结料的最大干密度比水泥-普通灰胶结料小 10% 左右。

(3)水泥-脱硫灰稳定碎石前期强度增长率与二灰碎石较接近,后期强度增长率远小于二灰碎石,但略大于水泥稳定碎石。水泥-脱硫灰稳定碎石基层 7 d 抗压强度范围约为 2.3~4.0 MPa(高速公路和一级公路)和 1.8~2.4 MPa(二级及二级以下),水泥与脱硫灰配合比低限取 15:85 即水泥含量大于 3% 的水泥-脱硫灰稳定碎石可满足公路基层强度的要求。

(4)水泥-脱硫灰稳定碎石具有良好的施工性能,以抗压强度下降控制在 10% 之内为目标,水泥-脱硫灰稳定碎石从拌和至碾压成型的施工时间可长达 8 h,这与普通二灰碎石的允许施工时间相当。

(5)水泥-脱硫灰稳定碎石具有一定的微膨性,这将有效减少路面基层出现收缩裂缝。

参考文献:

- [1] 吴德曼,陈先勇,杨兵,等.高含硫粉煤灰对路用性能的影响[J].公路交通科技,2004(3):42-43.
WU De-man, CHEN Xian-yong, YANG Bing. Influence of fly ash with high sulphur content on service performance of road [J]. Technology of Highway and Transport, 2004(3): 42-43. (in Chinese)
- [2] JTJ057-94 公路工程无机结合料稳定材料试验规程[S]. JTJ057-94 Test methods of materials stabilized with inorganic binders for highway engineering. (in Chinese)
- [3] 高艳龙,黄萃,刘峰.高含硫粉煤灰对二灰基层膨胀开裂的影响与分析[J].重庆交通学院学报,2005,24(5):53-56.
HUANG Yan-long, HUANG Xin, LIU Feng. The influence and analyse of fly ash with high sulphur content on expansion cracks of lime-fly ash base[J]. Journal of Chongqing Jiaotong University, 2005, 24(5): 53-56. (in Chinese)
- [4] 李立寒,谈至明.机场场道基层二灰碎石混合料强度的影响因素分析[J].华东公路,2001(4):19-21.
LI Li-han, TAN Zhi-ming. The affect factor analyse of lime fly-ash crushed stone mixture's intensity on the basement of airport's road[J]. East China Highway, 2001(4): 19-21. (in Chinese)
- [5] 刘伯莹,姚祖康,张肖宁,等.沥青路面设计指标与参数的研究[R].北京:中交公路规划设计院有限公司,2008.
LIU Bo-ying, YAO Zu-kang, ZHANG Xiao-ning, et al. Research on asphalt pavement target and parameter[R], Beijing: China Communications Construction Company Highway Consultant CO, Ltd, 2008.