

磷渣改性沥青混合料的综合利用研究

王冬冬, 付善春

(信阳学院土木工程学院, 河南 信阳 464000)

摘要:为了解决生产黄磷时排放的水淬磷酸盐类工业废渣难题,提高废弃物资源的再利用率。通过实验研究不同磷渣掺量下沥青混合料的高温稳定性和水稳定性,对基质沥青混合料及磷渣改性沥青混合料分别进行了马歇尔实验、车辙实验以及浸水马歇尔实验,结果表明:当磷渣掺量为9%时,磷渣改性沥青混合料的高温稳定性和水稳定性能达到较佳。并通过采用电镜扫描、红外光谱等技术手段对磷渣改性沥青混合料的改性效果进行了具体分析。分析结果表明:在基质沥青中掺加磷渣能够明显提高沥青混合料的基本路用性能。按照本文的实验研究,得出当磷渣以9%的粉油比掺加到基质沥青中时改性效果较佳的结论。综合分析得出,磷渣改性沥青研究具有一定的研究价值,能够解决水淬磷酸盐类工业废渣难题以及资源再利用,并为延伸产业链等提供了新途径。

关键词:不同磷渣掺量;废弃物资源再利用率;延伸产业链

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.04.029

中图分类号:TD989;U414 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2022)04-0169-06

磷渣是粒化电炉生产黄磷时排放的水淬磷酸盐类工业废渣。磷矿资源主要分布在中国的云南、贵州、四川等地。由于磷矿资源的产地和生产工艺流程不同,不同地区磷渣的化学成分也存在一定差异。磷渣是一种工业废渣,它在堆积的过程中不仅占用了大量的土地,而且其中所含的磷和氟等有害物质会随着雨水渗入地下造成地下水污染。随着磷酸盐类工业的大力发展,我国磷渣的排放量日益增大,造成了严重的环境灾难,如何最大限度地减少磷渣的危害并最大效率地处理利用磷渣已经迫在眉睫^[1-2]。目前国内外使用广泛的就是有机高分子聚合物改性沥青材料SBS改性沥青,但是在我国对于高分子聚合物改性技术还不成熟,且价格昂贵,极大地限制了我国改性沥青的发展^[3]。近些年,国内研究者发现,无机材料改性剂^[4]不仅可以改善沥青与矿料的界面作用,同时还具有生产工艺简单、价格低廉、性能

优良、储量丰富等特点。随着我国基础设施建设的加快,原材料的供需矛盾日渐突出,通过对在沥青混合料中掺加磷渣,不但可以明显提高沥青混合料的整体强度,而且还为缓解原材料需求紧张和磷渣废弃料难题的综合利用提供了新途径。

1 实验原材料

1.1 原材料性质

沥青:基质沥青采用的是70#A级道路石油沥青,基本指标见表1。

磷渣:实验采用广西某水淬磷酸盐类工业废渣,主要成分有 Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Na_2O 等。

1.2 磷渣改性沥青的制备

磷渣改性沥青:将磷渣堆场取来的磷渣原材料放入烘箱,进行24h,80℃的烘干处理;将基质沥青加热到140℃,将处理过的磷渣加入基质沥

收稿日期:2020-08-18

基金项目:河南省教育科学“十三五”规划2020年度一般课题:基于结构设计竞赛的土建专业实践教学研究(2020YB0366);河南省民办教育协会2019年度立项课题:基于结构设计竞赛的民办高校大学生实践创新能力培养研究(HMXL-20190438);信阳学院校级科研项目(2020-XJLYB-002);2019年度校级线上线下混合式一流本科课程项目资助

作者简介:王冬冬(1983-),男,讲师,研究方向为混凝土结构加固和建筑材料。

表 1 基质沥青基本技术性质
Table 1 Basic technical properties of matrix asphalt

项目	规范要求	实验结果	实验方法
针入度(25℃)/0.1 mm	60~80	65	T0604-2011
延度(15℃)/cm	≥100	104.52	T0605-2011
软化点/℃	≥46	48.5	T0606-2011
闪点/℃	≥260	299	T0611-2011
溶解度/%	≥99.5	99.88	T0607-2011

青, 采用外掺法 (3%, 5%, 7%, 9%、11%) 并利用高速剪切机, 在 170℃ 的温度条件下以 8000

r/min 的速度, 剪切时间分别为 30 min, 制得磷渣改性沥青材料。

1.3 集料

选取广西某采石场生产的压碎值较高、片状较低的石灰岩作为矿质集料。根据《公路工程集料实验规程》JTGE 42-2005 与《公路沥青路面施工技术规范》JTGF 40-2004 中的要求对集料进行了 10 个档次的筛分实验, 实验结果见表 2, 表 3 为石灰岩粗集料技术指标。

表 2 石灰岩集料筛分结果
Table 2 Sieving results of limestone aggregate

粒径指标/cm	16~13.2	13.2~9.5	9.5~4.75	4.75~2.36	2.36~1.18	1.18~0.6	0.6~0.3	0.3~0.15	0.15~0.075	规范值
表观相对密度/(g·cm ⁻³)	2.732	2.709	2.665	2.718	2.723	2.721	2.694	2.728	2.722	≥2.6
毛体积相对密度/(g·cm ⁻³)	2.721	2.697	2.658	2.718	-	-	-	-	-	≥2.5
吸水率/%	0.42	0.48	0.61	0.69	-	-	-	-	-	≤3.0
压碎值/%	19.4	18.6	20.1	-	-	-	-	-	-	≤28
针片状含量/%	6.1	8.2	6.9	-	-	-	-	-	-	≤18
+0.075 mm 颗粒含量/%					0.42					≤1.0

表 3 石灰岩粗集料技术指标与要求
Table 3 Technical indicators and requirements of limestone coarse aggregate

各项技术指标	实验结果	规范要求
压碎值/%	18.5	≤28
针片状含量/%	6.4	≤18
与沥青粘附性	5级	不小于4级
表观相对密度/(g·cm ⁻³)	2.7162	≥2.50
吸水率/%	0.4982	≤3.0
+0.075 mm 颗粒含量/%	0.42	≤1

1.4 矿粉

实验采用广西某矿粉厂生产的石灰石矿粉并进行了相应的指标测试, 结果见表 4。

表 4 矿粉技术指标检测结果
Table 4 Test results of mineral powder technical indicators

各项技术指标	规范要求	实验检测结果	实验方法
含水量, 不大于/%	1	0.18	T 0103 烘干法
表观密度, 不小于/(t·m ⁻³)	2.50	2.685	T 0352-2000
粒度范围<0.6 mm/%	100	100.0	T 0351-2000
粒度范围<0.15 mm/%	90~100	94.8	T 0351-2000
粒度范围<0.075 mm/%	75~100	86.7	T 0351-2000
外观	无团粒结块	无团粒结块	-
亲水系数	<1	0.7	T 0353-2000
塑性指数/%	<4	-	T 0354-2000
加热安定性	实测记录	与加热前矿粉 颜色一致	T 0355-2000

1.5 矿料级配设计

实验采用 AC-13C 连续密级配沥青混合料^[5], 文中确定的级配见表 5。

2 磷渣改性沥青混合料基本路用性能实验

2.1 较佳沥青用量的确定

实验按照《公路工程沥青及沥青混合料实验规程》(JTGE 20-2011) 进行马歇尔实验配合比设计。由沥青混合料的空隙率 (VV)、矿料间隙率 (VMA)、沥青饱和度 (VFA) 计算确定该 AC-13 型沥青混合料较佳油石比。

表5 AC-13 沥青混合料级配设计
Table 5 Gradation design of AC-13 asphalt mixture

方孔筛/mm	通过的质量百分数/%			
	合成级配	级配上限	级配下限	目标级配
16	100	100	100	100
13.2	96.7	100	90	95
9.5	69.8	85	68	70.5
4.75	40.9	68	38	40.5
2.36	30	50	24	30.5
1.18	20.8	38	15	20.5
0.6	15.4	28	10	15
0.3	12.2	20	7	12
0.15	9.8	15	5	8.5
0.075	6.5	8	4	6

2.2 磷渣改性沥青混合料高温稳定性实验

按照《公路工程沥青及沥青混合料实验规程》JTGE 20-2011 中 T 0719-2011 的实验方法，采用轮碾法制备混合料尺寸为 300 mm×300 mm×50 mm 的车辙试件；试件碾压成型后，在室温条件下冷却 12 h，然后在 60℃ 的烘箱中保温 5 h；在实验温度为 60℃，轮压为 0.7 MPa 下进行车辙实验，不同磷渣掺量的改性沥青混合料的车辙实验结果见表 6。

表6 不同沥青混合料的车辙实验结果
Table 6 Rutting test results of different asphalt mixtures

混合料类型	动稳定度/(次·mm ⁻¹)
基质沥青	1001
掺加3%磷渣	2097
掺加5%磷渣	2485
掺加7%磷渣	2988
掺加9%磷渣	3203
掺加11%磷渣	2499

由表 6 可知，对比基质沥青混合料和五种掺量下的磷渣改性沥青混合料，改性沥青混合料的动稳定度值分别提高了 209.5%、248.3%、298.5%、319.9%、249.7%。这表明磷渣的加入使得沥青混合料的高温稳定性一定程度上得到了增强。当磷渣掺量为 9% 时，混合料的动稳定度较大，这主要是由于磷渣本身能够分散在混合料中通过吸附沥青颗粒形成胶浆，使改性沥青混合料形成更稳定的胶结体，从而增加了混合料的抗高温性能；当磷渣掺量超过 9% 时，动稳定度下降明显，这是由于沥青混合料对磷渣的溶解度有限，当磷渣在

沥青中的黏附达到了饱和后，多余的磷渣结团，造成磷渣在沥青中的分散不均匀，使得混合料的骨架形成一定的强度弱点，因此造成动稳定度值下降。

2.3 磷渣改性沥青混合料水稳定性实验

2.3.1 沥青混合料浸水马歇尔实验

按照《公路工程沥青及沥青混合料实验规程》JTGE 20-2011，浸水马歇尔实验结果见表 7。

表7 磷渣改性沥青混合料的浸水马歇尔实验结果
Table 7 Immersion Marshall test results of phosphorus slag modified asphalt mixture

混合料类型	试件浸水 30 min 后的 稳定度MS ₁ / KN	试件浸水 48 h 后的 稳定度 MS ₂ /kN	试件的浸 水残留稳 定度MS ₀ / %
基质	8.6	7.56	87.91
掺加3%磷渣	10.39	9.55	91.92
掺加5%磷渣	10.77	9.78	90.81
掺加7%磷渣	11.01	10.14	92.09
掺加9%磷渣	11.21	10.46	93.31
掺加11%磷渣	10.82	9.99	92.33

由表 7 可知，5 组掺入磷渣改性沥青的混合料浸水马歇尔实验残留稳定度值相比于基质沥青混合料分别提高了 2.63%、2.94%、3.41%、3.84%、3.21%，当磷渣掺量为 9% 时，沥青混合料的浸水马歇尔实验残留稳定度达到较大值，因此可以看出磷渣改性剂的加入使沥青混合料的水稳定性得到了一定的改善，且磷渣的较佳掺量为 9%。

3 磷渣改性沥青混合料的作用机理研究

3.1 电镜扫描分析

为了从微观上探究磷渣改性沥青混合料的效果，本文取出了基质沥青混合料试件和掺加 9% 的改性沥青混合料试件表面物质，见图 1。从电镜扫描照片中可以清晰的看见，在基质沥青混合料试件表面（左）疏松多孔，颗粒与颗粒之间无紧密连接；在掺加 9% 的磷渣改性沥青混合料试件表面（右）出现了纤维状结构，它从某个角度来说增强了石灰岩集料之间、沥青与石灰岩集料之间的粘结力，使得沥青混合料能够成为一个稳定的整体。出现这种差别的主要原因在于：一方面，由于在基质沥青中掺加的磷渣是一种颗粒状结构，具有较大的比表面积，能够将更多的沥青颗粒结

合在石灰岩集料的周围, 增强了集料间的摩擦力^[6-7], 所以从宏观上我们看到掺加磷渣后混合料试件的水稳定性能比基质沥青混合料的好; 另一方面, 掺加 9% 的磷渣后, 沥青混合料试件形成的这种纤维状结构可以增强沥青膜的厚度, 可以缓解外界水分对沥青混合料内部集料的侵蚀, 这样就提高了沥青混合料抗水损坏的能力。然而, 对于基质沥青混合料试件来说, 在外界动水压力的作用下, 由于基质沥青不能和集料间发生紧密的联结, 沥青膜遭到破坏, 这将减弱石油沥青与集料间的握裹能力, 最终导致沥青从集料表面脱落, 降低沥青混合料的强度与稳定性。

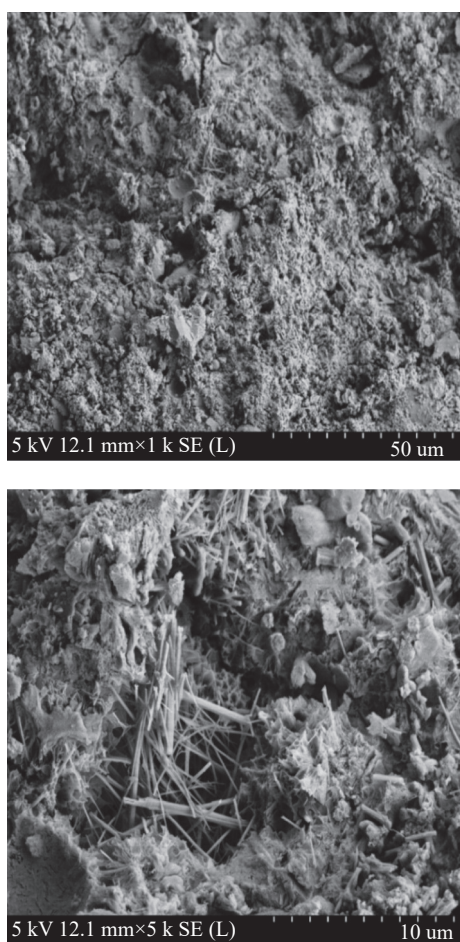


图1 基质沥青混合料(左)和掺加 9% 的磷渣改性沥青混合料(右)的电 SEM 图

Fig.1 SEM of matrix asphalt mixture (left) and modified asphalt mixture with 9% phosphorus slag (right)

3.2 红外光谱分析

在材料鉴别中最常用的分析方法就是红外光谱实验方法, 其原理就是根据试样的红外吸收光谱进行定性、定量分析和确定分子结构等的方

法, 红外光谱具有鲜明的特征性, 经实验出图的谱带其数目、位置、形状以及强度方面都会随着化合物不同而各不相同。本文采用 Thermo Nexus 470FT-IR 型傅立叶变换红外光谱仪对基质沥青混合料和掺加赤泥改性沥青混合料进行分析, 见图 2。

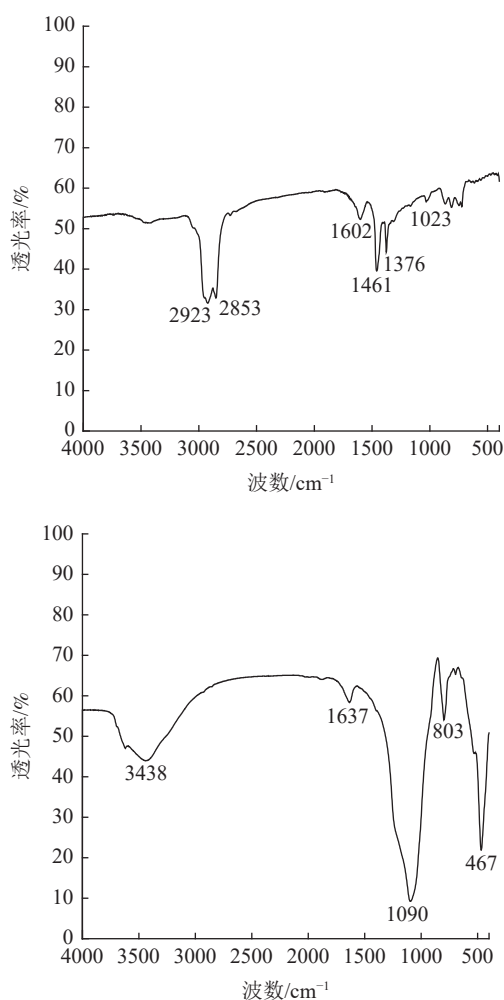


图2 基质沥青混合料(左)和掺加 9% 的磷渣改性沥青混合料(右)的红外光谱曲线

Fig.2 Infrared spectra of matrix asphalt mixture (left) and modified asphalt mixture with 9% phosphorus slag (right)

根据图 2(左)解析得到: 1461 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} 处为基质沥青混合料的弯曲振动吸收峰, 2923 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} 处为基质沥青混合料的伸缩振动吸收峰, 这两种吸收峰为基质沥青混合料的共有特征, 主要表征着沥青混合料的低温抗裂性和高温稳定性; 根据图 2(右)解析得到: 467 cm^{-1} 为磷渣改性沥青混合料中 Si-O 的弯曲振动峰, 1090 cm^{-1} 为磷渣改性沥青混合料中 Si-O 伸缩振动的吸收峰, 这两种峰的强度都比基质沥青混合料

的小, 这表明掺加磷渣可以明显改善基质沥青的流变性、明显增强沥青的热稳定, 这种差别会使得沥青混合料更加稳定, 这也就解释了掺加磷渣后沥青混合料的浸水马歇尔稳定、真空饱水残留稳定度相比较于基质沥青更好的原因。

4 结 论

(1) 通过对磷渣改性沥青高温稳定性能实验结果研究表明, 当磷渣掺量为 9% 时, 改性沥青混合料的动稳定度值较基质沥青混合料提高了 319.9%, 这说明改性剂磷渣的加入, 使得沥青混合料的高温稳定性得到了一定程度上的增强。

(2) 通过对基质沥青混合料掺加磷渣进行电镜扫描分析和红外光谱分析揭示了磷渣对提高沥青混合料水稳定性能的机理。根据本文的实验研究, 得出了当磷渣掺量为 9% 时, 沥青混合料水稳定性能较佳的结论。

(3) 本研究为缓解原材料需求紧张, 磷渣废弃料难题的综合利用提供了新途径。

参考文献:

- [1] 王圳, 张均, 陈芳, 等. 贵州省磷矿固体废弃物治理现状与建议[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):11-15.
- WANG Z, ZHANG J, CHEN F, et al. Present situation and suggestion of management of phosphate rock solid waste[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):11-15.
- [2] 包明, 吴雄, 杨文, 等. 黄磷渣改性对水泥复合胶凝材料性能的影响[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):122-125.
- BAO M, WU X, YANG W, et al. Influence of the modification

phosphorus slag on the properties of cement composite cementitious materials[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):122-125.

[3] 黄安冲. 利用吉安电厂废渣和锰渣制备复合混凝土掺合料的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2015.

HUANG A C. Research on the preparation of composite concrete admixtures using waste slag and manganese slag from Ji'an Power Plant[D]. Nanchang: Nanchang University, 2015.

[4] 王曦林, 程松波, 余剑英, 等. 不同单体接枝 SBS 改性沥青的性能研究[J]. *石油沥青*, 2008(4):26-29.

WANG X L, CHENG S B, YU J Y, et al. Study on the performance of different monomers grafted SBS modified asphalt[J]. *Petroleum Asphalt*, 2008(4):26-29.

[5] 薛小刚. 沥青混合料级配优化及配合比设计方法研究[D]. 西安: 长安大学, 2005.

XUE X G. Research on asphalt mixture gradation optimization and mix design method[D]. Xi'an: Chang'an University, 2005.

[6] 孙雅珍, 侯艳妮, 王金昌, 等. 橡胶沥青应力吸收层抗疲劳作用机理研究[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2020, 45(1):10-16.

SUN Y Z, HOU Y N, WANG J C, et al. Research on anti-fatigue mechanism of rubber asphalt stress absorption layer[J]. *Journal of Guangxi University (Natural Science Edition)*, 2020, 45(1):10-16.

[7] 孙吉书, 许宁乾, 李宁利, 等. 沥青基有机膨润土纳米复合材料的机理与应用[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(2):530-536+542.

SUN J S, XU N Q, LI L N, et al. Mechanism and application of asphalt-based organobentonite nanocomposites[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(2):530-536+542.

Study on Comprehensive Utilization of Phosphorus Slag Modified Asphalt Mixture

Wang Dongdong, Fu Shanchun

(College of Civil Engineering, Xinyang University, Xinyang, Henan, China)

Abstract: In order to solve the problem of water quenched phosphate industrial waste residue discharged during the production of yellow phosphorus and improve the reuse rate of waste resources, high temperature stability and water stability of asphalt mixture with different phosphorus slag content are studied by experiment. Marshall test, rutting test and immersion Marshall test are carried out for matrix asphalt mixture and phosphorus slag modified asphalt mixture respectively. The results show that when phosphorus slag content is 9%, the high temperature stability and water stability performance of phosphorus slag modified asphalt mixture reach a better level. Modification effect of phosphorus slag modified asphalt mixture was

analyzed by means of electron microscope scanning and infrared spectroscopy. Analysis results show that the basic road performance of asphalt mixture can be significantly improved by adding phosphorus slag into base asphalt. According to the experimental study in this paper, it is concluded that a better modification effect is obtained when phosphorus slag is added into base asphalt with 9% powder oil ratio. Comprehensive analysis shows that the research on phosphorus slag modified asphalt has certain research value, which can solve the problem of water quenched phosphate industrial waste residue and resource reuse, and provides a new way to extend the industrial chain.

Keywords: Different amount of phosphorus slag; Recycling rate of waste resources; Extending the industrial chain

////////////////////////////////////
(上接第 168 页)

Extraction of Amorphous Silicon from Fly Ash and High Value Utilization of Silicon Products

Kang Dong, Yang Zhijie, Zhang De

(Mining School of Inner Mongolia University of Technology, Key Laboratory of Green Development of Mineral Resources of Inner Mongolia University of Technology, Key Laboratory of Higher Education Institutions of the Autonomous Region for Geological Hazards and Geotechnical Engineering Defense in Sandy and Arid Areas, Geological Technology and Geotechnical Engineering Inner Mongolia Autonomous Region Engineering Research Center, Hohhot, Inner Mongolia, China)

Abstract: Coal-based energy structure of China has not only guaranteed energy supply, but also brought a lot of fly ash, because of the low utilization rate of fly ash has caused serious environmental pollution and farmland occupation problems, especially in Northwest China. At present, the extraction of useful components has become a research hotspot of high-value utilization of fly ash, especially the extraction of amorphous silicon in it an important means to improve the value of resource utilization of fly ash. In this paper, two main processes of extracting amorphous silicon from fly a share described, namely alkali leaching and acid leaching. The principle and characteristics of the process are analyzed and the application of products by silicon extraction in the insulation material, silica black, molecular sieve, filling of paper and rubber is discussed. Compared with the products of traditional silicon-based, the various of silicon-based products prepared by fly ash have the advantages of better performance, lower cost and more wider application, which can be regarded as an effective way to realize the high-value, fine and cascade utilization of fly ash.

Keywords: Fly ash; Amorphous silicon; Extract; Silicon product