

沥青胶结磷石膏对其性能影响及微观分析

毛润, 何东升, 杨帆, 张泽强, 李智力

(武汉工程大学 资源与安全工程学院, 湖北 武汉 430073)

摘要: 这是一篇陶瓷及复合材料领域的论文。为探索磷石膏在道路材料应用新途径, 采用磷石膏粉与沥青胶浆搅拌混合, 制备磷石膏改性沥青混料。研究搅拌温度、粉胶比及多聚磷酸掺入量对磷石膏改性沥青三大指标的影响。研究表明: 搅拌温度的增加, 软化点也随之提升, 延度先升高随后不再提升, 考虑能效及老化温度, 沥青的加工温度应在 135~145 °C 之间; 增大粉胶比可以提升改性沥青的软化点, 同时会使沥青的延度下降, 故以磷石膏为改性剂改性沥青时粉胶比不应大于 0.9; 多聚磷酸掺入改性沥青对软化点有较大的提升, 但会使其延度和针入度下降, 多聚磷酸较佳掺入量应为 1.5%; 红外光谱 (FTIR) 和热重分析 (TG-DSC) 表明, 磷石膏与沥青仅为物理胶结, 多聚磷酸掺入沥青时会与沥青发生化学反应。研究结果可为磷石膏在道路材料的工程应用和理论研究提供参考。

关键词: 陶瓷及复合材料; 磷石膏; 改性沥青; 粉胶比; 三大指标

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.04.028

中图分类号: TD989;X754 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 04-0190-05

引用格式: 毛润, 何东升, 杨帆, 等. 沥青胶结磷石膏对其性能影响及微观分析[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(4): 190-194.

MAO Run, HE Dongsheng, YANG Fan, et al. Effect of asphalt cemented phosphogypsum on its performance and microscopic analysis[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(4): 190-194.

磷酸的生产过程中会副产大量的磷石膏, 每生产 1 t 的磷酸就会产生 4~5 t 磷石膏^[1]。不同磷矿产地磷石膏表观颜色不同, 一般工业生产的磷石膏为灰白色或灰黑色。据中国磷复肥工业协会统计, 仅 2018 年我国磷石膏产量就超过了 7800 万 t, 只有小部分的磷石膏被用来二次利用, 如用来制作水泥混凝土、土壤改良剂、硫酸等, 其综合使用率只有 40%^[2]。50% 以上的磷石膏只能堆放在堆场之中, 不仅使大片的土地被浪费, 并且建设维护新的堆场也需要较多的费用, 也增加了企业生产成本。长时间的露天堆积, 会使磷石膏氟化物、游离酸等对环境有害的物质由雨水渗入地下, 对环境造成二次损害^[3]。

将磷石膏用于道路材料, 不仅使大量堆存的磷石膏有了用武之地, 还让原先堆放磷石膏的场地可以做其他用途, 对节省占地空间, 节约企业成本, 企业健康发展, 社会进步及生态保护都具有重大意义。将磷石膏用于改性沥青, 能为道路建设提供材料支持, 实现资源二次利用, 符合可持续发展战略^[4]。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

1.1.1 磷石膏

磷石膏样品取自湖北荆门, 呈灰白色。为了

收稿日期: 2022-10-09

基金项目: 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目 (T2021006); 云南省技术创新中心项目 (202305AK340002); 湖北省国际科技合作项目 (2023EHA071); 湖北省技术创新计划重点研发专项 (2023BCB076)

作者简介: 毛润 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为二次资源综合利用。

通信作者: 何东升 (1979-), 男, 博士, 教授, 研究方向为矿物分选理论与技术、固体废弃物综合利用等。

解磷石膏化学组成及物相组成，对样品进行 X 射线荧光光谱分析 (XRF) 及 X 射线衍射分析 (XRD)，XRF 结果见表 1，XRD 结果见图 1。结合 XRF 和 XRD 结果可知磷石膏的物相组成主要为二水石膏和半水石膏。石膏中含有少量的钾、钠、钛、铝、锶等金属元素以及磷、硅、氟等非金属元素。

表 1 磷石膏样品 XRF 分析结果/%

Table 1 XRF analysis results of phosphogypsum samples

Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	SO ₂	SrO	F	其他
1.10	4.63	2.31	1.62	0.24	34.33	0.12	49.04	0.67	2.86	3.08

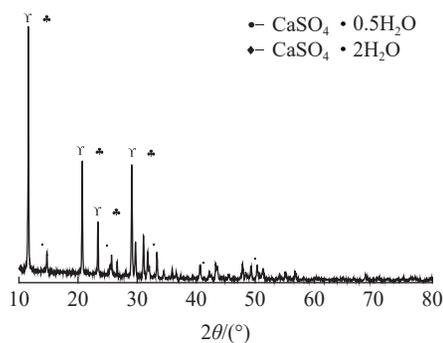


图 1 磷石膏 XRD
Fig.1 XRD pattern of phosphogypsum

1.1.2 基质沥青

实验采用 SHELL-70# 基质沥青，按照《公路工程沥青与沥青混合料实验规程》(JTJ E 20-2011) 进行三大指标性能测试，结果见表 2。

表 2 SHELL-70# 基质沥青三大指标性能实验结果

Table 2 SHELL-70# matrix asphalt three index performance results

项目	实测值	技术要求
针入度 (25 °C) /0.1 mm	74.5	60~80
软化点/°C	48.5	>45
延度 (25 °C) /cm	114.4	>100

由表 2 测试数据可知，基质沥青满足规范要求。

1.1.3 多聚磷酸

实验所用多聚磷酸，为无色粘稠液体，含量 (以 P₂O₅ 计) ≥ 80%。

1.2 实验方法

称取 200 g 沥青放入一定温度下的恒温油浴锅，加热基质沥青 2 h 至恒温熔融状态，按一定的粉胶比称取所需质量的磷石膏，用低速剪切仪搅拌沥青，边搅拌边掺入磷石膏，在转速 1 500 r/min 条件下搅拌 30 min，得到改性沥青样品。当加入多聚磷酸作为改性剂时，在以 1 500 r/min 搅拌 20 min 后，称取对应质量的多聚磷酸掺入搅拌均

匀的沥青样中继续搅拌 10 min，得到改性沥青样品。

2 实验及结果分析

2.1 温度对改性沥青性能影响

搅拌温度是影响改性沥青性能的重要因素。温度过低沥青软化的不够完全，沥青胶浆十分粘稠不易分散；温度过高导致基质沥青老化从而性能下降^[5]。为考查温度对改性沥青性能的影响，测试了不同温度下制备的沥青试样针入度，软化点及延度性能，实验结果见图 2。

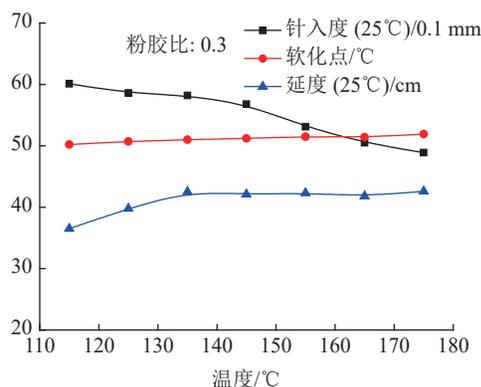


图 2 搅拌温度对沥青性能影响
Fig.2 Effect of mixing temperature on asphalt performance

由图 2 可知，搅拌温度升高，改性沥青针入度下降，软化点提高，延度先随温度升高而升高，而后稳定在 42 cm 左右。实验表明当搅拌温度低于 135 °C 时，沥青软化不够完全，沥青胶浆过于粘稠，不利于磷石膏的分散，磷石膏与沥青混合不够均匀，导致改性沥青的针入度，软化点及延度性能较差。当搅拌温度高于 135 °C 时，沥青的软化点仍在上升，但针入度在快速下降，延度几乎没有变化。并且磷石膏的主要成分为二水硫酸钙，其自带的结晶水在高温情况下快速蒸发，产生大量气泡，造成沥青体积快速膨胀，容易产生安全事故^[6]。综合考虑三大指标，确定适宜的搅拌温度为 135~145 °C。

2.2 粉胶比对改性沥青性能的影响

为了研究不同粉胶比对改性沥青性能的影响，在不同粉胶比条件下得到沥青试样，并测试了其针入度，软化点及延度性能，实验结果见图 3。

由图 3 可知，随着粉胶比的增大，改性沥青的软化点增大，针入度减小，延度逐渐下降。软化点升高，针入度下降表明随着磷石膏的加入，粘度得到增强，在实际的应用中更加耐高温。延

度随着粉胶比增大而下降,表明磷石膏的加入使得沥青的塑性能力变差。因而在使用磷石膏作为沥青改性剂时,粉胶比不宜高于 0.9,避免沥青塑性下降过多。

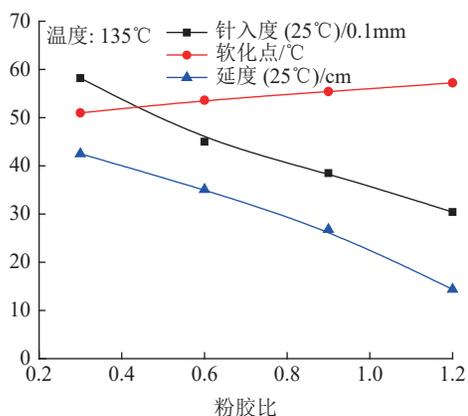


图3 不同粉胶比对沥青性能影响

Fig.3 Effect of different powder-binder ratios on asphalt performance

2.3 多聚磷酸的掺入量对改性沥青性能的影响

为使磷石膏改性沥青有更好的应用性能,在沥青改性过程中添加多聚磷酸,并测试了多聚磷酸掺入量对沥青试样针入度,软化点及延度性能的影响,实验结果见图 4。

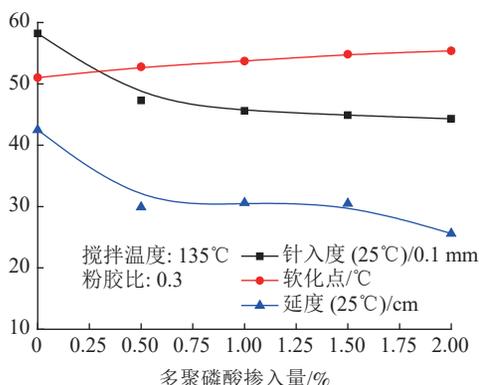


图4 多聚磷酸的掺入量对改性沥青性能的影响

Fig.4 Effect of the amount of polyphosphoric acid on the properties of modified asphalt

由图 4 可知,随着多聚磷酸掺入量增多,改性沥青软化点升高,针入度降低。延度从未添加多聚磷酸时的 42.5 cm 下降至加入 0.5% 多聚磷酸时的 30 cm,在 0.5%~1.5% 时保持 30 cm 左右,随着多聚磷酸的用量增加到 2%,延度进一步下降到 25.6 cm。综合考虑其经济成本和改性沥青性能,多聚磷酸的较佳掺入量应为 1.5%。

2.4 微观机理分析

为了研究磷石膏和多聚磷酸和基质沥青的相

互作用机制。对基质沥青、掺加磷石膏的沥青以及同时掺加磷石膏和多聚磷酸的三种沥青做了红外光谱 (FTIR) 分析,结果见图 5。对比基质沥青和磷石膏改性沥青的红外光谱图,可知磷石膏加入后并无新的吸收峰生成,且吸收峰强度没有发生剧烈变化,说明磷石膏并没有与沥青发生反应,磷石膏加入沥青仅为物理胶结。对比基质沥青和磷石膏多聚磷酸复合改性沥青的红外光谱图,可知多聚磷酸掺入后不仅在 3768.9 cm^{-1} 产生了新的吸收峰,为-OH 振动产生的吸收峰^[7],而且多处吸收峰峰强大幅下降,说明多聚磷酸的掺入与沥青发生了剧烈的化学反应^[8]。图 5 各试样中,都在 2922.5 cm^{-1} 和 2852.3 cm^{-1} 处有两个强吸收峰,这是-CH₂-的对称及反对称伸缩振动产生的,其峰强代表着饱和分的相对含量^[9];在 1601.1 cm^{-1} 和 878.1 cm^{-1} 处有两个较弱的吸收峰,这是 C=C 共轭双键伸缩振动和苯环上 C-H 面外摇摆振动产生的,其峰强代表着芳香族化合物的相对含量^[10];在 1456.7 和 1375.4 cm^{-1} 左右分别为-CH₂-的剪式振动吸收峰和-CH₃ 剪式振动吸收峰^[11]。

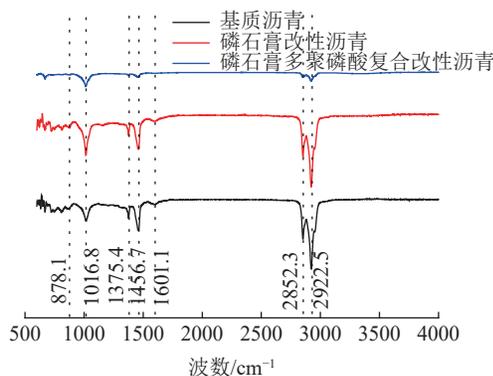


图5 沥青及改性沥青红外光谱图谱

Fig.5 Infrared spectrum of asphalt and modified asphalt

对基质沥青、磷石膏改性沥青以及磷石膏多聚磷酸复合改性沥青三种沥青进行热重分析 (TG-DSC) 得到结果见图 6。由三种沥青的 TG 曲线可知,在 80~240 °C 温度区间内,掺加磷石膏沥青和磷石膏多聚磷酸复合改性沥青的质量分别损失了 2.22% 和 3.62%,这是由于磷石膏中的结晶水受热挥发导致的质量损失;在 240~500 °C 温度区间内,三种沥青质量分别损失 80.99%、61.70% 和 62.78%,这是由于基质沥青中的轻组分分解、挥发导致的质量损失^[12],且基质沥青达到最大失重率,最大失重温度为 498.9 °C,总质量损失为 80.99%;在 550 °C 至 950 °C 温度区间内,磷石膏改性沥青

和磷石膏多聚磷酸复合改性沥青质量分别下降11.85%和12.55%，这是由于磷石膏中所含有的杂质挥发导致^[13]，总质量损失分别为75.77%和78.59%。

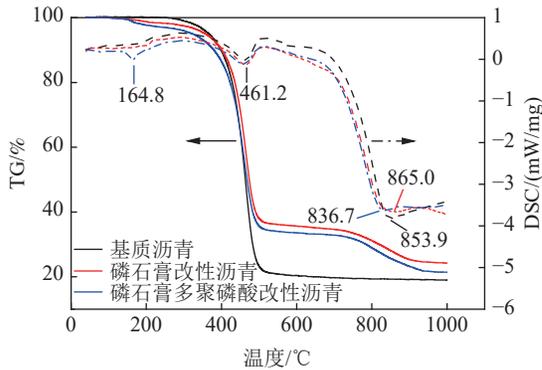


图6 沥青及改性沥青的同步热分析

Fig.6 Simultaneous thermal analysis of asphalt and modified asphalt

由三种沥青的DSC曲线可知，磷石膏多聚磷酸复合改性沥青在164.8℃就产生第一个吸收峰，与其他两种沥青的DSC都不一致，说明多聚磷酸掺入后与沥青发生了反应，且生成的物质在较低的温度就会挥发；三种沥青都在460℃附近产生吸收峰，该吸收峰是由于沥青的轻质组分分解，吸收热量产生的吸收峰；三种沥青都在950℃附近达到曲线峰值，基质沥青达到峰值以后曲线回升，说明基质沥青分解完成，而改性沥青内的磷石膏并没有达到分解温度，因而DSC曲线并没由回升，而是稳定在3.6mW/mg附近，说明仍在吸热。

基质沥青与改性沥青都在230~500℃温度区间内出现了吸热峰，对吸热峰进行焓变积分，结果见表3。焓的大小反映了该温度区间内沥青相态转变的多少，焓越小，沥青相态转变越少，反映在沥青的宏观上即为热稳定越好。由表可知，掺加磷石膏后焓从2.85J/g下降至1.27J/g，在掺入多聚磷酸后进一步下降至1.04J/g，焓呈减小趋势。这说明加入磷石膏、多聚磷酸提高了沥青的稳定性。其中磷石膏多聚磷酸复合改性沥青的稳定性最好，上述结果与宏观上测量的沥青三大指标结果一致^[14-15]。

表3 沥青及改性沥青的DSC分析
Table 3 DSC analysis of asphalt and modified asphalt

样品	焓/(J/g)	峰值温度/℃	峰宽度/℃
基质沥青	2.85	460.0	242.3~498.9
磷石膏改性沥青	1.27	462.3	238.9~498.5
多聚磷酸复合改性沥青	1.04	461.3	235.6~490.5

3 结 论

(1) 改性沥青的软化点随搅拌温度上升而增加，针入度随温度上升而下降，延度先随温度的升高而增大，当温度大于135℃时基本稳定在42cm，综合考虑能耗、防止沥青老化和施工安全等多方面因素，沥青的搅拌温度应在135~145℃。

(2) 以磷石膏为改性剂的改性沥青软化点随粉胶比增加而增加，针入度和延度随粉胶比增加而减小，因此，磷石膏改性沥青粉胶比应小于等于0.9。

(3) 多聚磷酸与磷石膏对沥青复合改性时，其软化点随多聚磷酸的掺入增加而增大，针入度和延度随掺入量增大而减小，多聚磷酸的适宜掺入量为1.5%。

(4) 磷石膏与沥青只是物理上的混合胶结并没有发生化学反应，当加入多聚磷酸时，多聚磷酸会与沥青发生剧烈的化反应且生成的组分在165℃左右就会分解挥发，从焓变情况可以说明磷石膏多聚磷酸复合改性沥青的稳定性最好。

参考文献：

- [1] 刘虹利, 张均, 王永卿, 等. 磷矿固体废弃物资源化利用问题及建议[J]. *矿产综合利用*, 2017(1):6-11.
- LIU H L, ZHANG J, WANG Y Q, et al. Resource utilization problems and suggestions of phosphate rock solid waste[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(1):6-11.
- [2] 叶学东. 2018年我国磷石膏利用现状、问题及建议[J]. *磷肥与复肥*, 2019, 034(7):1-4.
- YE X D. Utilization status, problems and suggestions of phosphogypsum in China, 2018[J]. *Phosphate Fertilizers and Compound Fertilizers*, 2019, 034(7):1-4.
- [3] 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, 000(1):11-15.
- WANG Z, ZHANG J, CHEN F, et al. Status and suggestions on the treatment of phosphate rock solid waste in Guizhou Province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019, 000(1):11-15.
- [4] 胡敏, 彭丽, 郭娜, 等. 磷石膏-炭化污泥胶凝材料力学性能试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(4):196-201.
- HU M, PENG L, GUO N, et al. Study on mechanical properties of phosphogypsum-carbonized sludge composite cementitious materials[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):196-201.
- [5] 刘香香, 贾晓东. 多重因素作用下沥青老化性能研究[J]. *应用化工*, 2019, 048(10):2399-2402.
- LIU X X, JIA X D. Research on asphalt aging performance under multiple factors[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 048(10):2399-2402.

- [6] 张洪波, 孙祝华. 沥青拌合站运行中的安全事故隐患及预防措施探讨[J]. 城市建设理论研究: 电子版, 2013(15):1-9.
ZHANG H B, SUN Z H. Discussion on hidden dangers and preventive measures of safety accidents in the operation of asphalt mixing plant[J]. Urban Construction Theory Research: Electronic Edition, 2013(15):1-9.
- [7] 董刚. 多聚磷酸及多聚磷酸/聚合物复合改性沥青的性能和机理分析[D]. 西安: 长安大学, 2018.
DONG G. Performance and mechanism analysis of polyphosphoric acid and polyphosphoric acid/polymer composite modified asphalt [D]. Xi'an: Chang'an University, 2018.
- [8] 王岚, 任敏达, 李超. 多聚磷酸改性沥青改性机制[J]. 复合材料学报, 2017, 34(10):2330-2336.
WANG L, REN M D, LI C. Modification mechanism of polyphosphoric acid modified asphalt[J]. Journal of Composite Materials, 2017, 34(10):2330-2336.
- [9] 王晓鹏. 酸雨对沥青及沥青混合料的侵蚀破坏机理研究[D]. 长沙: 长沙理工大学.
WANG X P. Study on the erosion and destruction mechanism of asphalt and asphalt mixture by acid rain[D]. Changsha: Changsha University of Science and Technology.
- [10] 徐鸥明, 韩森, 李洪军. 紫外线对沥青特征官能团和玻璃化温度的影响[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2007, 27(2): 16-20.
XU O M, HAN S, LI H J. The effect of ultraviolet on characteristic functional groups and glass transition temperature of asphalt[J]. Journal of Chang'an University (Natural Science Edition), 2007, 27(2):16-20.
- [11] 徐惠生. 改性沥青红外光谱分析[J]. 安徽化工, 2007, 33(1):62-64.
XU H S. Infrared spectroscopy analysis of modified asphalt[J]. Anhui Chemical Industry, 2007, 33(1):62-64.
- [12] 刘少文, 张茜, 吴元欣, 等. 热分析在磷石膏制酸反应研究中的应用[J]. 化工进展, 2008(5):761-764.
LIU S W, ZHANG Q, WU Y X, et al. Application of thermal analysis in the study of phosphogypsum acid production[J]. Progress in Chemical Industry, 2008(5):761-764.
- [13] 刁梦娜. 磷石膏晶须对沥青性能的改性研究[D]. 贵州: 贵州大学, 2015.
DIAO M N. Study on modification of asphalt performance by phosphogypsum whiskers[D]. Guizhou: Guizhou University, 2015.
- [14] 张铭铭. 多聚磷酸改性沥青微观结构及技术性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2012.
ZHANG M M. Research on the microstructure and technical performance of polyphosphoric acid modified asphalt[D]. Xi'an: Chang'an University, 2012.
- [15] 姚青梅. 改性沥青的发展现状及应用前景[J]. 科技传播, 2010(18): 156+159.
YAO Q M. The development status and application prospects of modified asphalt[J]. Science and Technology Communication, 2010(18): 156+159.

Effect of Asphalt Cemented Phosphogypsum on its Performance and Microscopic Analysis

MAO Run, HE Dongsheng, YANG Fan, ZHANG Zeqiang, LI Zhili

(School of Resources & Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, Hubei, China)

Abstract: This is an article in the field of ceramics and composites. In order to explore a new way for the application of phosphogypsum in road materials, phosphogypsum powder and asphalt mortar were mixed to prepare phosphogypsum modified asphalt. The effects of mixing temperature, powder-binder ratio and polyphosphoric acid content on the three major indicators of phosphogypsum modified asphalt were studied. The research results show that the softening point increases as the mixing temperature increases, and the ductility increased first and then kept constant. Considering energy efficiency and aging temperature, the processing temperature of asphalt should be in the range 135 °C and 145 °C. increasing the powder gum ratio can increase the softening point of the modified asphalt and decrease the ductility of the asphalt. Therefore, the ratio of filler bitumen should not be greater than 0.9 using phosphogypsum as the modifier. The addition of polyphosphoric acid greatly increases the softening point of modified asphalt, but reduces its ductility and penetration. The optimal amount of polyphosphoric acid should be around 1.5%. Infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TG-DSC) showed that phosphogypsum physically functioned with Asphalt. When polyphosphoric acid was mixed into asphalt, it would react chemically with asphalt. The research results could provide references for the engineering application and theoretical research of phosphogypsum in road materials.

Keywords: Ceramics and composites; Phosphogypsum; Modified asphalt; Powder-binder ratio; Three leading indicators