

脱硫锰渣微粉替代矿粉对沥青混合料性能的影响

马飞^{1,2}, 虎大勇², 刘乙丁³, 侯永刚³, 车佳玲^{1*}

¹宁夏大学土木与水利工程学院, 宁夏 银川

²宁夏天元锰业有限公司, 宁夏 中卫

³宁夏公路勘察设计院有限责任公司, 宁夏 银川

收稿日期: 2024年4月30日; 录用日期: 2024年5月20日; 发布日期: 2024年5月29日

摘要

将工业废渣用于道路工程中不仅促进资源的合理利用, 还有助于推动绿色交通的发展。为研究脱硫锰渣微粉对沥青混合料性能的影响, 本文按照不同比例的脱硫锰渣微粉替代矿粉制备沥青混合料, 通过车辙试验、冻融劈裂试验, 以及低温小梁弯曲试验, 分析了不同替代率的脱硫锰渣微粉对沥青混合料高温稳定性、低温抗裂性以及水稳定性的影响。结果表明: 脱硫锰渣微粉主要含有的结晶相为石英、硅钙石和石膏等物质, 主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 和 CaO 等且具有多孔结构, 属于酸性材料; 脱硫锰渣微粉替代矿粉提高了沥青混合料的高温稳定性和水稳定性, 降低了低温抗裂性; 然而, 当替代率超过30%时, 沥青混合料的水稳定性呈现下降趋势。综合考虑沥青混合料的路用性能, 建议其替代量不宜超过30%。

关键词

脱硫锰渣微粉, 沥青混合料, 高温稳定性, 水稳定性, 低温抗裂性

Effect of Replacing Mineral Powder with Desulphurized Manganese Residue Powder on Properties of Asphalt Mixture

Fei Ma^{1,2}, Dayong Hu², Yiding Liu³, Yonggang Hou³, Jialing Che^{1*}

¹School of Civil and Hydraulic Engineering, Ningxia University, Yinchuan Ningxia

²Ningxia Tianyuan Manganese Industry Group Co., Ltd., Zhongwei Ningxia

³Ningxia Highway Survey and Design Institute Co., Ltd., Yinchuan Ningxia

Received: Apr. 30th, 2024; accepted: May 20th, 2024; published: May 29th, 2024

*通讯作者。

文章引用: 马飞, 虎大勇, 刘乙丁, 侯永刚, 车佳玲. 脱硫锰渣微粉替代矿粉对沥青混合料性能的影响[J]. 土木工程, 2024, 13(5): 684-693. DOI: 10.12677/hjce.2024.135074

Abstract

The use of industrial waste in road engineering not only promotes the rational use of resources, but also helps to promote the development of green transportation. In this paper, in order to study the effect of desulphurized manganese residue powder on the performance of asphalt mixture, asphalt mixture was prepared by replacing mineral powder with different proportions of desulphurized manganese residue powder. The influence of different substitution rates of desulphurized manganese residue powder on high-temperature stability, low-temperature cracking resistance and water stability of asphalt mixture was analyzed through rut test, freeze-thaw splitting test and low-temperature trabecular bending test. The results show that the desulphurized manganese residue powder mainly contains quartz, calcite, gypsum and other substances in crystalline phase, the main components are SiO_2 , Al_2O_3 and CaO , and have a multi-pore structure, which belongs to acidic materials. The high-temperature stability and water stability of asphalt mixture were improved by replacing mineral powder with desulphurized manganese residue powder, and the low-temperature cracking resistance was decreased. However, when the substitution rate exceeds 30%, the water stability of asphalt mixture shows a decreasing trend. Considering the road performance of asphalt mixture, it is suggested that the replacement amount should not exceed 30%.

Keywords

Desulphurized Manganese Residue Powder, Asphalt Mixture, High-Temperature Stability, Water Stability, Low-Temperature Cracking Resistance

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

截至 2023 年年末,我国高速公路通车总里程为 17.7 万公里,相较 2022 年年末增加 2.7 万公里,高速公路总里程稳居世界第一,预计到“十四五”规划完成时,高速公路通车里程还将有更大幅度的增长[1][2]。在道路建设和养护过程中,沥青混合料是最主要的道路材料之一[3]。它包含集料和填料两部分,尽管填料在沥青混合料中的占比较小,但却对其性能有着显著的影响[4][5][6][7]。目前,天然石灰石矿粉作为填料被广泛应用于沥青混合料中。然而,随着中国水泥行业和建筑业的迅速发展,石灰岩资源正面临着枯竭的危险,且在加工过程中会产生大量的粉尘,从而造成严重的空气污染[8][9][10]。因此,迫切需要寻找环保和量多的填料来替代矿粉。

脱硫锰渣是通过高温法对电解锰渣进行无害化处理的产物,其主要成分与水泥相似,质地坚硬且存在大量孔隙,属于中等易磨物质[11][12][13][14]。虎大勇等[15]按一定比例掺入脱硫锰渣制备了混凝土路面砖以及试配 C40 混凝土,其结果均满足国家规定要求。宋正平等[16]利用脱硫锰渣制备的破碎石,用于地坪、料场、路面水稳料等非主体结构,试配 7 天及 28 天强度满足 C30 混凝土。Wang 等[17]研究分析了脱硫锰渣作为水泥基材料矿物掺合料的可行性。研究发现,在 10%的替代水平下,脱硫锰渣水泥复合样品的微观结构、凝结时间、流动性、抗压强度和氯离子渗透性与常规水泥试样相当,且不存在重金属离子浸出风险和放射性危害。

目前,脱硫锰渣在道路材料中的应用较少。基于脱硫锰渣硬度高、孔隙发达和抗磨性等特点,本文

将脱硫锰渣磨成微粉，通过对不同比例的脱硫锰渣微粉替代矿粉沥青混合料的动稳度、劈裂强度和低温弯拉应变展开研究，探讨不同比例的脱硫锰渣微粉对沥青混合料的高温稳定性、水稳定性和低温抗裂性能的影响规律。

2. 试验概况

2.1. 试验原材料及性能指标

2.1.1. 基质沥青

本文选用 90#道路石油沥青，其主要技术指标如表 1 所示。

Table 1. Technical indexes of 90# road petroleum asphalt

表 1. 90#道路石油沥青各项技术指标

检测项目	单位	技术要求	试验结果	检测结果	试验方法
针入度(25℃)	0.1 mm	80~100	81.2	合格	T 0604-2011
软化点(R&B)	℃	≥44	47.1	合格	T 0606-2011
延度(5 cm/min, 10℃)	mm	≥20	523	合格	T 0605-2011
延度(5 cm/min, 15℃)	mm	≥50	>1500	合格	T 0605-2011
针入度指数 PI	-	-0.94	-1.5~1.0	合格	T 0604-2011
密度(15℃)	g/cm ³	-	1.036	-	T 0603-2011

2.1.2. 脱硫锰渣微粉

本文研究的脱硫锰渣来源于宁夏天元锰业有限公司，外观呈灰黄色或黑色无规则固体，有棱角，质地坚硬，经过试验得知，脱硫锰渣的表观密度为 2.54 g/cm³，其主要化学成分如表 2 所示。可以看出，脱硫锰渣中含有大量的 SiO₂、Al₂O₃ 及 CaO，三者的含量总和超过了脱硫锰渣质量分数的 75%，化学成分与水泥极为相似。

Table 2. Chemical composition of desulfurized manganese residue (wt%)

表 2. 脱硫锰渣化学成分(wt%)

成分	ω (MnO)	ω (Fe ₂ O ₃)	ω (MgO)	ω (Al ₂ O ₃)	ω (CaO)	ω (SiO ₂)	ω (Na ₂ O)	ω (SO ₃)	ω (K ₂ O)	其他
含量	5.864	4.992	3.140	11.361	19.548	48.09	1.994	2.405	1.228	1.378

根据国家标准《用于水泥中的粒化高炉矿渣》GB/T 203-2008，结合表 2 中氧化物的质量百分数可以得出脱硫锰渣的质量指标如下，由于碱性系数 $B < 1$ ，因此脱硫锰渣属于酸性材料。

$$\text{质量系数: } K = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{MnO} + \text{TiO}_2} = \frac{19.548 + 3.140 + 11.361}{48.09 + 5.864 + 0.318} = 0.63 \quad (1)$$

$$\text{水硬性系数: } H = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = \frac{19.548 + 3.140 + 11.361}{48.09} = 0.71 \quad (2)$$

$$\text{活性系数: } I = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = \frac{11.361}{48.09} = 0.24 \quad (3)$$

$$\text{碱性系数: } B = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2} = \frac{19.548 + 3.140}{11.361 + 48.09} = 0.38 \quad (4)$$

采用行星式球磨机球磨原样脱硫锰渣颗粒, 通过 MASTERSIZER 2000 型激光粒度分析仪测定球磨 120 min 的脱硫锰渣微粉粒度分布, 如图 1 所示。可以看出, 球磨 120 min 时, 脱硫锰渣微粉的中值粒径为 $32.76\ \mu\text{m}$ 。

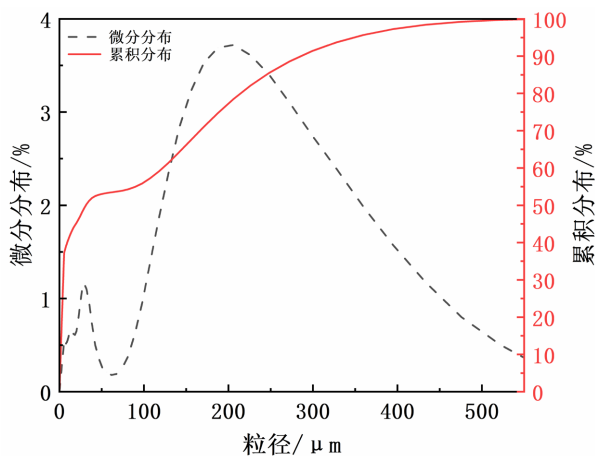


Figure 1. Particle size distribution map of desulfurized manganese residue powder after ball milling for 120 min

图 1. 球磨 120 min 脱硫锰渣微粉粒度分布图

采用日本理学公司生产的型号为 ultima 4 型多晶粉末衍射仪对球磨 120 min 的脱硫锰渣微粉进行 X 射线衍射分析试验, 结果如图 2 所示。可以看出, 脱硫锰渣微粉中主要含有的结晶相为石英、硅钙石和石膏等物质, 其主要成分为 SiO_2 。在衍射角(2θ)为 $20^\circ\sim 40^\circ$ 的范围内观察到较宽的衍射峰, 表明脱硫锰渣微粉中存在一定量的玻璃体。玻璃体作为晶格缺陷的无定型相, 可以改善沥青与集料之间的黏结力。

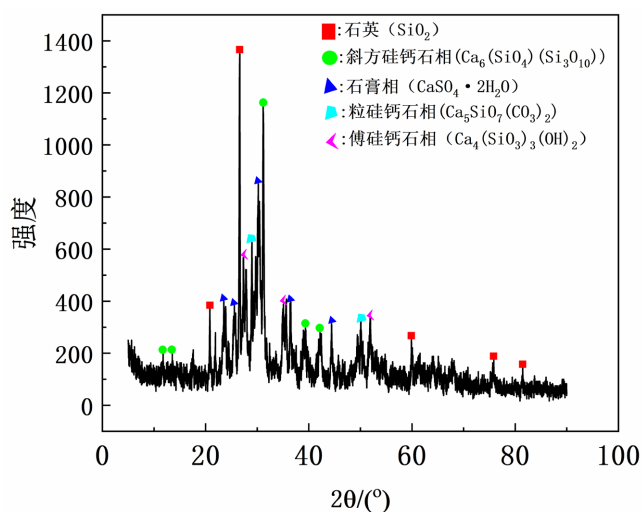


Figure 2. XRD pattern of desulfurized manganese residue powder after ball milling for 120 min

图 2. 球磨 120 min 的脱硫锰渣微粉 XRD 衍射图

采用日本电子 JSM7800F 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscop, SEM)对球磨 120 min 的脱硫锰渣微粉进行 SEM 试验, 结果如图 3 所示。可以看出, 脱硫锰渣微粉微观形态主要是以块状、板状和板柱状为主的不规则颗粒, 其表面有小的粒状颗粒包裹。它们相互胶结形成一个整体, 通过图像处理软件和灰度法可以明显看出内部存在许多孔隙。

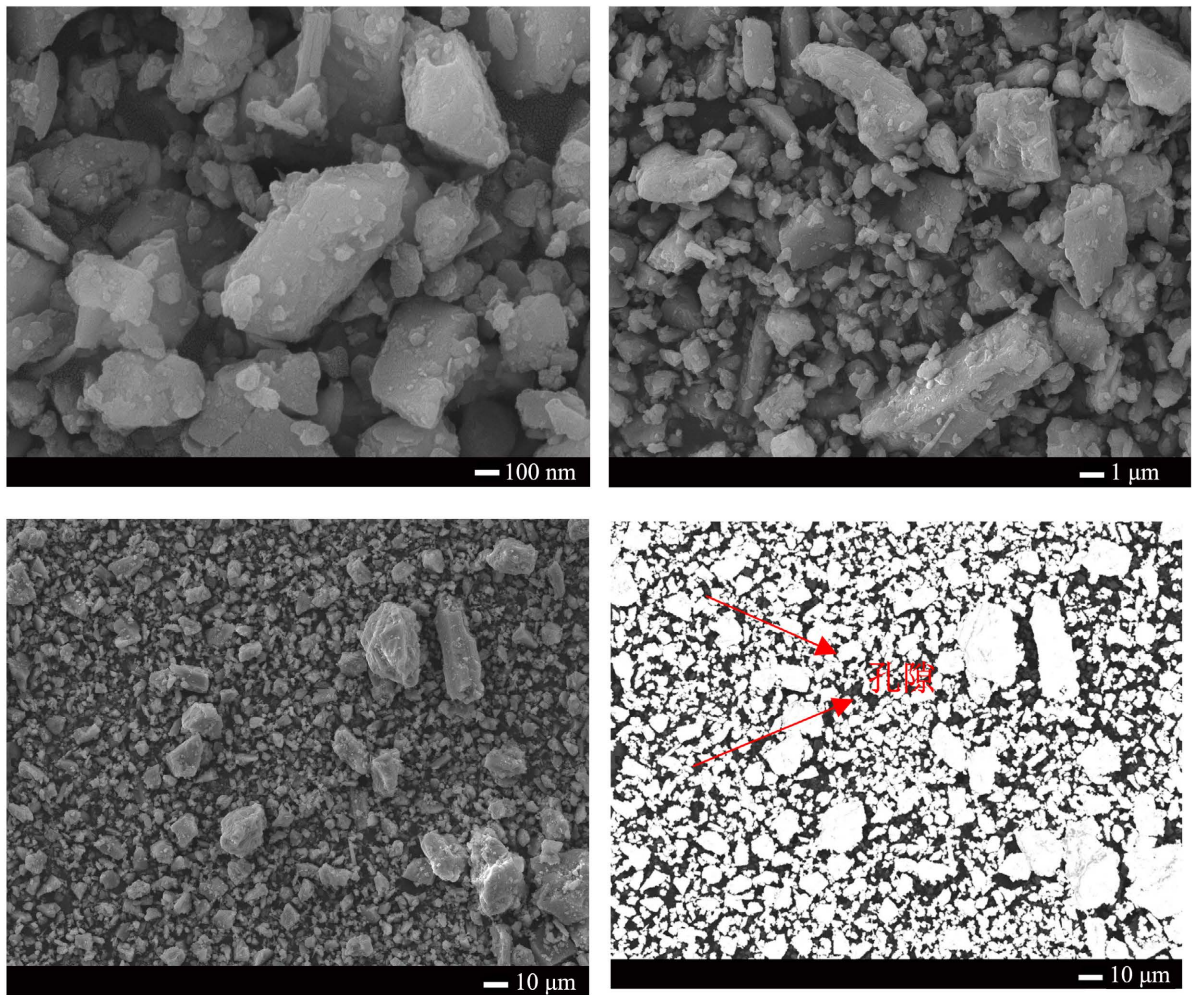


Figure 3. SEM image of desulfurized manganese residue powder after ball milling for 120 min

图 3. 球磨 120 min 脱硫锰渣微粉 SEM 图

2.1.3. 集料

集料是沥青混合料骨架体系的重要组成部分，其质量直接影响着沥青路面的性能，所以用于试验的集料均来源于宁夏寺口子碎石料场，具有洁净干燥、无杂质、无风化的特点。其常规性能指标及测试结果如表 3、表 4 所示。

Table 3. Test results of coarse aggregate performance index

表 3. 粗集料性能指标检测结果

项目	单位	技术要求	实测结果	检测结果
压碎值	%	≤30	22.3	合格
吸水率	%	≤3.0	0.7	合格
沥青粘附性	级	≥4	5	合格
针片状含量	%	≤20	9.4	合格
表观密度	-	≥2.45	2.689	合格

Table 4. Test results of fine aggregate performance index
表 4. 细集料性能指标检测结果

项目	单位	技术要求	实测结果	检测结果
吸水率	%	≤3.0	0.9	合格
表观密度	-	≥2.45	2.675	合格
坚固性(>0.3 mm 部分)	%	≤12	9	合格
含泥量(<0.075 mm 的含量)	%	≤3	2	合格

2.1.4. 矿粉

矿粉在沥青混合料中的作用是填充空隙，沥青与矿粉结合形成胶浆，矿粉的强度对混合料的整体强度至关重要。本文选用矿粉的技术指标如表 5 所示。

Table 5. Test results of mineral powder performance index
表 5. 矿粉性能指标检测结果

项目	单位	技术要求	实测结果	检验结果	
表观密度	g/cm ³	≥2.45	2.692	合格	
含水量	%	≤1	0.7	合格	
粒度范围	<0.6 mm	%	100	100	
	<0.15 mm	%	90~100	95.6	合格
	<0.075 mm	%	75~100	89.1	
外观	-	无团粒结块	无团粒结块	合格	

2.2. 试验方案

用脱硫锰渣微粉分别以 0、10%、20%、30%、40%、50%、100% 替代矿粉。按照规范《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20-2011) [18] 对沥青混合料分别进行高温车辙试验、冻融劈裂试验以及低温小梁弯曲试验，分析用不同比例脱硫锰渣微粉替代矿粉后沥青混合料性能的变化。

2.3. 配合比设计

本次试验按照规范《公路工程沥青路面施工技术规范》(JTG F40-2004) [19] 的要求，对沥青混合料配合比进行设计，采用 AC-13 型热拌沥青混合料，以规范中混合料矿料级配范围的范围中值作为目标级配。矿料采用逐级筛分再合成的方式进行混合料级配设计。沥青混合料级配组成如表 6 所示，级配曲线如图 4 所示。

Table 6. Mineral grading of AC-13 asphalt mixture
表 6. AC-13 型沥青混合料矿料级配

项目	通过下列筛孔(mm)的质量百分率(%)									
	16	13.2	9.5	4.75	2.36	1.18	0.6	0.3	0.15	0.075
级配上限	100	100	85	68	50	38	28	20	15	8
级配下限	100	90	68	38	24	15	10	7	5	4
级配中限	100	95	76	53	37	26	19	13	10	6

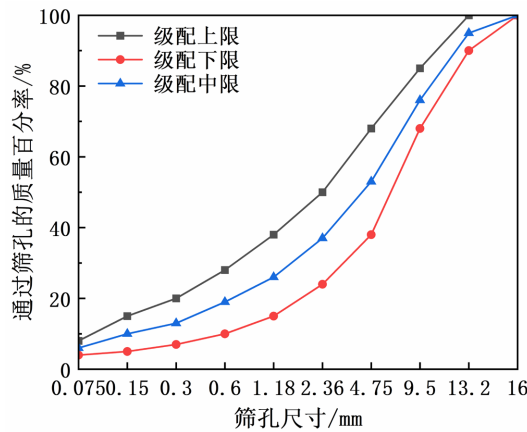


Figure 4. AC-13 asphalt mixture grading curve
图 4. AC-13 沥青混合料级配曲线

3. 沥青混合料的性能分析

3.1. 高温稳定性

采用轮碾法制备 300 mm × 300 mm × 50 mm 的沥青混合料试件进行车辙试验，试验温度为 60℃，轮压为 0.7 MPa [18]，试验结果如图 5 所示。可以看出，当脱硫锰渣微粉替代矿粉时，沥青混合料的动稳定度随着掺量的增大而增大，当替代量从 0 增加到 100% 时，沥青动稳定度从 1434 次/mm 上升到 1985 次/mm，上升幅度为 38.4%，表明脱硫锰渣微粉的加入可以提升沥青混合料的高温稳定性，增强其抗车辙能力。这是由于脱硫锰渣微粉具有较大的孔隙率，因此具有很强的吸附能力，部分自由沥青会吸附在脱硫锰渣微粉表面并渗透进其孔隙内部，从而降低了自由沥青的含量，增加了沥青的黏度，降低了沥青的流动性，提升了其抵抗变形的能力。由于自由沥青的减少，混合料中的沥青黏结层的厚度也会减小，这导致了集料在受到荷载时的运动空间减小，减少了“泛油”现象的出现，增加了集料颗粒之间的接触频率，增强了集料间的内摩阻力和嵌挤力，这两者相互作用提高了混合料的高温稳定性[20]。

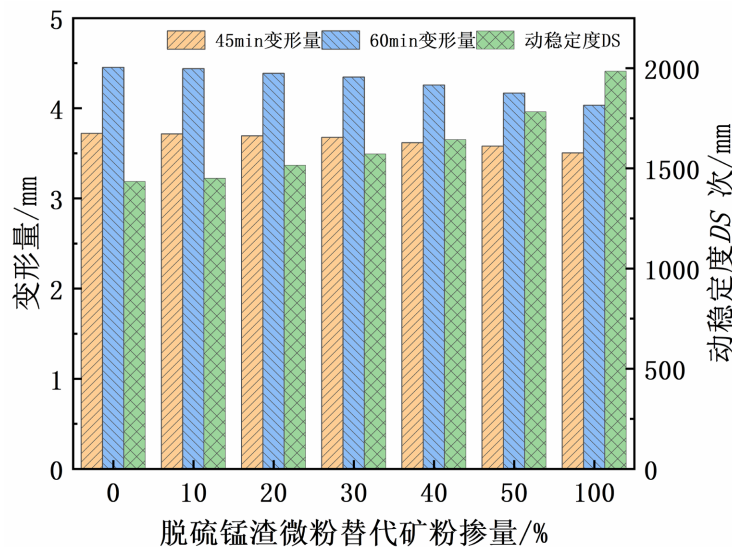


Figure 5. Rutting test results of desulfurized manganese residue power replacing mineral powder asphalt mixture
图 5. 脱硫锰渣微粉替代矿粉沥青混合料车辙试验结果

3.2. 低温抗裂性

将成型的沥青混合料车辙试件切割为 $250\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 35\text{ mm}$ 的小梁进行低温弯曲试验, 温度为 -10°C , 加载速率 50 mm/min [18], 试验结果如图 6 所示。可以看出, 当脱硫锰渣微粉替代矿粉时, 随着掺量的增加, 沥青混合料的破坏应变呈现下降的趋势, 当替代量从 0 增加到 100% 时, 沥青混合料极限弯拉应变从 $2647.3\ \mu\epsilon$ 下降到 $2057\ \mu\epsilon$, 下降幅度为 22.3%, 当替代量为 30%, 沥青混合料极限弯拉应变下降幅度较小, 下降幅度为 5.7%, 说明大掺量脱硫锰渣微粉的加入对沥青混合料的低温性能产生了负面影响。这是因为脱硫锰渣微粉颗粒形状不一, 尺寸分布不够均匀, 将脱硫锰渣微粉混入沥青混合料后, 使得混合料在低温环境下加载时会出现局部应力集中, 从而引发裂纹和低温易变脆。另一方面, 由于脱硫锰渣微粉与矿粉的成分有所差异, 将脱硫锰渣微粉掺入沥青混合料后, 使得混合料的玻璃化转变温度升高, 从而导致在低温环境下更容易发生硬化和变脆[21]。

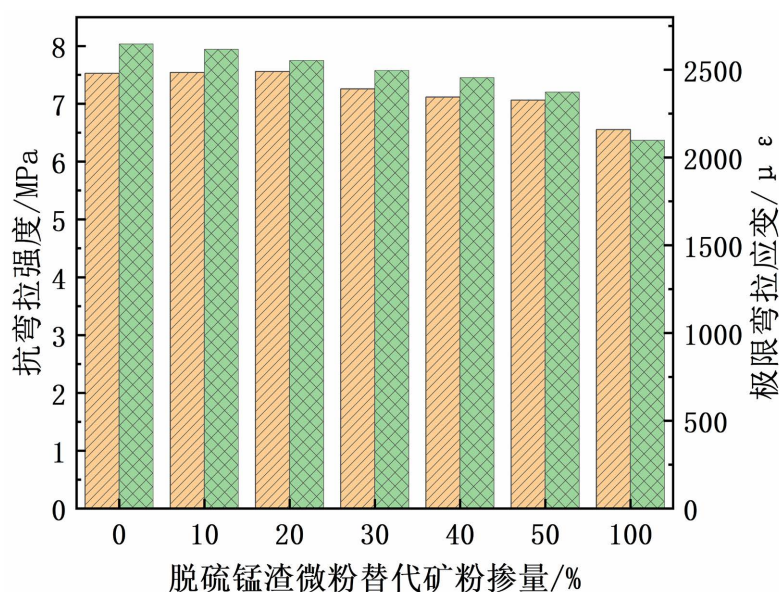


Figure 6. Low-temperature trabecular test results of desulfurized manganese residue powder replacing mineral powder asphalt mixture

图 6. 脱硫锰渣微粉替代矿粉沥青混合料低温小梁试验结果

3.3. 水稳定性

制备沥青混合料标准马歇尔试件进行冻融劈裂试验[18], 试验结果如图 7 所示。可以看出, 当脱硫锰渣微粉替代矿粉时, 随着掺量的增加, 沥青混合料的残留强度比呈现出先上升后下降的趋势, 当掺量为 30% 时, 沥青混合料的残留强度比从 83.14% 上升到 87.68%, 上升幅度为 5.5%, 之后呈现下降趋势, 当掺量为 100% 时, 其残留稳定度为 76.6%, 已经不能满足规范要求。说明大掺量的脱硫锰渣微粉的掺入对沥青混合料的水稳定性呈现一定的负面影响。这是由于当小掺量的脱硫锰渣微粉替代矿粉加入沥青混合料时, 由于脱硫锰渣微粉与沥青接触面积大, 其表面会吸附沥青中的沥青质和胶质, 使得沥青黏附性增大, 集料之间的抗剥离性增强, 进而使得沥青混合料水稳定性呈现上升趋势, 当大掺量的脱硫锰渣微粉替代矿粉加入沥青混合料时, 由于脱硫锰渣微粉呈酸性, 导致大掺量的脱硫锰渣微粉与酸性沥青的粘附性小于碱性矿粉与沥青的粘附性, 使得集料表面的结构沥青强度减弱, 因此集料之间的抗剥离性会减弱[22]。

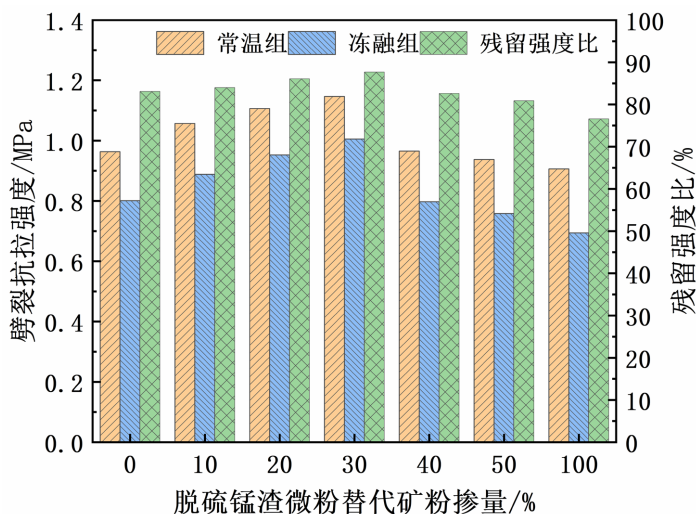


Figure 7. Freeze-thaw splitting test results of desulfurized manganese residue powder replacing mineral powder asphalt mixture
图 7. 脱硫锰渣微粉替代矿粉沥青混合料冻融劈裂试验结果

4. 结论

1) 脱硫锰渣微粉的掺入可以改善沥青混合料的高温性能。随着掺量的增加,其动稳定度呈现上升趋势,当掺量为 100% 时,其动稳定度提高了 38.4%。

2) 脱硫锰渣微粉的掺入减小了沥青混合料的极限弯拉应变,降低了沥青混合料的低温抗裂能力。当掺量小于 30% 时,其极限弯拉应变略微降低,下降幅度为 5.7%,此后随着掺量的增大,下降幅度显著增大。

3) 随着脱硫锰渣微粉掺入量的增加,沥青混合料的水稳定性呈现先上升后下降的趋势。当掺量为 30% 时,沥青混合料的残留强度比提升了 5.5%,此后随着掺量的增大呈现下降趋势。

综上,推荐脱硫锰渣微粉替代量不超过 30%。然而,本研究虽然表明脱硫锰渣微粉在替代矿粉方面具有潜力,但仍存在一些试验量不足且单一的情况。未来可进一步从沥青-集料分子层面出发,通过分子动力学以及有限元模拟建立沥青与集料界面分子模型,探究脱硫锰渣微粉与沥青之间的黏附行为和力学性能,从而更能客观地揭示大掺量的脱硫锰渣微粉沥青混合料的破坏模式和强度失效机理。

基金项目

脱硫锰渣在公路工程中资源化利用关键技术与示范,项目编号: No. 2023640101000004;宁夏回族自治区重点研发计划项目:公路沥青路面绿色低碳建造关键技术研究及应用,项目编号: 2022BEG02008。

参考文献

- [1] 北京市人民政府关于印发《北京市“十四五”时期交通发展规划》的通知[J]. 北京市人民政府公报, 2022(28): 8-88.
- [2] 黄爽. 基于 PG 和红外光谱的复合改性沥青流变特性分析[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2021.
- [3] 刘志杨, 董泽蛟, 周涛, 等. 基于材料信息学的沥青混合料性能提升综述及展望[J]. 中国公路学报, 2024, 37(4): 98-120.
- [4] 梅萌, 潘攀, 胡小弟. 贝壳粉对沥青及其混合料路用性能的影响[J]. 公路工程, 2024, 49(1): 118-123+160.
- [5] 张广辉. 生活垃圾焚烧炉渣沥青混合料性能试验探究[J]. 中国公路, 2023(18): 104-107.
- [6] 王喜林, 祝财年, 赵丰虎, 等. 磁铁矿粉对沥青混合料路用性能的影响研究[J]. 公路, 2023, 68(6): 385-391.

- [7] 倪航天, 凌森林, 胡明君, 等. 污泥焚烧灰在沥青混合料中的资源化利用研究[J]. 石油沥青, 2022, 36(2): 44-52.
- [8] 姚立阳, 高文英. 拜耳法赤泥做填料对沥青混合料性能影响研究[J]. 公路工程, 2021, 46(5): 156-162+196.
- [9] 《中国公路学报》编辑部. 中国路面工程学术研究综述·2020 [J]. 中国公路学报, 2020, 33(10): 1-66.
- [10] 樊向阳. 锰渣矿粉沥青混合料水稳定性研究[D]: [硕士学位论文]. 柳州: 广西科技大学, 2019.
- [11] Qin, F., He, Z.B., Huang, Q.N., *et al.* (2011) Experiment Study on the Performance of Manganese Slag Powder Asphalt Mixture. *Applied Mechanics and Materials*, **71**, 3933-3937.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.71-78.3933>
- [12] Deng, Y., Hu, M., Xu, L., *et al.* (2022) Dual Roles Played by Manganese Dioxide Filler in Asphalt Pavement Material: Chemical Modification and Healing Improvement. *Construction and Building Materials*, **345**, Article ID: 128371.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128371>
- [13] 宁夏成功攻克锰渣处理难题[J]. 中国锰业, 2021, 39(5): 11.
- [14] 宁夏成功破解锰渣处理世界性难题[J]. 硫酸工业, 2021(10): 53.
- [15] 虎大勇, 宋正平, 陆宇. 脱硫锰渣应用技术研究[J]. 中国锰业, 2022, 40(2): 30-32.
- [16] 宋正平. 利用脱硫锰渣制备再生骨料及应用于混凝土路面砖的研究[Z]. 宁夏回族自治区, 宁夏天元锰材料研究院(有限公司), 2022-01-19.
- [17] Wang, D., Fang, J., Wang, Q., *et al.* (2022) Utilizing Desulphurized Electrolytic-Manganese Residue as a Mineral Admixture: A Feasibility Study. *Cement and Concrete Composites*, **134**, Article ID: 104822.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104822>
- [18] 李福普, 严二虎, 黄颂昌, 等. JTG E20-2011 公路工程沥青及沥青混合料试验规程[S]. 北京: 人民交通出版社, 2011.
- [19] 沈金安, 李福普, 陈景. JTG F40-2004 公路工程沥青路面施工技术规范[S]. 北京: 人民交通出版社, 2004.
- [20] 刘滢. 钢渣粉基沥青混合料的性能评价与提升机理[J]. 山东大学学报(工学版), 2023, 53(1): 32-38+48.
- [21] 张鹏. 炉内灰渣在早强型充填体中多元化利用的试验研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2022.
- [22] 曲易乾. 煤制天然气炉渣对沥青胶浆及混合料性能的影响研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2022.