

文章编号:1671-6833(2008)01-0115-04

废橡胶用于废旧沥青混合料再生的试验研究

丁 湛¹, 栗培龙², 高小花¹, 廖佳楠¹

(1. 长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710064; 2. 长安大学 公路学院, 陕西 西安 710064)

摘 要: 为了实现废橡胶为原料制备的再生剂用于废旧沥青混合料的再生, 分别对路面抽提回收的老化沥青及废旧沥青混合料进行了再生试验, 通过老化沥青及混合料性能的指标恢复情况探讨利用废橡胶进行沥青混合料再生的可行性, 并进行了作用机理分析。结果表明, 利用废橡胶微波处理制备的再生剂对老化沥青具有改性作用, 可以有效恢复其各项流变性能, 再生剂添加量为 10% 左右的再生沥青针入度、软化点、延度和低温劲度都接近基质沥青指标; 再生沥青混合料的高低温性能、水稳性以及抗老化性能都能满足沥青路面的技术要求。

关键词: 废橡胶; 试验研究; 废旧沥青混合料; 再生效果

中图分类号: X 705; U414

文献标识码: A

0 引言

随着公路交通和汽车工业发展, 将产生越来越多的废旧沥青混合料和废橡胶轮胎, 废橡胶在公路领域的应用已较为成熟, 主要集中在改性沥青方面, 即在机械剪切、搅拌作用下将废胶粉直接加入沥青或沥青混合料中改善其路用性能^[1-2]。但利用废橡胶制备再生剂, 在沥青混合料再生方面的应用至今鲜见报道。

目前沥青混合料再生剂主要有两类: 一类为进口树脂型再生剂, 虽然再生效果较好, 但价格较高, 限制了其推广应用; 另一类为国内石油工业的轻质油, 实践证明稳定性较差, 再生效果不太理想^[3-5]。为了制备性能优异、价格低廉的再生剂, 笔者以废橡胶为原料, 加入合适的助剂, 借助微波处理的致热和非致热效应, 将废橡胶适当脱硫降解, 改善其柔韧性以及与老化沥青的相容性, 制备了沥青混合料再生剂, 并将该再生剂用于路面回收的老化沥青及沥青混合料的再生试验。

1 再生剂的制备工艺及技术性质

结合沥青的老化与再生机理, 选择废胶粉、增塑剂 DOP、芳香族糠醛抽出油以及抗老剂等作为原材料和助剂进行再生剂 RA 的制备, 其制备流

程如图 1 所示:

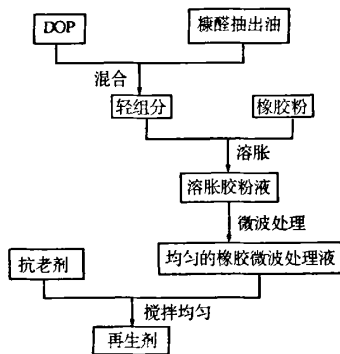


图 1 再生剂制备工艺流程

Fig. 1 Technological process of making recycling agent of asphalt

制备的再生剂是无毒、均一、稳定的黑褐色黏稠液体。由于目前我国还没有制定沥青再生剂的质量标准, 参照有关文献的性能要求测定的再生剂 RA 技术性质如表 1 所示。该再生剂闪点较高, 具有很高的施工安全性; 再生剂中芳香分含量较高, 具有较强的胶溶能力, 可以有效分散老化沥青的沥青质, 改善其流变性能; 黏度较低, 具有较强的渗透能力, 经旋转薄膜烘箱老化后, 质量损失和黏度比较小, 说明再生剂本身具有较强的抗老化性能。

收稿日期: 2007-10-21; 修订日期: 2008-01-12

基金项目: 陕西省建设厅项目(Y20040520-1)

作者简介: 丁 湛(1982-), 女, 黑龙江海伦人, 长安大学博士研究生, 主要从事环境污染治理研究, ding_zhan@so-hu.com.

表 1 再生剂 RA 的技术性质		
Tab.1 Properties of recycling agent RA		
再生剂	性能指标	测试值
RA	芳香分含量/%	48
	闪点/℃	215
	25℃黏度/(Pa·s)	2.3
	135℃黏度/(Pa·s)	0.106
RA 经 RTFOT 老化 (163℃, 85 min)	质量变化/%	2.33
	黏度(135℃)/(Pa·s)	0.164
	黏度比(135℃, $\eta_{后}/\eta_{前}$)	1.55

2 再生试验及结果分析

2.1 路面回收沥青再生试验分析

为验证再生剂 RA 对老化沥青的再生效果,从使用 6 年的路面取回废旧沥青混和料,采用规范^[6]中旋转蒸发器法回收老化沥青。

将再生剂分别按老化沥青 5%、8%、10%、12% 的质量比加入到回收的沥青中,搅拌均匀后进行软化点、针入度、延度、黏度以及低温劲度模量的测试,并与兰炼(LAL)基质沥青作对比,分析再生剂 RA 对实际路面老化沥青性能的影响。试验结果见图 2、3。

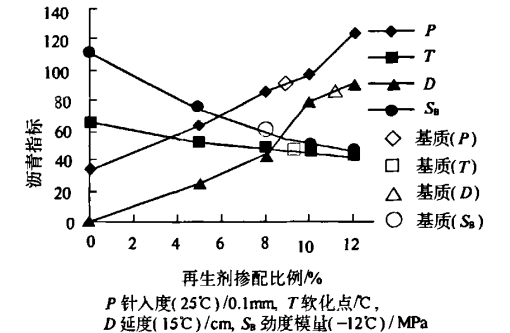


图 2 再生沥青针入度、软化点、延度、劲度模量变化

Fig.2 Change of penetration, softening point, ductility and stiffness of recycling asphalt

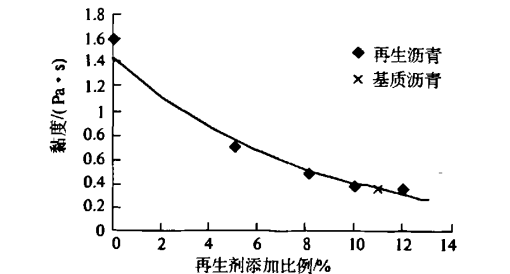


图 3 再生沥青黏度变化

Fig.3 Viscosity change of recycling asphalt

(1)随着再生剂添加比例的增大,抽提沥青的针入度显著增加;软化点呈下降趋势;黏度降低幅度较大,呈指数关系变化,这说明再生剂中的轻组分降低了老化沥青中的沥青质,增加了老化沥青的胶溶能力,使硬度较大的老化沥青得到软化。当再生剂添加量在 8%~10% 范围内时,再生沥青的针入度、软化点和黏度指标与基质沥青比较接近。

(2)延度和低温劲度模量是沥青低温性能的反应,延度越大、劲度越小则沥青的低温柔韧性和延展性越好,抗低温开裂能力就越强。随着再生剂加入量的增加,15℃延度不断增加,但当再生剂添加量较小时,增加幅度较小;随着添加量继续增加,增加幅度变大,当再生剂添加量大于 10% 后,增加幅度又稍有降低。沥青的低温劲度随着再生剂添加量的增大不断减小。由此可见,随着再生剂添加量的增大,再生沥青的低温变形能力不断增强。当再生剂添加量在 10%~12% 范围内时,延度恢复至基质沥青水平。在实际应用中,综合考虑再生效果和经济性可以选择 10% 的添加量。

2.2 废旧沥青混合料再生试验结果分析

笔者将使用 6 年的路面铣刨回收的沥青混合料作为再生对象,考察再生剂的性能。为了对比,同时采用自制再生剂(RA)、价格相当的国内某轻油型再生剂(RA-1)和价格较高的进口树脂型再生剂(RA-2)分别拌制再生沥青混合料,测定再生沥青混合料的高、低温性能、水稳定性以及抗老化性能,比较 3 种再生剂的再生效果。各再生剂的添加量均为沥青质量的 10%,相关指标的测定按《沥青和沥青混合料试验规程》^[6]进行。

2.2.1 高温性能

笔者主要采用车辙试验来分析再生沥青混合料的高温稳定性。

由表 2 知,全新和再生沥青混合料的动稳定度均大于规范要求的 800 次·mm⁻¹。但 3 种再生混合料中,使用国内轻油型 RA-1 再生剂的动稳定度较小,60 min 车辙变形量较大,因此高温抗车辙能力较差;使用自制 RA 再生剂和国外 RA-2 再生剂的混合料动稳定度均高于全新料,60 min 车辙变形量均小于全新料;其中使用 RA 的混合料车辙变形量最小。可见,使用 RA-2 和自制 RA 再生剂的再生混合料均具有较好的高温稳定性。

2.2.2 低温性能

再生沥青混合料的低温性能是再生评价的重点。笔者通过低温弯曲试验测定了再生沥青混合料的弯曲劲度模量和最大弯拉应变,见表 3。

表 2 再生与全新沥青混合料的车辙试验结果

Tab.2 Rut test results of recycling and new asphalt mixture

混合料类型	DS/(次·mm ⁻¹)	d ₄₅ /mm	d ₆₀ /mm
全新料	1047.137	4.364	5.015
RA-1#	866.253	4.581	5.335
RA-2#	1572.091	4.477	4.896
RA#	1209.101	4.143	4.682

由表 3 可知,使用 RA-1 的混合料弯曲劲度模量远大于全新料的劲度模量,而与之对应的最大弯拉应变较小,说明此种再生料铺筑的路面低温变形能力较差,较容易发生低温开裂,这主要是由于轻油型再生剂对老化沥青的低温延展性改善幅度较小造成的.而使用 RA-2 和 RA 再生剂的混合料低温劲度较小,变形能力较强,说明两者对老化沥青的低温性能有较好的改善效果.

表 3 再生沥青混合料 -10 ℃ 下弯曲试验结果

Tab.3 -10 ℃ bending test results of recycling asphalt mixture

混合料类型	最大弯拉应变 $\varepsilon_b/\times 10^{-3}$	弯曲劲度模量 S_b/MPa
全新料	1.915	5308.347
RA-1#	1.573	6215.301
RA-2#	2.176	4918.825
RA#	2.147	5120.041

2.2.3 抗水损害能力^[7]

笔者采用浸水马歇尔试验和冻融劈裂试验方法研究再生剂对沥青混合料的水稳定性影响.

由表 4 可知,全新料和 3 种再生料的浸水马歇尔残留稳定度都大于 90%,整体而言区分度不大,个别甚至出现大于 100% 的情况,这是由于浸水马歇尔试验中浸水时间较短,并不会导致沥青中的亲水性物质与水相溶,由于试验误差等还会出现浸水后稳定度增大的现象.而冻融劈裂抗拉强度比 RA-1# 最小,这可能是由于低温性能不足导致的冻融过程中胀裂损伤,劈裂强度衰减的原因;另外两种再生混合料略低于全新料,但无显著差异.由此可见,3 种再生料的浸水马歇尔稳定度和冻融劈裂结果均满足规范要求,具有较强的水稳性.

表 4 不同老化状态下浸水马歇尔和冻融劈裂试验结果

Tab.4 Results of submerging Marshall and freeze-thaw split test

项目	全新料	RA-1#	RA-2#	RA#	规范要求
MS/kN	9.26	8.95	9.88	10.15	—
MS ₁ /kN	8.45	9.12	9.38	9.42	—
MS ₀ /%	91.3	101.9	94.9	92.8	>75
RT ₁ /MPa	0.84	0.85	0.93	1.01	—
RT ₂ /MPa	0.81	0.67	0.87	0.95	—
TSR/%	96.4	78.8	93.5	94.1	>70

2.2.4 抗老化性能

根据文献[6],对混合料以 135 ℃ 烘箱烘 2 h 作短期老化,然后压实成型,将压实样品放入 85 ± 1 ℃ 的强力风炉内的隔板上 120 ± 0.5 h,模拟 6 ~ 9 年长期老化.做老化前后的再生沥青混合料和全新沥青混合料车辙、低温弯曲试验,对比几种混合料的抗老化性能.

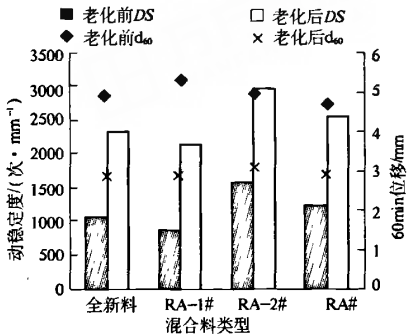


图 4 老化前后动稳定度与 60 min 车辙变形变化
Fig.4 Dynamic stability and 60min rut depth change after aging

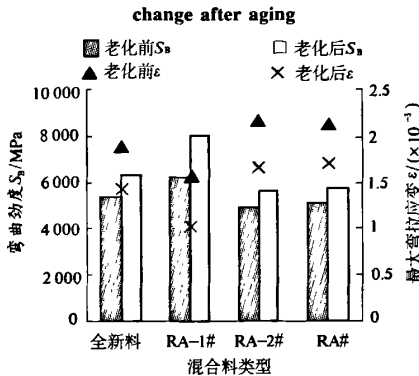


图 5 老化后低温弯曲劲度模量与最大弯拉应变变化
Fig.5 Bending stiffness modulus and biggest bending tensile strain change after aging

混合料老化前后性能指标变化幅度越大则其抗老化性能越差.由图 4、5 可知,全新沥青混合料和再生料老化前后高低温性能均有不同程度的变化,3 种再生料的性能变化差异较为显著.其中使用 RA-1 的再生混合料的动稳定度、60 min 变形、最大弯拉应变以及低温劲度的变化幅度都最大,说明这种再生料的抗老化性能最差;使用 RA-2 和 RA 的再生料高低温性能变化幅度均小于全新料,其中 RA-2 的再生料高温性能变化最小,RA 的再生料低温性能变化略小于 RA-2.总体而言,RA-2 与 RA 的再生料均具有较强的抗老化性能.

综合以上各项指标可知,使用再生剂 RA 的

再生混合料在低温性能和抗老化性能方面都与使用 RA-2 的再生料相当,且明显优于使用 RA-1 的再生料。由此可知再生剂 RA 的性价比优于 RA-1 和 RA-2 再生剂。

3 再生作用机理

沥青老化的过程在组分上表现为各组分之间配伍的失调,胶质和沥青质增多,油分减少;在性能上表现为针入度减小,软化点增加,延度降低;在使用性能上表现为由柔韧变得脆硬。在此,重点分析经微波处理的废橡胶对老化沥青的性能尤其是低温性能的改善作用以及废橡胶与老化沥青的互溶作用机理。

3.1 与老化沥青的互溶机理分析

废旧沥青混合料的再生要求再生剂与旧料在较短的拌和时间内发生作用,而再生剂 RA 原材料中的废胶粉属于硫化橡胶,具有很强的惰性,且沥青本身的惰性也很强,因此进行再生首要解决的问题是与沥青的相容性。

再生剂 RA 的制备工艺是采用微波对经过溶胀作用的废橡胶和溶剂体系进行处理。在轻组分介质中及微波作用下,废橡胶中的炭黑聚集体会首先发生破裂,接着结合橡胶区域的炭黑—橡胶发生破裂,然后 C—H 键、S—S 键、C—S 键依次开始断裂,即橡胶的交联键和三维网络被部分打开,使得废橡胶部分脱硫降解,柔韧性增强^[8]。同时由于微波对材料有很强的穿透力,对被照射物具有十分有效的即时深层加热作用,且微波场的存在会对体系分子运动形成取向效应,使分子在同轴线上的分运动相对增加,造成分子的有效碰撞频率增加,因此,橡胶粉和轻组分的分子会在微波的作用下产生强烈的撕裂和振动,这样轻组分与胶粉界面不断快速更新,在较短的时间形成了以相对分子量大的橡胶分子为溶质,以低分子量的轻组分为溶剂的再生剂高分子溶液。

当再生剂加入到老化沥青中时,含有大量轻组分的再生剂充当了软沥青质,可以与沥青中的软沥青质相互渗透互溶,而且由于再生剂的强溶解性,可以溶解老化沥青中由于聚合和氧化等化学变化形成的聚结体,同时补充沥青缺失的油分,实现了再生剂与沥青的互溶。

3.2 对老化沥青的增柔改性作用

在沥青再生的过程中,再生剂与老化沥青均匀混合后,再生剂中的柔韧橡胶分子链贯穿于老化的沥青分子中间,可大大改善老化沥青的低温

延展性。又由于再生剂中的油分分子较小,分子容易运动,对沥青大分子有很好的润滑作用,同时,由于再生剂对老化沥青具有优良的溶解性和贯入性,可将老化沥青大分子链间的许多连接点隔断,使网状结构中的连接点大大减少,老化沥青的刚度降低;也可使处于凝胶状态的老化沥青产生溶胀,从而促进大分子之间的相互运动,增加大分子的柔顺性,使得老化沥青的性能得以恢复,实现对老化沥青的增柔改性作用。

4 结论

(1) 利用废橡胶开发的再生剂 RA 可以显著改善老化沥青的性能,当添加量达到沥青质量的 10% 时,各项指标恢复至基质沥青水平;再生沥青混合料的高、低温性能、水稳定性以及抗老化性能都能满足路用性能要求,证明了废橡胶在沥青路面再生应用中的可行性。

(2) 在助剂和微波作用下,废胶粉的大分子网络结构被破坏,使得橡胶分子活性被激发产生自由基与助剂分子相作用形成再生剂溶液。再生剂与老化沥青的溶液结构体系相似,组分相互协调,又由于经过脱硫降解的橡胶分子对沥青的增柔改性作用,从而使老化沥青得以软化,黏度降低,低温柔韧性提高,路用性能得以恢复甚至增强。

参考文献:

- [1] 孙玉海,盖国胜,张培新.我国废橡胶资源化利用的现状和发展趋势[J].橡胶工业,2003,50(12):760-763.
- [2] 姚震中.橡胶粉改性沥青具有广阔的应用前景[J].中国公路建设市场,2004,(7):51-54.
- [3] 黄晓明,赵永利,江臣.沥青路面再生利用试验分析[J].岩土工程学报,2001,(4):468-471.
- [4] 王永刚,廖克俭,闫峰,等.废旧沥青再生剂的开发[J].精细石油化工进展,2003,4(8):18-21.
- [5] 余国贤,周晓龙,金亚清,等.废旧沥青再生剂的实验研究[J].石油学报:石油加工,2006,22(5):96-100.
- [6] JTJ 052-2000,公路工程沥青及沥青混合料试验规程[S].
- [7] 丁智勇,黄杰,彭波,等.纤维沥青混合料性能研究[J].郑州大学学报:工学版,2007,28(2):11-14.
- [8] 翟俊学,张萍,赵树高.硫化橡胶微波脱硫机理的再讨论[J].特种橡胶制品,2004,25(6):35-40.

(下转第 127 页)

配制出合理的快速修补材料,要选择合适的矿料级配与矿粉掺量,尽量地减少沥青液中柴油的掺入量,并适当增加快速修补材料中 SBS 含量。

参考文献:

- [1] 霍洪祥. 沥青路面基层快速修补材料研究[J]. 河北工业大学学报,2005,20(3):15-19.
- [2] 刘永强. 混凝土路面快速修补材料的主要性能[J]. 黑龙江交通科技,2006,(11):58.
- [3] 张丽璞. 混凝土路面快速修补材料的主要性能[J]. 中外公路,2003,23(4):108-109.
- [4] 张文学,聂贵平,李强,等. 水泥混凝土路面快速修补材料研究[J]. 国外建材科技,2003,24(1):11-14.
- [5] 刘政,丛玉凤,赵朝辉,等. 具有热稳定性 SBS 改性道路沥青的研制[J]. 抚顺石油学院学报,2002,22(4):31-33.
- [6] 郑建交. 关于 SBS 改性沥青配合比设计及施工技术的探讨[J]. 公路交通科技:应用技术版,2007,(7):58-60.
- [7] 周涌波. SBS 改性沥青配合比设计及施工技术的探讨[J]. 北方交通,2006,(5):19-22.
- [8] 孙大权,吕伟民. 反应性 SBS 改性沥青热储存稳定性研究[J]. 中国公路学报,2002,15(4):1-3.

Research on Mix Proportion Design Method of Rapid Repair Material of High - grade Asphalt Pavement

HUANG Qi

(School of Highway, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: Based on plenty of tests indoors, the mixing principle of rapid repair material of asphalt pavement was analyzed in detail. The mix proportion method and the process of the rapid repair material were provided and various rapid repair materials meeting the needs of looseness and compaction were produced. Meanwhile, an example of the mix proportion design of this kind of rapid repair material was analyzed in order to make it clear that the design method presented is reasonable. The results indicate that appropriate aggregate gradation and mineral powder dosage are choosen in order to produce reasonable rapid repair materials. In addition, the content of diesel oil in bitumen succus should be decreased, and the content of SBS in rapid repair materials should be properly increased.

Key words: rapid repair material; mix proportion design; asphalt pavement

(上接第 118 页)

Experimental Research on Recycling Old Asphalt Mixture Using Waste Rubber

DING Zhan¹, LI Pei-long², GAO Xiao-hua¹, LIAO Jia-nan¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2. School of Highway Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: The recycling agent with waste rubber was used to recycle aged asphalt and old asphalt mixture from the pavement in the laboratory. And mechanism of action of recycling agent and aged asphalt is analyzed. The results show that the recycling agent made from rubber by microwave treatment can modify aged asphalt and can effectively restore rheological performance of aged asphalt. The penetration, softening point, ductility and stiffness of recycling asphalt are nearly the same as those of new asphalt, when the concent of the recycling agent is about 10%. The performance of high and low temperature, water stability and anti-aging of recycling asphalt mixture can meet the technical requirements of asphalt pavement. The recycling agent is equivalent to a kind of imported ones and better than a kind of domestic ones in performance.

Key words: waste rubber; experimental research; old asphalt mixture; recycling effect