

文章编号: 1673-9469 (2018) 03-0059-05

doi:10.3969/j.issn.1673-9469.2018.03.012

基于流变特性的硅藻土与沥青配伍性分析

姚鸿儒^{1,2}, 张君韬^{1,3}, 杜守继¹, 侯东伟¹

(1. 上海交通大学 船舶海洋与建筑工程学院, 上海 200140; 2. 上海公路桥梁(集团)有限公司, 上海 200433;
3. 中交上海三航科学研究院, 上海 200032;)

摘要: 分别选用不同选矿阶段的硅藻土、不同油源及标号基质沥青制备改性沥青, 基于动态剪切流变试验, 分析硅藻土品质及基质沥青差异对改性沥青流变性能的影响。研究表明: 经选矿提纯后所得硅藻精土能有效改善沥青抗变形性能, 硅藻原土和尾矿改性效果较差; 改性沥青的抗变形性能受基质沥青油源影响, 油源不同, 改性效果也不同; 同时, 标号越小的基质沥青, 经改性后抗变形能力越好。

关键词: 配伍性; 不同选矿阶段; 硅藻土; 基质沥青差异; 流变

中图分类号: U414

文献标志码: A

Analysis on compatibility of diatomite and asphalt base on rheological properties

YAO Hongru^{1,2}, ZHANG Juntao^{1,3}, DU Shouji¹, HOU Dongwei¹

(1.School of Naval Architecture, Ocean & Civil Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200140, China;
2.Shanghai Road and Bridge Group Co.Ltd, Shanghai 200433, China; and Technology Research Institute Co., Ltd,
Shanghai 200032, China; 3.CCCC Shanghai Third Harbor Engineering Science)

Abstract: On the basis of DSR test, the influence of diatomite quality and difference in base asphalt on the rheological property of modified asphalt was analyzed by choosing diatomite from different phase of mineral refining and base asphalt with different oil source and grade to modify asphalt separately. The results indicate that purified diatomite obtained after mineral refining can improve the anti-deformation property of asphalt effectively, but the modification effect of original diatomite and tailing diatomite is no good; the anti-deformation property of modified asphalt is also affected by base asphalt with different oil source, and it will make a different modification effect; at the same time, the higher grade of base asphalt, the lower anti-deformation property of asphalt after modification.

Key words: compatibility; different phase of mineral refining; diatomite; difference of base asphalt; rheology

我国硅藻土^[1-3]矿产资源丰富, 根据选矿阶段不同, 以未经提纯而只是磨细后的硅藻土为硅藻原土; 经过选矿工艺提纯处理后所得硅藻土为硅藻精土, 选矿剩余的废弃硅藻土为硅藻土尾矿。已有研究将硅藻土用于沥青改性, 并对改性效果进行了评价^[4-6]。相关研究中多采用某一产地的成品硅藻精土对同种沥青进行改性, 但未考虑过不同选矿阶段的

硅藻土所产生的品质差异对沥青改性效果的影响; 同时, 基质沥青是改性沥青的基础, 不同油源及标号的基质沥青性能存在较大差异^[7], 因而加入硅藻土改性后也可能产生差异。故本文基于流变试验, 分析了硅藻土品质差异、基质沥青油源及标号差异对改性沥青流变性能的影响, 并为改性时硅藻土与基质沥青的选择提供指导。

收稿日期: 2017-12-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(项目编号: 51479113)

作者简介: 姚鸿儒(1990-), 男, 山东滕州人, 博士研究生, 从事道路建筑材料的研究。

1 材料准备及试验方法

1.1 硅藻土

选用不同选矿阶段的硅藻土,分别为硅藻精土(PD: purified diatomite)、硅藻原土(OD: original diatomite)、硅藻土尾矿(TD: tailing diatomite)。通过X射线荧光光谱仪测定三类土中各元素含量,并根据硅藻土所含物质,由元素含量法计算出三类土中各化合物的含量,如图1所示。从图1可得,三类土的化学成分以 SiO_2 为主,尾矿、原土、精土中的 SiO_2 含量依次增大,其值分别为72.6%、76.9%、79.8%; Al_2O_3 的含量按精土、原土、尾矿的次序减少,分别为18.3%、16.7%、13.6%;其他金属氧化物的含量均较小。 SiO_2 含量越大,金属氧化物等的含量越低,代表硅藻土中硅藻含量越多,杂质含量越少,品质越好。

采用扫描电镜对这三类土的微观结构进行观察,如图2所示。硅藻土中硅藻的形状主要为圆筛状和直链状,从图2可看出,硅藻精土中的硅藻结构明显、完整,孔隙清晰,硅藻的数量大;硅藻原土中的硅藻结构被较多的杂质所覆盖,且出现部分破碎状硅藻,孔隙不清晰;而硅藻土尾矿中不仅硅藻孔隙模糊,而且硅藻以破碎状为主,出现了大块的杂质。故从微观形貌的角度也能说明不同选矿阶段的硅藻土品质存在差异,按硅藻土尾矿、硅藻原土、硅藻精土的顺序逐级提高。

1.2 基质沥青

基质沥青选用不同油源和标号,其中不同油源基质沥青均为70#,产地分别为:S1—广东(中石化),S2—广东(中石油),S3—泰州(中石油),S4—湖北(中石油),S5—上海(中石油)。不同标号基质

沥青取自同一油源(S4),标号分别为:30#、50#、70#、90#、110#。基质沥青的基本指标如表1所示。从表1可看出,不同油源基质沥青的针入度大多在70(0.1 mm)附近;10℃延度存在较大差异,在17~74 cm的范围内波动;软化点基本维持在49℃左右。不同标号基质沥青的针入度和10℃延度随着标号的增大而增大;软化点随着标号的增大而降低。

基质沥青的四组分采用IATROSCAN公司生产的棒状薄层色谱仪(TLC-FID)测定^[8],得出的含量值见表1。由表1可知,不同油源基质沥青的四组分含量存在差异,饱和分在5.4%~8.5%之间波动,芳香分在38.2%~57.0%之间波动,胶质在15.4%~25.0%之间波动,沥青质在18.4%~29.2%之间波动;对于不同标号基质沥青,标号越小,轻质组分(饱和分+芳香分)含量越低,依次为72.2%、56.0%、52.5%、49.2%、45.7%。

1.3 改性沥青的制备

改性沥青的制备分下列三种类别,如表2所示:一是分别将不同选矿阶段的硅藻土加入同种基质沥青中进行改性;二是将同种硅藻土分别加

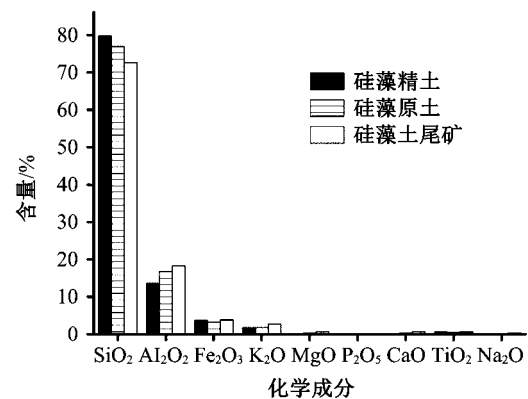


图1 三类土的化学成分含量

Fig.1 Chemical composition of three diatomite



(a) 精土

(b) 原土

(c) 尾矿

图2 三类土的扫描电镜图像

Fig.2 SEM image of three diatomite

入不同油源、同一标号基质沥青中进行改性；三是将同种硅藻土分别加入同一油源、不同标号基质沥青中进行改性；改性剂的用量均为15%。具体改性过程如下：基质沥青放入150℃烘箱中保温1h，将流动状态下的基质沥青倒入一定量的小桶中，称量好所选改性剂，将改性剂缓慢倒入沥青中，用IKA RW20 数显型顶置式机械搅拌器，调节转速至750 r/min 进行搅拌，搅拌过程中保持温度在140℃左右，20 min 后停止，将改性好的沥青放入165℃烘箱中保温1h。

1.4 流变试验

根据美国 SHRP 计划研究成果^[9]，采用动态剪切流变试验，通过测定沥青复数模量 G^* 、相位角 δ ，计算得出抗车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 来评价沥青流变性能变化情况。 $G^*/\sin\delta$ 值越大，沥青抗变形能力越强。试验采用美国 TA instruments 公司生产的 DHR-1 型动态剪切流变仪，选用直径为25 mm 的平板，板间间隙为1 000 μm ，施加频率为10 rad/s 的正弦振荡荷载，加载方式采用应变控制式，应变值为12%，测定温度范围：50℃~86℃，每隔3℃取一测试温度，试验方法依据 AASHTO TP5。

2 硅藻土品质差异对改性沥青变形性能的影响

采用动态剪切流变仪测定不同温度下材料的力学响应，以温度谱的形式表现其流变学特性，使得能够在较宽温度范围内了解沥青材料的力学行为，通过这种测试分析方法获得的流变指标曲线，称为主曲线^[10]。下面将三类土改性同种基质沥青(S3)与基质沥青的 $G^*/\sin\delta$ 主曲线进行对比，以反映硅藻土品质差异对改性沥青流变性能的影响，如图3所示。

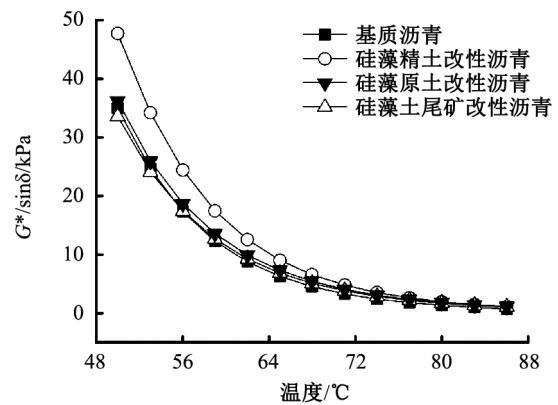


图3 三类土抗车辙因子主曲线

Fig.3 Master curve of $G^*/\sin\delta$ of three diatomite

表1 基质沥青基本指标及四组分含量

Tab.1 Basic index and four component distribution of base asphalt

基质沥青	25℃针入度 /0.1 mm	10℃延度 /cm	软化点 /℃	化学组成			
				饱和分 /%	芳香分 /%	胶质 /%	沥青质 /%
S1	69	17	50.6	8.5	47.3	17.3	26.8
S2	77	37	48.0	8.5	51.5	21.5	18.4
S3	74	25	48.8	5.4	57.0	15.4	22.0
S4	66	74	48.5	7.5	45.0	22.1	25.4
S5	74	48	49.0	7.5	38.2	25.0	29.2
30#	36	8	54.5	8.4	37.3	22.9	31.3
50#	51	11	51.5	6.5	42.7	22.9	27.9
70#	66	74	48.5	7.5	45.0	22.1	25.4
90#	93	82	46.0	7.4	48.6	23.7	20.3
110#	119	>150	42.0	3.9	68.3	17.2	10.6

表2 改性沥青的制备

Tab.2 Preparation of modified asphalt

制备类别	改性剂	基质沥青
一	硅藻精土、硅藻原土、硅藻土尾矿	S3(同一油源、同一标号)
二	硅藻精土(同一种土)	S1-S5(不同油源、同一标号)
三	硅藻精土(同一种土)	30#-110#(同一油源、不同标号)

从图3可看出,随温度的升高基质沥青及改性沥青的 $G^*/\sin\delta$ 均降低,加入硅藻原土、尾矿改性后沥青的主曲线与基质沥青几乎重合,加入硅藻精土后有明显提升;同一温度下,以50℃时为例,硅藻精土改性沥青、硅藻原土改性沥青、硅藻土尾矿改性沥青的 $G^*/\sin\delta$ 分别为47.7、36.3、33.6 kPa,基质沥青的 $G^*/\sin\delta$ 为35.0 kPa,可见精土改性大幅提升沥青的 $G^*/\sin\delta$,硅藻原土、尾矿效果较差;随着温度升高,沥青流动性增强,四者 $G^*/\sin\delta$ 的差异减小。以上结果说明:在基质沥青中加入硅藻精土后沥青抗变形能力明显增强,而加入硅藻原土和尾矿后,其抗变形能力变化较小。这是因为,从图1、图2可知,不同选矿阶段的硅藻土有较大品质差异,硅藻精土表面孔隙清晰,杂质含量少,硅藻结构完整,主要成分 SiO_2 含量大,能够有效吸附沥青中的轻质组分,使胶质和沥青质含量相对增加,因而改性效果好;而硅藻原土和尾矿杂质含量大且表面孔隙堵塞,硅藻结构不完整,并对轻质组分的吸附作用弱而导致对沥青的改性效果较差。

3 基质沥青油源差异对改性沥青流变性能的影响

由于硅藻原土、硅藻土尾矿对沥青的改性效果不佳,故此处将硅藻精土加入不同油源、同一标号的基质沥青中进行改性,通过测定其流变参数主曲线的变化,并与基质沥青对比,反映基质沥青油源差异对改性沥青流变性能的影响,如图4所示。

从图4可知,随着温度升高不同油源基质沥青及改性沥青的 $G^*/\sin\delta$ 均降低。同一温度下,5种基质沥青的 $G^*/\sin\delta$ 存在差异,以50℃时为例,S1、

S3、S4相互接近,值分别为38.2、35.0、34.9 kPa,S2、S5接近,值分别为29.5、28.1 kPa;改性后,同一温度下五种油源改性沥青的 $G^*/\sin\delta$ 发生变化,50℃时,S5沥青改性后取最大为79.8kPa,S2、S4和S1、S3两组沥青改性后 $G^*/\sin\delta$ 接近,分别为61.7、64.4 kPa和48.7、47.7 kPa。以上结果说明硅藻土改性沥青的流变性能受基质沥青油源的影响,油源不同,如表1所示其组分会存在较大差异,并且组分间的比例差异也会引起基质沥青的结构差异,因而改性效果也不同。

4 基质沥青标号差异对改性沥青流变性能的影响

将精土加入同一油源不同标号的基质沥青中进行改性,通过测定其流变参数主曲线的变化,并与基质沥青进行对比,反映基质沥青标号差异对硅藻土改性沥青流变性能的影响,如图5所示。

从图5可看出,对于基质沥青而言,同一温度下,沥青标号越小, $G^*/\sin\delta$ 越大;对于改性沥青而言,从总体上看同一温度下依旧服从与基质沥青相同的趋势,局部表现为改性后50#、70#和90#、110#沥青 $G^*/\sin\delta$ 主曲线几乎重合。这是因为基质沥青标号越小,轻质组分含量越低,抗变形能力越好,同时,硅藻土加入沥青中发生的是物理吸附,两者共存,故基质沥青仍能发挥其性能优势,使得改性沥青服从基质沥青标号越小改性效果越好的趋势;局部上,从表1基质沥青组分含量可初步判断,由于70#、110#沥青轻质组分含量略高于50#、90#,因而更多的轻质组分被吸附到硅藻土中去,胶质和沥青质含量相对增加,缩小了两组沥青间的差异。

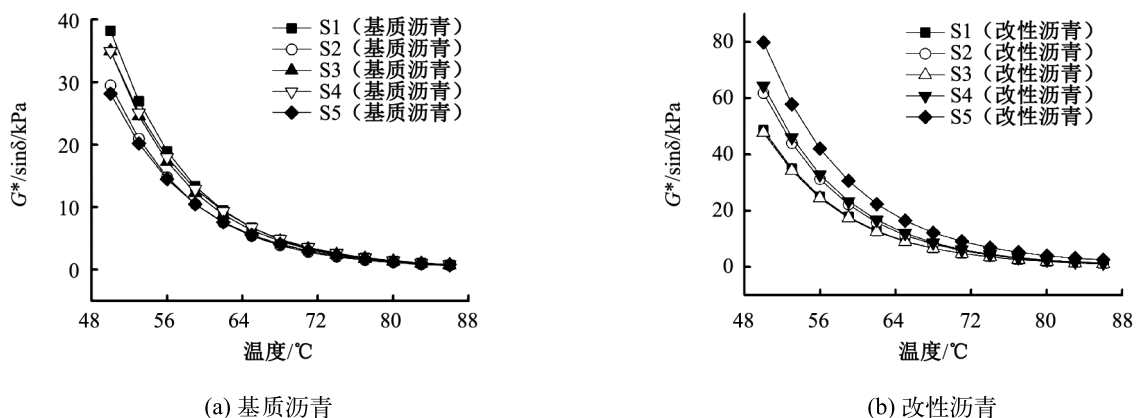


图4 不同油源基质沥青改性前后抗车辙因子主曲线

Fig.4 Master curve of $G^*/\sin\delta$ of base asphalt from different oil source before and after modification

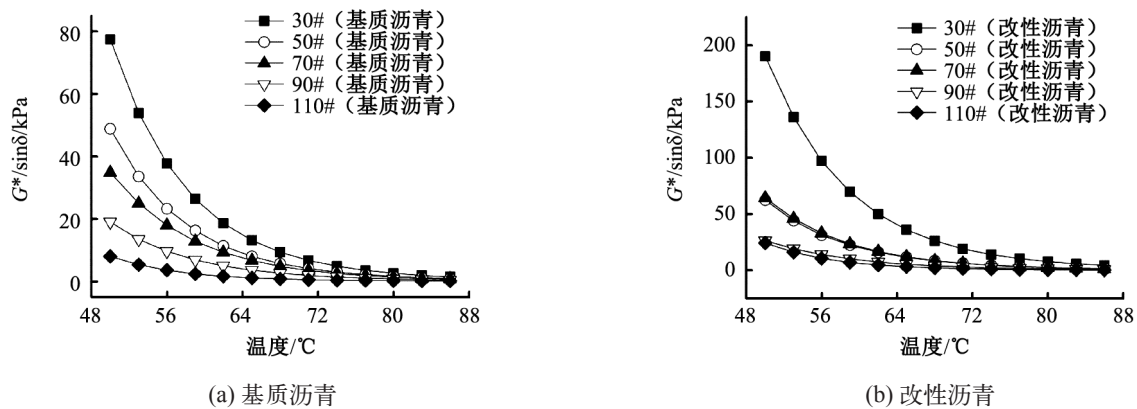


图5 不同标号沥青改性前后抗车辙因子主曲线

Fig.5 Master curve of $G^*/\sin\delta$ of asphalt with different grade before and after modification

5 结论

1) 不同选矿阶段的硅藻土存在明显的品质差异, 硅藻精土品质最好, 其孔径清晰、硅藻结构完整、杂质含量少、 SiO_2 含量大, 对基质沥青的吸附作用强, 能有效改善沥青的抗变形性能, 硅藻原土和尾矿的改性效果较差。

2) 硅藻土改性沥青的抗变形性能受基质沥青油源的影响, 油源不同, 改性效果也不同。

3) 基质沥青标号对硅藻土改性沥青的流变性能有较大影响, 总体上看, 基质沥青标号越小, 改性后沥青的抗变形能力越好; 局部表现为改性后 50#、70# 和 90#、110# 两组沥青的抗变形能力相仿。

4) 在对沥青进行改性时, 需要对所用硅藻土的品质进行鉴别, 以更好改善沥青抗变形性能; 同时需要对不同油源的基质沥青进行试改性以确定改性效果; 根据需求选择不同标号的基质沥青。

参考文献:

- [1] KORUNIC Z. Diatomaceous earths, a group of natural insecticides.[J]. Journal of Stored Products Research, 1998, 34(2-3): 87-97.
- [2] HAN L, LI F, DENG X, et al. Foam-gelcasting preparation, microstructure and thermal insulation performance of porous diatomite ceramics with hierarchical pore structures[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(7).
- [3] AL-GHOUTI M A, KHRAISHEH M A, ALLEN S J, et al. The removal of dyes from textile wastewater; a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth[J]. Journal of Environmental Management, 2003, 69(3): 229-238.
- [4] CONG P, CHEN S, CHEN H. Effects of diatomite on the properties of asphalt binder[J]. Construction & Building Materials, 2012, 30(30): 495-499.
- [5] 房军, 谭忆秋, 李智慧, 等. 硅藻土改性沥青低温性能的研究 [J]. 石油沥青, 2005(5): 34-37.
- [6] 李晓民, 张肖宁, 李智. 硅藻土改性沥青胶浆的动态粘弹特征分析 [J]. 公路, 2006(10): 145-149.
- [7] LI X, SHAN L, TAN Y. Analysis of different indices for high- and low-temperature properties of asphalt binder[J]. Construction & Building Materials, 2015, 83: 70-76.
- [8] BONATI A, MERUSI F, POLACCO G, et al. Ignitability and thermal stability of asphalt binders and mastics for flexible pavements in highway tunnels[J]. Construction & Building Materials, 2012, 37(3): 660-668.
- [9] KENNEDY T W, HUBER G A, HARRIGAN E T, et al. Superior Performing Asphalt Pavements (Superpave). The Product of the SHRP Asphalt Research Program[J]. Binders, 1994.
- [10] BAHIA U H, HANSON I D, ZENG M, et al. Characterization of modified asphalt binders in superpave mix design[M]. 2001.

(责任编辑 王利君)