

DOI:10.14048/j.issn.1671-2579.2021.02.059

废旧轮胎热解炭黑改性沥青性能室内试验研究

李因翔¹, 陈洪庆¹, 李闯民², 宋伟^{1,2}

(1. 中国建筑西南设计研究院有限公司山东分院, 山东 青岛 266000; 2. 长沙理工大学 交通运输学院)

摘要:为探讨废旧轮胎热解炭黑改性沥青的性能,以沥青质量9%、12%、15%、18%的梯度制备热解炭黑改性沥青。基于旋转薄膜老化试验、动态剪切流变试验和低温弯曲梁流变试验对热解炭黑改性沥青的抗热老化性能及高低温流变性能进行室内试验研究。结果表明:热解炭黑的掺入可提高沥青的高温性能和抗热老化性能,低温性能略微下降,但影响不大;基于离析试验与聚合物分散性试验研究发现,当热解炭黑掺量达到18%时,热解炭黑在基质沥青中开始团聚,分散不均,其中软化点差值超过规范要求,推荐热解炭黑添加剂适宜掺量为15%。

关键词:废旧轮胎热解炭黑;改性沥青;抗热老化性能;高温流变性能;低温流变性能

1 前言

中国汽车工业快速发展,废旧轮胎的数量也逐年增多。据调查,到2018年底,中国产生的废旧轮胎数量达到3.79亿条,每年以8%~10%的数量急剧增长。如果废旧轮胎不能被及时处理,就会造成大量堆积滋生细菌,不但占用土地资源,且容易发生火灾,恶化生态环境。热解炭黑作为废旧轮胎裂解的主要附属产物,国内外学者提出了将热解炭黑作为沥青的改性剂,提高其利用价值。

目前,国内外关于热解炭黑改性沥青的研究中:一部分学者认为热解炭黑的掺入可以提高沥青的高温性能和抗老化性能,降低温度敏感性,改善低温性能;另一部分学者认为热解炭黑的掺入使沥青的低温性能有所下降;对于热解炭黑在基质沥青中的分散情况和储存稳定性的研究较少。该文基于研究现状,进一步研究热解炭黑改性沥青的性能,通过沥青常规试验、热老化试验及沥青流变试验评价沥青的高温性能、低温性能及抗热老化性能,并结合聚合物分散性试验与储存稳定性试验评价热解炭黑在基质沥青中的分散情况以及与基质沥青的相容性。综合评价热解炭黑改性沥青作为胶结材料的可行性,并确定最佳掺量。

2 原材料及改性沥青的制备

2.1 沥青

采用国产A级70[#]基质沥青,检测结果见表1,沥青各项技术指标满足JTG F40-2004《公路沥青路面施工技术规范》要求。

表1 国产A级70[#]基质沥青检验结果

检测项目	单位	实测结果	指标要求	
针入度	15℃	0.01 mm	25.6	—
	25℃	0.01 mm	65.9	60~80
	35℃	0.01 mm	109.6	—
软化点($T_{R&B}$)	℃	48.2	≥46	
10℃延度	cm	27.2	≥15	
60℃动力黏度	Pa·s	208.3	≥180	
RTFOT 残留物	质量变化	%	-0.256	±0.8
	25℃针入度比	%	62.67	≥61
	10℃延度	cm	8	≥6

2.2 废旧轮胎热解炭黑

选用国产废旧轮胎热解炭黑,依据相关规范对其检测,结果见表2,满足JT/T 860.7-2017《沥青混合料改性添加剂第7部分:废旧轮胎热解炭黑》要求。

收稿日期:2020-04-29

基金项目:江西省交通厅科技项目(编号:2020H0023);萍乡市科技计划项目(编号:2019-3)

作者简介:李因翔,男,大学本科,工程师。E-mail 411103204@qq.com

表2 热解炭黑检验结果

检测项目	单位	检测结果	指标要求
灰分	%	14.1	≤18.5
吸碘值	mg/g	8.3	≥8.0
吸油值	mL/(100 g)	7.6	≥7.0
pH值		6.54	≥6.0
粒度(0.045 mm 通过率)	%	100	100
含水率	%	2.4	≤3
外观		黑色粉末	黑色粉末

2.3 热解炭黑改性沥青的制备

首先将热解炭黑平铺在铁盘上放入110℃烘箱中预热6h;将一定量的基质沥青于135℃烘箱中加热熔

融;称取一定比例的热解炭黑与基质沥青共混,搅拌均匀;先低速进行剪切,使温度上升到155℃后,剪切速率调至4000 r/min,剪切45 min。此次试验将热解炭黑的掺量(以基质沥青质量)定为9%、12%、15%、18%,分别命名为PCB-9%、PCB-12%、PCB-15%、PCB-18%。

3 废旧轮胎热解炭黑改性沥青性能和评价

3.1 常规性能

不同掺量PCB改性沥青基本性能测试结果如表3所示。

表3 不同掺量PCB改性沥青基本性能测试结果

沥青类型	PCB掺量/%	25℃针入度/(0.1 mm)	10℃延度/cm	软化点/℃	PI	T_{800} /℃	$T_{1.2}$ /℃	60℃动力黏度/(Pa·s)
基质沥青		65.9	26.8	48.2	-0.323	50.63	-16.61	209.3
	9	58.3	22.4	49.8	-0.291	51.87	-15.69	259.6
PCB改性沥青	12	56.7	21.1	50.6	-0.276	52.28	-15.44	292.9
	15	54.8	19.3	51.0	-0.260	52.72	-15.16	328.7
	18	53.2	17.1	51.2	-0.244	53.08	-14.98	349.8

由表3可知:随着PCB掺量的增加,改性沥青在25℃下的针入度值变小,延度下降,软化点升高,黏度增加,这是由于PCB掺入基质沥青后,沥青会变硬,变得更加黏稠,由此可见PCB可提高沥青的抗变形能力;同时针入度指数随着PCB掺量的增加而逐渐增大,当量软化点和当量脆点也随之升高,说明PCB的掺入提高了沥青的高温性能,降低了温度敏感性,低温性能有所下降。

3.2 抗热老化性能

沥青的老化是一个缓慢而长期的过程,沥青作为混合料中集料之间的结合料,在拌和、施工和使用过程中都会受到外界某些因素(如紫外线、温度、空气)的影

响使其发生一系列的物理和化学变化,使沥青逐渐变硬发生脆裂,性质变差,从而使得沥青路面耐久度不足,使用寿命缩短。

采用旋转薄膜烘箱加热试验(RTFOT),结束后,通过测定旋转薄膜烘箱老化后的质量变化、沥青的残留针入度比、软化点增值、黏度比、老化指数等,对沥青的抗热老化性能进行评价。试验结果见表4。

(1) 质量变化率

沥青在热老化过程中质量减少,随着PCB掺量的增加,沥青质量损失率呈下降趋势并趋于平缓,说明PCB的掺入提高了沥青的抗热老化性能。由于沥青油分挥发会导致质量减小,氧化作用又会使其质量增

表4 不同掺量PCB改性沥青RTFOT试验结果

沥青类型	掺量/%	质量变化率/%	残留针入度比/%	软化点增值 ΔT /℃	黏度比/%	老化指数C
基质沥青	—	-0.256	62.67	7.5	2.89	0.036 1
	9	-0.235	67.75	6.8	2.74	0.033 8
PCB改性沥青	12	-0.229	68.43	6.5	2.68	0.032 7
	15	-0.226	70.07	6.3	2.63	0.031 8
	18	-0.221	71.24	6.2	2.61	0.031 4

加,因此仅靠质量损失率评价沥青的抗老化性能不足以说明问题,需要多个指标共同评价。

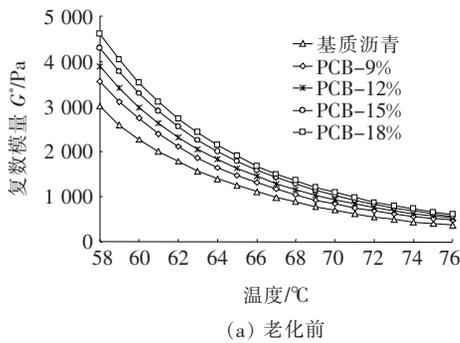
(2) 残留针入度比

试验采用 RTFOT 25 °C 条件下的针入度计算其残留针入度比。沥青老化后针入度明显下降,随着 PCB 掺量的增加,沥青 RTFOT 老化后的针入度与老化前一致呈下降趋势,后逐渐趋于平稳,针入度差值减幅逐渐缩窄,残留针入度比逐渐增大,不同掺量 PCB 改性沥青的残留针入度比基质沥青分别提升了 3.3%、9%、12%、13.7%。

(3) 软化点指标分析

随着 PCB 掺量的增加,其软化点逐渐增大并趋于平稳,经 RTFOT 老化后的沥青软化点较老化前明显增大,随着 PCB 掺量的增加,RTFOT 老化前后的软化点差值逐渐缩窄。

(4) 60 °C 动力黏度



PCB 改性沥青 RTFOT 老化后的黏度逐渐增大,残留黏度比呈下降趋势,当 PCB 掺量超过 12% 后逐渐趋于平稳。

3.3 流变性能

沥青作为具有流变性能的典型黏弹性材料,常规试验中的针入度、软化点、延度不能准确地表征沥青的性能。通过流变指标对沥青的黏弹性性能进行量化,规定原样沥青及其短期老化后的动态剪切模量为沥青高温性能指标,低温性能指标采用小梁弯曲蠕变试验。

3.3.1 高温流变性能

试验采用 MCR301 动态剪切流变仪,通过试验得到沥青的复数模量 G^* 、相位角 δ ,并计算出抗车辙因子等多个反映沥青流变特性的参数。

(1) 复数模量

不同掺量 PCB 改性沥青老化前后复数模量 G^* 随温度变化规律见图 1。

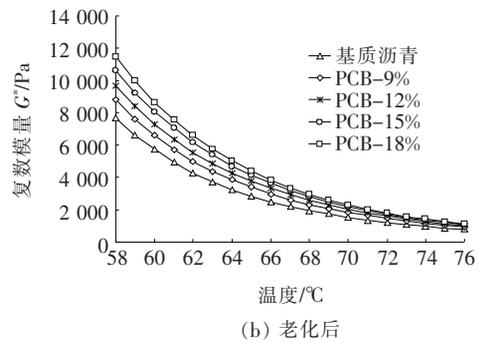


图 1 不同状态样品老化前后复数模量随温度变化情况

由图 1 可知:随着温度的升高,沥青老化前后的复数模量都迅速下降,并逐渐趋于平稳。在温度范围内,RTFOT 老化后沥青试样的复数模量最大值和最小值均大于老化前沥青复数模量的最大值和最小值,说明

老化对 5 种沥青的复数模量 G^* 有较大的影响。

(2) 相位角

不同掺量 PCB 改性沥青老化前后温度对相位角的影响试验结果见表 5。

表 5 不同掺量 PCB 改性沥青相位角试验结果

沥青类型	掺量/ %	沥青原样相位角/(°)				RTFOT 后相位角/(°)			
		58 °C	64 °C	70 °C	76 °C	58 °C	64 °C	70 °C	76 °C
基质沥青		83.5	85.3	86.7	88.5	80.4	83.1	85.2	87.1
	9	82.7	84.4	85.9	87.3	79.8	82.2	84.4	86.2
PCB 改 性沥青	12	82.5	84.2	85.7	87.1	79.6	82.0	84.2	86.0
	15	82.3	84.0	85.5	86.9	79.4	81.9	84.0	85.9
	18	82.1	83.8	85.4	86.8	79.3	81.8	83.9	85.7

由表 5 可知:5 种沥青老化前后的相位角随着温度的升高而增大,这是由于温度的升高使得沥青的弹性成分向黏性转化,因此高温时的沥青处于黏性状态。

沥青经 RTFOT 老化后变硬,其相位角较老化前明显降低。在同一温度下,当沥青中掺入 PCB 后,相位角明显变小,并随着掺量的增加逐渐变小。此时相位角

表现为 PCB-18% 最小, 基质沥青最大, 表明 PCB 可以降低沥青的相位角, 提高沥青的弹性。在 PCB 合理掺量范围内, 其掺量越大, 相位角越小, 弹性越好, 沥青的变形恢复能力越强。

(3) 抗车辙因子

不同掺量 PCB 改性沥青老化前后温度对抗车辙因子影响试验结果见表 6。

表 6 不同掺量 PCB 改性沥青抗车辙因子试验结果

沥青类型	掺量/ %	沥青原样 ($G^*/\sin\delta$)/kPa				RTFOT 后 ($G^*/\sin\delta$)/kPa			
		58 °C	64 °C	70 °C	76 °C	58 °C	64 °C	70 °C	76 °C
基质沥青		3.029	1.405	0.701	0.378	7.804	3.266	1.556	0.802
	9	3.589	1.658	0.841	0.480	8.949	3.894	1.848	0.941
PCB 改性沥青	12	3.924	1.839	0.941	0.530	9.812	4.319	2.039	1.022
	15	4.329	2.021	1.033	0.573	10.780	4.743	2.211	1.082
	18	4.654	2.163	1.094	0.610	11.688	5.107	2.311	1.123

由表 6 可以看出: 随着温度的上升, 5 种沥青老化前后的抗车辙因子迅速下降, 说明沥青抵抗变形的能力受温度的影响很大。经过 RTFOT 老化后, 沥青的抗车辙因子却明显提高。在同一温度下, PCB 改性沥青老化前后的抗车辙因子都大于基质沥青, 随着 PCB 掺量的增加, 抗车辙因子也随之增大, 说明 PCB 提高了沥青的高温抗车辙性能。5 种沥青的高温抗车辙性能从优到劣排序: PCB-18% > PCB-15% > PCB-12% > PCB-9% > 基质沥青。

根据沥青高温 PG 分级要求, 当温度达到 70 °C 时, 基质沥青、PCB-9% 和 PCB-12% 改性沥青原样

的抗车辙因子小于 1.0 kPa。RTFOT 后的抗车辙因子小于 2.2 kPa, 高温分级为 64 °C。掺量为 PCB-15% 和 PCB-18% 改性沥青原样的抗车辙因子大于 1.0 kPa, RTFOT 老化后的抗车辙因子大于 2.2 kPa, 高温分级为 70 °C。当 PCB 掺量超过 15% 时, 高温等级提高一级。

3.3.2 低温流变性能

基于流变学特性使用低温弯曲梁试验 (BBR) 得到的劲度模量 (S) 和 m 值来评价沥青的低温性能, 并进行 PG 分级。试验结果见表 7。

表 7 不同掺量 PCB 改性沥青 BBR 试验结果

沥青类型	掺量/ %	沥青原样				老化后沥青样品				PG 低温 等级
		S /MPa		m		S /MPa		m		
		-12 °C	-18 °C	-12 °C	-18 °C	-12 °C	-18 °C	-12 °C	-18 °C	
基质沥青		61.5	232	0.506	0.361	102	316	0.438	0.296	-22
	9	88.6	298	0.494	0.347	133	353	0.408	0.277	-22
PCB 改性沥青	12	97.4	327	0.489	0.335	152	379	0.397	0.265	-22
	15	108.0	341	0.485	0.329	169	396	0.382	0.26	-22
	18	115.0	363	0.482	0.326	182	415	0.374	0.253	-22

由表 7 可知: ① PCB 的掺入, 使得沥青的劲度模量 S 增大, m 值减小, 同一掺量的 PCB 改性沥青, 其劲度模量随着温度的降低而显著增大, 蠕变速率 m 明显减小, 这说明温度对沥青低温性能的影响很大。在同一温度下, 随着 PCB 掺量的增加, 其劲度模量逐渐变大, m 值逐渐变小, 由于 PCB 的掺入使沥青逐渐变硬, 塑性降低, 低温性能逐渐下降; ② 即使 PCB 掺量达到 18%, 其低温等级与基质沥青一样, 均为 PG-

22, 说明 PCB 的掺入降低了沥青的低温性能, 但影响不大。

3.4 储存稳定性

热解炭黑的粒径细微, 具有很高的结构性和亲沥青性。但沥青和热解炭黑的密度不同, 热解炭黑改性沥青属于热力学不相容体系, 若在机械力的作用下将其强制分散后, 也可以处于动力学稳定状态。试验依据 JTG E20-2011《公路工程沥青及沥青混合料试验

规程》中聚合物改性沥青离析试验方法操作,试验结果见表 8。

表 8 不同掺量 PCB 改性沥青离析试验结果

沥青类型	掺量/ %	顶部软化 点/°C	底部软化 点/°C	软化点差 值/°C
基质沥青		49.6	49.8	0.2
	9	50.2	51.0	0.8
PCB 改 性沥青	12	50.4	51.5	1.1
	15	50.9	52.5	1.6
	18	51.1	53.8	2.7

由表 8 得知:未掺加 PCB 的沥青软化点差值为 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, PCB 的掺入增大了软化点差值 ΔT , 随着热解炭黑掺量的增加,软化点差值 ΔT 呈增大趋势,因为在离析试验期间,部分 PCB 沉淀到了铝箔管底部。当 PCB 掺量达到 18% 时,软化点差值为 $2.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 不满足规范中 $\Delta T \leq 2.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的要求。

3.5 聚合物分散性

PCB 改性沥青是一种多相共混体系,通过对 PCB 沥青改性微观结构的观察,可了解 PCB 在基质沥青中的分散情况。研究采用正置荧光显微镜分别对 5 种沥青进行观测,基质沥青在蓝色单色光的激发下可发出绿色荧光,热解炭黑不受蓝色单色光的激发,由此可以清晰地区分热解炭黑相和沥青相。

如图 2 所示,PCB 在基质沥青中可较均匀地分散,说明两者之间具有较好的配伍性。当 PCB 掺量小于 18% 时,PCB 以小颗粒形态分散在基质沥青中,可使改性沥青保持稳定的性能;当掺量达到 18% 时,PCB 在基质沥青中分散密集并出现大量团聚现象,导致改性沥青的性能不稳定,这与储存稳定性试验结果相照应,由此建议 PCB 在基质沥青中的掺量不超过 15%。

4 结论

通过对基质沥青和 4 种不同掺量的 PCB 改性沥青进行试验,对比分析了 PCB 掺量的不同对沥青性能的影响,得出以下结论:

(1) 通过三大指标试验和黏度试验得知:PCB 的掺入使沥青逐渐变硬,随着 PCB 掺量的增大针入度和延度逐渐下降,黏度、软化点、针入度指数、当量脆点及当量软化点等指标逐渐增大,说明 PCB 可提高沥青的高温性能,降低沥青的温度敏感性,低温性能也有所下

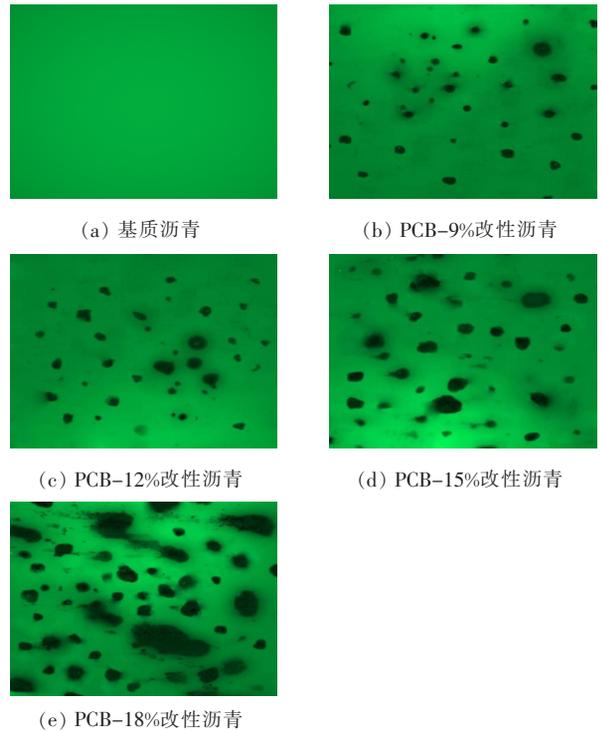


图 2 不同掺量 PCB 改性沥青的荧光显微镜照片

降,并随着掺量的增加而变化。

(2) 经老化后的沥青逐渐变硬,针入度下降,软化点和黏度显著提高;PCB 的掺入使沥青老化前后针入度的下降幅度变小,针入度比随着掺量的增加逐渐增大;软化点和黏度的上升幅度减小,从而软化点增量和黏度比变小,并随掺量的增加而逐渐变小,表明 PCB 可以提高沥青的抗老化性,5 种沥青的抗老化性能从优到劣进行排序:PCB-18% > PCB-15% > PCB-12% > PCB-9% > 基质沥青。

(3) 通过 DSR 和 BBR 试验,对沥青的高温、低温性能进行了研究,当 PCB 掺量为 15% 时,高温等级提高了一级达到 PG-70,低温等级随着 PCB 掺量的增加沥青的低温性能有所下降,但低温等级依然在原有的温度等级内(PG-22),因此 PCB 的掺入可以改善沥青的高温性能,低温性能会下降,但影响不大。

(4) 基于离析试验与聚合物分散性试验发现,当热解炭黑掺量达到 18% 时,PCB 在基质沥青中开始团聚,分散不均,使沥青的性质不稳定,其中软化点差值超过规范要求,推荐 PCB 适宜掺量为 15%。

参考文献:

- [1] 曹庆鑫. 2018 年我国废旧轮胎产量知多少? [DB]. 中国橡胶网, 2018-01-16.
- [2] 柳治国. 我国“黑色污染”日益严重[J]. 生态经济, 2016(9).