

基于化学成分分析法和燃烧法的橡胶 沥青胶粉含量快速测定研究

孟继军 编译

(1. 甘肃恒石公路检测科技有限公司, 甘肃 兰州 730070; 2. 甘肃省公路路网监测重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

摘要:为实现橡胶沥青中胶粉含量的准确测定,提出两种测定新方法:第一种方法是通过测定基质沥青、胶粉以及橡胶沥青中的Co(钴)和Sb(锑)两种重金属元素的含量计算胶粉含量;第二种方法通过称量橡胶沥青及其组成成分燃烧后的残渣计算胶粉含量。利用这两种方法对室内制备的6种橡胶沥青和工厂取样的4种橡胶沥青的胶粉含量进行测定,验证两种方法的准确性和可靠性。结果表明:利用Co和Sb两种重金属元素在橡胶沥青中的含量计算胶粉含量有较好的准确性和精度;直接利用燃烧后的残渣百分比计算橡胶沥青中的胶粉含量其精度较低,但是修正后的燃烧试验胶粉预测模型同样具有较高的准确性。研究结果可为实际工程中橡胶沥青的生产质量控制以及胶粉含量的快速、准确测定提供参考。

关键词:公路工程;橡胶沥青;胶粉含量;测定

中图分类号: U414 **文献标志码:** A

将废旧轮胎经机械加工粉碎或研磨成的胶粉按照不同的掺配比例掺入到基质沥青中生产橡胶沥青,具有显著的经济环保效益,被广泛应用于路面建设和养护^[1-3]。胶粉中的丁苯橡胶、天然橡胶等多种高分子聚合物有利于改善橡胶沥青的高温性能、低温性能、疲劳性能以及水稳性能^[4-5]。为了获得优良的路用性能,胶粉在基质沥青中的掺量一般为15%~22%^[6-7]。胶粉的掺量不仅会影响橡胶沥青的生产成本,而且对橡胶沥青的路用性能起决定性的影响。原有的橡胶沥青质量控制技术从生产橡胶沥青的原材料和生产工艺入手,通过严格的质量控制可以解决现场生产橡胶沥青的质量控制问题。但是,由于中国的改性沥青市场尚不成熟,规范化程度不高,一些沥青供应商通过添加其他廉价材料等非法手段来获取暴利,这种做法不仅严重影响了道路工程的建设质量,而且造成了国家经济的大量损失^[8]。为了控制橡胶沥青的生产质量,一般要求沥青生产厂商提供胶粉掺量和制备方法。然而对于沥青使用方而言,只能通过检测橡胶沥青的性能来确定其是否满足规范要求,不能确定橡胶沥青中胶粉的具体含量。此外,现阶段,公路行业还没有颁布关于橡胶沥青中胶粉含量检测方法的试验标准,市场上缺乏有效、快速、准确的胶粉含量检测手段。

基于此,该文提出化学成分分析法和燃烧法两种

确定橡胶沥青中胶粉含量的方法,分别利用这两种方法对室内制备的6种橡胶沥青和工厂取样的4种橡胶沥青的胶粉含量进行测定,验证两种方法的准确性和可靠性,以期对橡胶沥青的生产质量控制以及胶粉含量的准确、快速测定提供参考。

1 原材料

1.1 室内制备的橡胶沥青

(1) 沥青。基质沥青采用针入度等级为50/70的沥青,其技术指标满足规范要求。

(2) 胶粉。选用常温方法生产的两种不同粒径的胶粉,粒径分布如图1所示。图1中代码通过生产工厂的标志(C、L)和 D_{10} 、 D_{90} (分别代表胶粉累计通过率为10%和90%对应的筛孔当量直径)表示。

(3) 橡胶沥青制备

分别制备胶粉含量为15%、18.5%和22%的橡胶沥青500 g,具体过程如下:首先,将一定量的基质沥青加热至流动状态并倒入烧杯中,并将烧杯放入 $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的恒温油浴中升温至 180°C ,然后按15%、18.5%和22%(和基质沥青的质量比)向烧杯中缓慢加入胶粉并利用锚形搅拌器开始搅拌,搅拌速率为 $600 \sim 700 \text{ r/min}$,胶粉与沥青在 $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的温度下

反应 90 min 后,即制得不同胶粉含量的橡胶沥青。制备完成后,将沥青置于干燥器中冷却至室温。

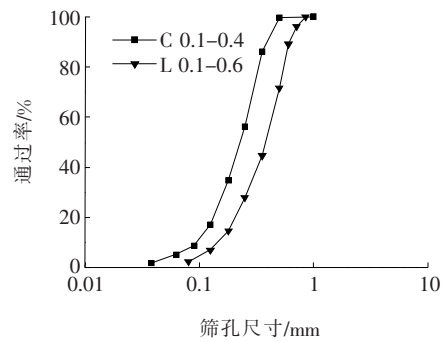


图1 室内用于制备橡胶沥青的胶粉粒径分布

1.2 工厂生产的橡胶沥青

在 4 个不同的沥青热拌厂对工厂生产的橡胶沥青进行取样,根据生产厂商提供的信息,热拌厂取得的橡胶沥青分别由针入度等级为 50/70 的基质沥青(同一炼油厂提供)和 3 种不同类型的胶粉制得,胶粉的粒径分布如图 2 所示。胶粉代码的表示方法与室内选用胶粉的代码表示方法类似。表 1 为 4 个沥青热拌厂取得的橡胶沥青的原材料组成及含量。在 ZA、FD 和 CM 工厂中,橡胶沥青均按照规范要求的制备方法生产,橡胶沥青中胶粉的含量为 18.5%,但是,在 CE 工厂中,

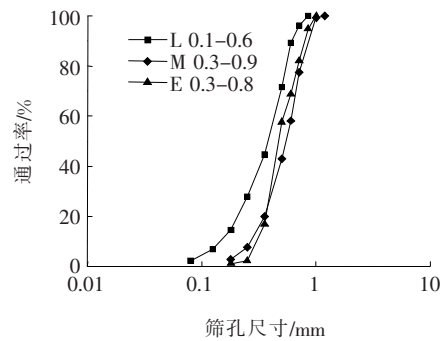


图2 工厂用于生产橡胶沥青所用胶粉的粒径分布

表 1 热拌沥青厂取得的橡胶沥青的组成

取样地点	基质沥青	胶粉类型	胶粉实际含量/%
ZA	50/70, AL ¹	L 0.1—0.6	18.5
CE	50/70, AL ¹ + 50/70, EA ¹	L 0.1—0.6	9.3
FD	50/70, AL ²	M 0.3—0.9	18.5
CM	50/70, AL ³	E 0.3—0.8	18.5

注:50/70 表示针入度等级为 50/70 的基质沥青,AL 和 EA 分别表示不同的炼油厂,上标 1~3 表示同一炼油厂提供的不同批次的基质沥青,下同。

为了满足温度和泵送的要求,通过加入基质沥青来稀释橡胶沥青中胶粉的含量,稀释比例为橡胶沥青:基质沥青=1:1,导致 CE 工厂中生产的橡胶沥青中胶粉的实际含量仅为 9.3%。

2 胶粉含量试验方法

建立两种测定橡胶沥青中胶粉含量的试验方法。第一种方法建立在化学成分对比分析的基础上,即通过测定基质沥青、胶粉和橡胶沥青中的重金属元素含量进而计算胶粉含量;第二种方法是通过称量基质沥青、胶粉和橡胶沥青燃烧后的残渣质量进而计算胶粉含量。

2.1 化学成分分析法

研究发现沥青和胶粉均存在两种重金属元素钴(Co)和锑(Sb),但是两者中的含量不同,表明用这两种元素可以检测橡胶沥青中胶粉的含量。首先取 0.1 g 橡胶沥青(或胶粉、基质沥青),将其置于微波炉里的硝酸(3 mL,5%)和高氯酸(1 mL,70%)混合酸液中进行酸腐蚀(酸腐蚀步骤如表 2 所示),然后将酸腐蚀后的残渣利用滤纸过滤并将其转移至 100 mL 的烧瓶中,同时在烧瓶中装满蒸馏水,最后利用电感耦合等离子体—原子发射光谱法仪(ICP—OES)对烧杯中的样品进行分析,该光谱仪可提供 Co 和 Sb 含量的估计值。进而利用式(1)计算橡胶沥青中胶粉的含量。

表 2 微波处理酸蚀的步骤

步骤	持续时间/min	功率/W
1	2	250
2	1	0
3	5	250
4	0.5	0
5	4	500
6	5	600
7	4	500
8	5	干燥,冷却至室温

$$C_{CR} = \frac{M_{AR} - M_{BB}}{M_{CR} - M_{BB}}$$

(1)

式中: C_{CR} 为橡胶沥青中胶粉的含量(%); M_{AR} 、 M_{BB} 、 M_{CR} 分别为橡胶沥青(AR)、基质沥青(BB)、胶粉(CR)中 Co 和 Sb 的含量(mg/kg)。试验中发现所有基质沥青中的 Co 和 Sb 含量低于或接近 ICP—OES 设备的灵敏度极限,因此可以将式(1)简化为:

$$C_{CR}=\frac{M_{AR}}{M_{CR}} \tag{2}$$

2.2 燃烧法

燃烧法是一种用来测定沥青混合料中沥青含量的方法,其原理为当沥青混合料经受高温(500 ℃以上)时,沥青混合料中的黏结剂会被点燃,通过计算燃烧前后的质量变化就可以计算出沥青含量。当利用燃烧法来测定橡胶沥青混合料中的橡胶沥青含量时,发现附着在石料上的残渣不可忽略,其对试验结果有显著影响,并且对燃烧后的残渣分析表明,其主要来源于橡胶沥青中的胶粉,并且残渣的质量随着胶粉含量的增加而增加,这严重影响橡胶沥青中胶粉含量测试的准确性。此外,试验发现在同一温度下基质沥青和胶粉的燃烧过程与两者制备成橡胶沥青后的燃烧过程是相同的。因此,该研究在燃烧法的基础上对其进行了改进,首先将橡胶沥青及其组成原材料(沥青约 10 g,胶粉约 5 g)分别置于 10 cm 的铝制平底锅中,然后将平底锅连同样品置于 540 ℃燃烧炉中 1 h,待质量恒定时取

出,冷却至室温进行称重,进而按照式(3)计算燃烧后的残渣百分比。

$$R_x=\frac{W_i}{W_f}\times 100\% \tag{3}$$

式中: R_x 为橡胶沥青(AR)、基质沥青(BB)、胶粉(CR)中燃烧后残渣的百分比(%); W_i 和 W_f 分别为样品燃烧前后的质量(g)。一旦计算出燃烧后残渣的百分比,橡胶沥青中胶粉的含量按照式(4)计算:

$$C_{CR}=\frac{R_{AR}-R_{BB}}{R_{CR}-R_{BB}} \tag{4}$$

3 结果与讨论

表 3 为对橡胶沥青和组成材料(基质沥青和胶粉)进行化学成分分析和燃烧试验的试验结果,分别包括了 Co 和 Sb 两种重金属元素在橡胶沥青、基质沥青和胶粉中的含量以及它们各自燃烧后的残渣百分比、试验次数、标准差和变异系数。在表中通过其生产工厂

表 3 化学分析法和燃烧试验法结果

材料	类别	Co 元素				Sb 元素				残渣			
		结果/ (mg · kg ⁻¹)	<i>n</i>	标准差/ (mg · kg ⁻¹)	变异系 数/%	结果/ (mg · kg ⁻¹)	<i>n</i>	标准差/ (mg · kg ⁻¹)	变异系 数/%	结果/ (mg · kg ⁻¹)	<i>n</i>	标准差/ (mg · kg ⁻¹)	变异系 数/%
胶粉	L 0.1—0.6	305.0	3	10.0	3.2	385.0	3	15	3.9	7.29	12	0.11	1.4
	C 0.1—0.4	474.0	3	8.0	1.6	598.0	3	14	2.3	8.66	12	0.40	4.6
	M 0.3—0.9	181.0	3	26.0	14.3	174.0	3	24	13.5	—	—	—	—
	E 0.3—0.8	301.0	3	8.0	2.6	290.0	3	4	1.2	—	—	—	—
基质 沥青	AL ¹	0.874	2	—	—	<6.10	2	—	—	0.46	12	0.09	19.4
	EA	<0.70	2	—	—	<6.10	2	—	—	—	—	—	—
	AL ²	<0.70	2	—	—	<6.10	2	—	—	—	—	—	—
	AL ³	<0.70	2	—	—	<6.10	2	—	—	—	—	—	—
	AL ¹ 15% L	42.4	3	1.5	3.5	55.4	3	1.3	2.4	1.39	3	0.14	9.7
	AL ¹ 18.5% L	61.2	3	1.3	2.1	78.5	3	3.6	4.6	1.79	3	0.11	6.1
	AL ¹ 22% L	66.4	3	4.1	6.2	83.6	3	5.0	6.0	2.75	3	0.12	4.4
橡胶 沥青	AL ¹ 15% C	65.0	3	4.0	6.2	82.7	3	6.7	8.1	1.53	3	0.08	5.2
	AL ¹ 18.5% C	87.3	3	0.8	0.9	109.2	3	2.3	2.1	1.75	3	0.21	12.3
	AL ¹ 22% C	95.4	3	6.5	6.8	120.8	3	11.3	9.3	2.15	3	0.13	6.2
	ZA	59.0	3	4.2	7.2	75.4	3	5.0	6.7	1.51	12	0.12	7.6
	CE	16.3	3	2.4	14.8	22.5	3	3.0	13.3	—	—	—	—
	FD	35.4	6	2.6	7.3	33.2	6	2.5	7.5	—	—	—	—
	CM	47.3	6	6.0	12.7	45.8	6	5.6	12.3	—	—	—	—

注:*n* 为试验次数。

代码和胶粉类型分别区分基质沥青和胶粉的种类,用基质沥青的工厂代码、胶粉实际的掺量和类型来区分试验室制备的橡胶沥青,工厂中生产的橡胶沥青根据取样的生产地点来进行区分。在进行燃烧试验时选择

了试验室制备的橡胶沥青和在 ZA 取样的橡胶沥青。分别利用式(2)、(4)计算橡胶沥青中的胶粉含量。化学成分分析法测得的胶粉含量的试验结果以及对应的误差百分比、标准差和变异系数列于表 4。

表 4 化学分析法估算的胶粉含量

类别	Co 含量					Sb 含量				
	预估 值/%	实测 值/%	Δ/ %	标准差/ %	变异系 数/%	预估 值/%	实测 值/%	Δ/ %	标准差/ %	变异系 数/%
AL ¹ 15% L	15.0	13.9	−7.3	0.5	3.5	15.0	14.4	−4.0	0.3	2.4
AL ¹ 18.5% L	18.5	20.1	8.6	0.4	2.1	18.5	20.4	10.3	0.9	4.6
AL ¹ 22% L	22.0	21.8	−0.9	1.4	6.2	22.0	21.7	−1.4	1.3	6.0
AL ¹ 15% C	15.0	13.7	−8.7	0.8	6.2	15.0	13.8	−8.0	1.1	8.0
AL ¹ 18.5% C	18.5	18.4	−0.5	0.2	0.9	18.5	18.3	−1.1	0.4	2.1
AL ¹ 22% C	22.0	20.1	−8.6	1.4	6.9	22.0	20.2	−8.2	1.9	9.4
ZA	18.5	19.4	4.9	1.4	7.2	18.5	19.6	5.9	1.3	6.7
CE	9.3	5.3	−42.3	0.8	14.8	9.3	5.8	−37.0	0.8	13.3
FD	18.5	19.5	5.3	1.4	7.3	18.5	19.0	3.0	1.4	7.5
CM	18.5	15.7	−15.1	2.0	12.7	18.5	15.8	−14.7	1.9	12.3

注:Δ 为测得胶粉含量的误差百分比。下同。

由表 4 可以看出:对试验室制备的橡胶沥青而言,利用 Co 和 Sb 两种重金属元素的含量预测的胶粉含量非常相近,除 AL¹ 18.5% L 外,其余组胶粉含量的预估值均大于实测值。对于同一种橡胶沥青,胶粉含量误差百分比的最大值为 10.3%,其绝对平均值为 5.6%,误差百分比的变化主要依赖于胶粉的类型。而变异系数为 0.9%~9.4%,这表明所测定的数据具有较高的可信性和合理性,其与胶粉的含量没有显著的相关关系;然而,对于工厂中直接取样的橡胶沥青而言,通过化学成分分析法测得的胶粉含量其结果受取样地点的影响较显著。在 ZA 和 FD 工厂,利用化学成分分析法测得胶粉含量与供应商提供的橡胶沥青中的胶粉含量(18.5%)非常接近,偏差为 3%~6%。但是在 CE 和 CM 地点取样的橡胶沥青,其胶粉含量预估值明显高于供应商提供的实测值。对于 CE 工厂,出现偏差的原因是对橡胶沥青稀释时使用了不同类型的基质沥青,而橡胶粉在沥青中的分散和溶解程度与基质沥青的组分有关^[9-10]。而对于 CM 工厂,橡胶沥青中胶粉实际含量较低的原因在于橡胶沥青发生了离析,这与生产结束后观察到的现象一致。

表 5 为利用燃烧法测得的不同来源的橡胶沥青中的胶粉含量。

表 5 由燃烧试验计算的胶粉含量

类别	预期 值/%	实测 值/%	Δ/ %	标准差/ %	变异系 数/%
AL ¹ 15% L	15.0	13.0	−13.3	1.0	7.5
AL ¹ 18.5% L	18.5	15.7	−15.2	2.6	16.7
AL ¹ 22% L	22.0	20.6	−6.5	1.6	7.9
AL ¹ 15% C	15.0	13.6	−9.1	2.0	14.5
AL ¹ 18.5% C	18.5	19.6	5.7	1.6	8.1
AL ¹ 22% C	22.0	33.6	52.6	1.8	5.2
ZA	18.5	15.4	−16.8	1.7	11.0

由表 5 可以看出:在试验室制备的橡胶沥青,胶粉含量误差百分比与胶粉的类型有关,对于同一胶粉,随着胶粉含量的增加,误差百分比逐渐从负值(含量被低估)过渡到正值(含量被高估)。此外,变异系数为 5.2%~16.7%,表明利用燃烧法测得的胶粉含量的准确性和精度较低。究其原因是燃烧过程中集料中的矿物质被化学降解或失去结晶水,导致计算结果出现偏差。说明该方法直接不能用于确定橡胶沥青中的胶粉含量,而应针对每一种橡胶沥青开发相应的燃烧试验胶粉含量预测模型。因此,将通过式(4)得到的胶粉含量与相应的预期值进行拟合,如图 3 所示。通过线性回归,得到预测模型如下:

$$C_{CR预测} = a \times C_{CR计算} + b \tag{5}$$

式中： a 和 b 分别为每种橡胶沥青中胶粉含量的预测系数。

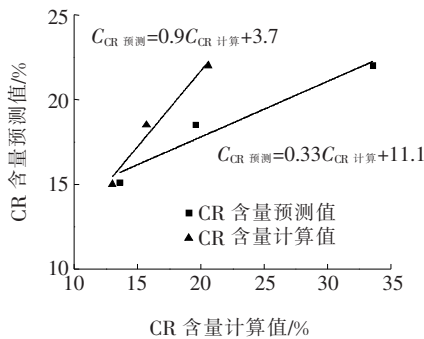


图 3 橡胶沥青中预测胶粉含量的燃烧试验模型

此后,利用式(5)重新计算燃烧法中每种橡胶沥青的胶粉含量。

表 6 为使用燃烧试验预测模型测得的胶粉含量、误差百分比、标准差和变异系数。

表 6 燃烧试验预测模型测得的胶粉含量

类别	预期值/%	实测值/%	Δ /%	标准差/%	变异系数/%
AL ¹ 15% L	15.0	15.6	4.2	0.7	4.2
AL ¹ 18.5% L	18.5	17.6	-4.9	0.5	3.0
AL ¹ 22% L	22.0	22.3	1.2	0.6	2.6
AL ¹ 15% C	15.0	15.4	2.8	0.9	5.7
AL ¹ 18.5% C	18.5	17.8	-3.6	2.4	13.2
AL ¹ 22% C	22.0	22.2	1.1	1.5	6.6
ZA	18.5	16.2	-12.3	0.6	3.5

由表 6 可以看出:相比于利用燃烧后的残渣百分比直接计算的胶粉含量,燃烧试验预测模型计算所得的胶粉含量的准确性和精度得到明显提升,即利用燃烧法测得的胶粉含量与化学成分分析法一样,也有较高的可信度。

4 结论

(1) 利用 Co 和 Sb 两种重金属元素在橡胶沥青中的含量可以间接计算胶粉的含量,胶粉含量计算结果的变异系数为 0.9%~9.4%,结果具有较好的准确性

和可信度。

(2) 通过燃烧试验中的残渣百分比直接计算出的胶粉含量与实际胶粉含量有一定差距,但是修正后的燃烧试验预测模型得到的胶粉含量也具有较高的准确性和精度。

(3) 两种方法计算的胶粉含量的误差均与胶粉类型有关,与胶粉含量没有显著关系。

(4) 该文提出的两种橡胶沥青中胶粉含量测定方法可为实际工程中橡胶沥青的生产质量控制以及胶粉含量的快速、准确测定提供参考。

参考文献:

[1] ZHOU H, HOLIKATTI S, VACURA P. Caltrans Use of Scrap Tires in Asphalt Rubber Products: A Comprehensive Review[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition), 2014, 1(1): 39-48.

[2] 丁文霞. 干湿复合橡胶添加对微表处材料的影响[J]. 中外公路, 2018, 38(6): 281-285.

[3] 李廷. 橡胶粉预处理对橡胶沥青性能影响的研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2019, 42(2): 159-164.

[4] LI B, SHEN J, XIE Z. Influence of Trans-Polyoctenamer on Rheological Properties of Rubberised Asphalt Binders after Short Term Aging Procedures [J]. Materials Research Innovations, 2014, 18(S5): 39-41.

[5] 尹继明, 肖鹏, 吕凡任. 胶粉改性沥青存储稳定性影响因素研究[J]. 中外公路, 2012, 32(2): 246-248.

[6] SHEN J, AMIRKHANIAN S, XIAO F, et al. Influence of Surface Area and Size of Crumb Rubber on High Temperature Properties of Crumb Rubber Modified Binders[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(1): 304-310.

[7] 徐鸥明, 张壮, 杨晨, 等. 胶粉掺量及存储时间对橡胶沥青技术性质的影响[J]. 中外公路, 2015, 35(5): 273-275.

[8] 罗桑, 李想, 田佳昊. 基于红外光谱分析的改性沥青 SBS 含量快速测定技术[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2019, 39(3): 10-18.

[9] 李海莲, 李波, 王起才. 基质沥青对废旧胶粉改性沥青流变性的影响机理研究[J]. 兰州交通大学学报, 2016, 35(6): 8-13.

[10] 吕文姝, 王金勤, 蔺习雄, 等. 不同基质沥青对橡胶沥青的性能影响[J]. 石油沥青, 2013, 27(1): 17-21.