

文章编号: 1674-599X(2020)01-0001-06

委内瑞拉岩沥青及其改性沥青性能分析

查旭东¹, 陈海萍¹, 胡恒武¹, 邓杰元¹, 宋小金², 王文强³

(1. 长沙理工大学 交通运输工程学院, 湖南 长沙 410114;

2. 湖南中大检测技术集团有限公司, 湖南 长沙 410125;

3. 佛山市路桥建设有限公司, 广东 佛山 528313)

摘 要: 为了研究委内瑞拉岩沥青的原材料性质及其改性效果, 通过室内委内瑞拉岩沥青及其改性沥青的物化性能试验, 分析了其原材料的物理性质、沥青含量(质量比例)、沥青四组分及矿物质成分, 评价了不同掺量委内瑞拉岩沥青对其改性沥青性能的影响规律, 并揭示了其改性机理。研究结果表明: 委内瑞拉岩沥青中沥青的含量高达 95%以上, 且沥青质和胶质的含量超过了 80%, 是一种高聚合度的硬质沥青, 其中的矿物质主要含有 SiO_2 , CaSO_4 和 CaS 及少量 CaCO_3 ; 委内瑞拉岩沥青用作改性剂时, 能显著提高改性沥青的黏度和抗变形能力, 改善高温、抗老化、抗水损及感温等路用性能, 但对低温性能有不利影响, 故宜控制委内瑞拉岩沥青掺量不超过其改性沥青总质量的 15%; 委内瑞拉岩沥青与基质沥青有相近的官能团, 二者不仅能很好地混融, 而且未发生化学反应, 属于物理改性, 较适宜于湿法掺拌改性工艺, 可配制较适用于南方湿热地区的低标号硬质沥青。

关键词: 委内瑞拉岩沥青; 天然沥青; 矿物质; 材料性质; 路用性能; 改性机理

中图分类号: U414

文献标志码: A

DOI:10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2020.01.001

Performance analysis of Venezuela rock asphalt and its modified asphalt

ZHA Xu-dong¹, CHEN Hai-ping¹, HU Heng-wu¹, DENG Jie-yuan¹, SONG Xiao-jin², WANG Wen-qiang³

(1. School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China;

2. Hunan Zhongda Construction Engineering Testing Technology Co., Ltd., Changsha 410125, China;

3. Foshan Highway & Bridge Construction Co., Ltd., Foshan 528313, China)

Abstract: In order to research the raw material properties and modification effects of Venezuela rock asphalt, the physicochemical properties of Venezuela rock asphalt and its modified asphalt were tested in laboratory. The physical properties, asphalt content (mass proportion), asphalt four-component and mineral composition were analyzed for its raw materials. The influence rules were evaluated for different mixing amounts of Venezuela rock asphalt on the performances of its modified asphalt, and the modification mechanism was revealed. The results show that the asphalt content in Venezuela rock asphalt is at up to more than 95%, and the content of asphaltene and colloid exceeds 80%, which is a kind of hard asphalt with high degree of polymerization. Its minerals mainly contain SiO_2 , CaSO_4 , CaS and a small amount of CaCO_3 . Using for modifier, it can significantly enhance the viscosity and deformation resistance of its modified asphalt, and improve the pavement performances such as high temperature, ageing resistance, moisture damage resistance and temperature sensitivity etc. However, it has an adverse effect on low temperature performance. Then the mixing amount of Venezuela rock asphalt should be controlled within 15% of the total mass of its modified asphalt. Venezuela rock asphalt

收稿日期: 2019-09-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51878077); 安徽省交通运输科技进步计划项目(201720); 佛山市建盈发展有限公司科技项目(FS-XTNH-G- (2018) 011)

作者简介: 查旭东(1970-), 男, 长沙理工大学教授, 博士生导师。

and the base asphalt have similar functional groups, both of them can not only mix well, but also there is no obvious chemical reaction to belong to a physical modification. Therefore, Venezuela rock asphalt is more suitable for wet mixing modified process to prepare the low-grade hard asphalt which can be more suitable for the southern hot and humid areas.

Key words: Venezuela rock asphalt; natural asphalt; minerals; material properties; pavement performance; modification mechanism

岩沥青是一种由沥青物质和矿物质组成的天然固态沥青类物质^[1], 在沥青混合料中可起到替代部分石油沥青、矿粉和细集料及改性的作用, 故在沥青路面工程中岩沥青得到越来越多的应用^[2]。岩沥青在世界范围内分布较广, 品种众多。国外的岩沥青有北美岩沥青和布敦岩沥青等, 中国的岩沥青有青川岩沥青和乌尔禾岩沥青等^[3-5]。大量的研究和应用表明: 岩沥青中天然沥青物质聚合度高、性质稳定, 且与石油沥青同属石油衍生物, 二者配伍性和相容性优良, 可起到增黏、增弹作用^[6-9]; 同时, 其矿物质极性高, 吸附性好, 可起到增韧、增劲作用^[10-12]。因此, 岩沥青改性可有效改善沥青及其混合料的高温、老化、水稳及耐久等路用性能^[13-15]。然而, 由于地质、地层、压力、温度及触媒等生成条件的差异, 使得不同产地岩沥青中的天然沥青物质和矿物质的组成比例、成分、性质及其改性效果存在着较大的差异, 在实际应用中, 必须通过对各种岩沥青的性质特点进行针对性研究, 才能合理确定适宜的改性掺量和掺配工艺。

委内瑞拉岩沥青(Venezuela rock asphalt, 简称为 VRA)产于南美洲委内瑞拉奥利诺科河流域, 是一种批量开采时间不长的岩沥青, 相关研究和应用甚少^[16]。因此, 作者拟通过室内试验对 VRA 及其改性沥青性能进行研究, 以期揭示其性质特点和改性机理, 为其路用推广提供参考。

1 VRA 原材料及其组成成分分析

1.1 原材料性质分析

VRA 呈黑色固态粉末, 质地轻软; VRA 样品的密度为 1.193 g/cm^3 , 含水率为 0.62%, 溶解度为 96.84%。粒径 $<2.36 \text{ mm}$ 的矿物质通过率为 100%, 粒径 $<1.18 \text{ mm}$ 的矿物质通过率为 94.2%。因此, VRA 的密度较小, 略大于石油沥青的, 且溶解度高达 95%以上。表明: 其沥青含量(质量比例)高, 矿物质颗粒较细, 与矿粉级配接近。

1.2 沥青含量及四组分分析

VRA 中沥青含量的测试结果见表 1。从表 1 中可以看出, 538°C 和 900°C 燃烧法测试结果分别比离心抽提法的大 0.09%和 0.53%, 其原因是燃烧法的高温煅烧作用会造成少量矿物质分解损失, 使其结果略微偏高, 但总体相差不大。为更准确地快速测试 VRA 沥青含量, 建议采用 538°C 燃烧法。同时, VRA 中天然沥青物质的含量约占 97%, 明显高于其他常用的天然沥青的, 表明其应用价值更高, 并较适宜于湿法掺拌改性工艺。

表 1 VRA 中沥青含量的测试结果

Table1 Test results of VRA asphalt content

试验方法	含量/%	
	沥青	残留物质
离心抽提法	96.84	3.16
538°C 燃烧法	96.93	3.07
900°C 燃烧法	97.37	2.63

采用溶剂沉淀法, 测得 VRA 中天然沥青物质四组分的含量见表 2。与布敦、青川和北美 3 种常用天然岩沥青及泰普克 A-70[#]石油沥青的四组分进行对比可知, VRA 中沥青质的含量最高(高出约 17%), 而其他 3 种岩沥青的相当; VRA 中沥青质和胶质组成的硬质组分达到 83.2%, 也是 4 种岩沥青中含量最高的, 且为石油沥青的 2.7 倍。表明: VRA 中的天然沥青是一种聚合度高的硬质沥青。若将其掺入石油沥青中, 可使沥青胶体的极性增强,

表 2 不同沥青四组分含量测试结果

Table 2 Test results of four-component contents for different

沥青种类	含量/%			
	沥青质	胶质	饱和分	芳香分
VRA	61.2	22.0	3.9	12.9
布敦岩沥青	44.3	22.1	11.6	22.0
青川岩沥青	44.8	36.9	7.3	11.0
北美岩沥青	44.1	30.4	7.1	18.4
泰普克 A-70 [#]	9.1	21.3	19.7	49.9

提高沥青的黏性和抗变形能力, 从而改善沥青的高温、老化及感温等性能。但因该岩沥青的饱和分和芳香分的软质组分含量较低, 对其延展性不利, 故其掺量应较常用岩沥青的适当减少。

1.3 矿物质组成分析

通过对 VRA 粉末和经 538 ℃ 燃烧后的矿物质样品进行 X 射线衍射分析, 得到 XRD 图谱, 如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 虽然高含量非晶体结构的天然沥青物质使得矿物质的衍射峰比 VRA 粉末的更多、更强, 但 2 种样品的衍射峰一致。表明: VRA 经 538 ℃ 燃烧后的矿物质成分并未发生改变, 再次证明采用该法进行沥青含量的快速测定是可靠的。由矿物质图谱可以判定: 26.6°, 29.4° 和 31.3° 衍射峰分别表明 VRA 中含有 SiO₂、CaCO₃ 和 CaS; 25.4°, 38.6°, 40.7°, 48.6°, 52.2° 和 55.7° 等衍射峰则表

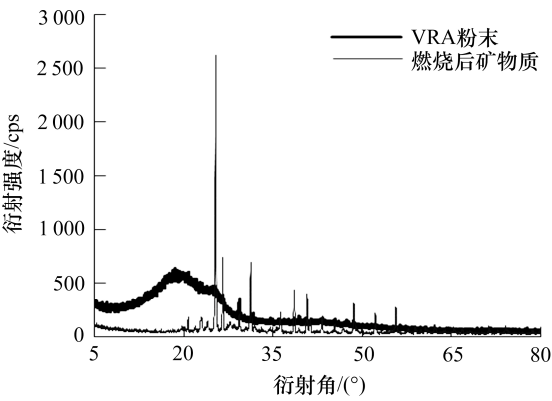


图 1 VRA 及其矿物质 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD diffraction patterns of VRA and its minerals

明 VRA 中含有 CaSO₄。结合各衍射峰强表明, VRA 矿物质中主要含有 SiO₂、CaSO₄ 和 CaS 及少量 CaCO₃, 其中: CaSO₄ 和 CaCO₃ 均能提高沥青和集料之间的粘附性, 增强沥青混合料的抗水损性能。

2 VRA 改性沥青性能试验

2.1 改性沥青制备

选用 A-70[#]道路石油沥青作为基质沥青。根据 VRA 材料性质特点, 参照已有的岩沥青改性沥青制备工艺, 通过试配, 确定 VRA 改性沥青的制备步骤为: ①将基质沥青加热融化后, 置于 150 ℃ 烘箱中保温备用; ②将结团的 VRA 适当研磨, 并按预定掺量将其投入到融解的基质沥青中, 边加热边搅拌; ③升温至 170~180 ℃, 以 3 000 r/min 的转速对 VRA 与基质沥青的混合物持续高速剪切 30~60 min, 待搅拌均匀后, 即制成 VRA 改性沥青备用。

2.2 路用性能试验

改性制备过程中发现: 当 VRA 掺量(VRA 与其改性沥青的质量比, 即内掺法)高于 20% 时, 少量 VRA 难以与基质沥青混融, 改性沥青也丧失了流动性而难以搅拌, 故 VRA 掺量应控制在 20% 以内。为此, 在 0%~20% 范围内, 按 5% 等步距选取 5 种 VRA 掺量, 并制备 VRA 改性沥青进行各项路用性能试验, 其结果见表 3。

从表 3 中可以看出, 随着 VRA 掺量的增加,

表 3 VRA 改性沥青路用性能试验结果

Table 3 Test results of pavement performances for VRA modified asphalt

VRA 掺量/%	25 ℃ 针入度/(0.1 mm)	针入度指数	当量软化点/℃	当量脆点/℃	软化点/℃	15 ℃ 延度/cm	135 ℃ 运动黏度/(Pa·s)	薄膜烘箱老化(TFOT)后	
								质量变化/%	残留针入度比/%
0	65.7	-0.40	49.9	-16.5	48.0	148.0	0.562	-0.023	78.1
5	49.8	0.10	55.9	-15.8	54.6	13.5	1.050	-0.026	78.9
10	34.6	0.58	62.1	-14.8	60.0	9.0	1.530	-0.045	80.3
15	26.0	1.05	68.6	-13.8	67.9	3.6	2.636	-0.099	82.7
20	16.6	1.74	78.9	-11.9	77.1	0.8	5.011	-0.137	86.7

VRA 改性沥青的针入度呈递减趋势, 135 ℃ 黏度呈递增变化。其原因是: VRA 中含有大量的沥青质和胶质, 增加了其改性沥青中的硬质组分, 使得改性沥青的稠度和黏度显著增加, 从而可极大地改善沥青的抗变形能力; 但当其掺量达到 20% 时, 其黏度超过 3 Pa·s 近 70%, 难以满足泵送施工要求, 即再次表明 VRA 掺量不应超过 20%。同时, VRA 改性

沥青的软化点呈递增变化, 其掺量每增加 5%, 软化点平均增幅为 5.8 ℃, 且与当量软化点接近, 变化规律一致, 表明其改性沥青的高温性能得到了显著提高。此外, VRA 改性沥青的针入度指数随其掺量的增加而逐步增加, 呈现较明显的凝胶特征而降低了温度敏感性, 提高了感温性能。经 TFOT 老化后, VRA 改性沥青的质量损失缓慢减小, 但总体变

化不大,而老化后的针入度比快速增长,并明显超出 A-70[#]石油沥青残留针入度比不小于 61% 的老化性能要求,表明 VRA 可显著改善沥青的抗老化能力。

将 VRA 掺入到基质沥青后,其改性沥青的延度快速下降到 10% 以下。当 VRA 掺量为 15% 时,试件出现了脆断现象;当 VRA 掺量达到 20% 时,其延度很小。同时,其改性沥青的当量脆点也呈逐步增大的变化趋势。表明:VRA 对沥青的延度影响极大,会导致其低温性能降低。

2.3 流变性质试验

为进一步分析 VRA 对其改性沥青性能的影响,对 A-70[#]基质沥青及 VRA 掺量为 5%、10%、15% 和 20% 的 4 种改性沥青分别进行了动态剪切流变 (dynamic shear rheometer, 简称为 DSR) 试验和弯曲梁流变 (bending beam rheometer, 简称为 BBR) 试验,其结果分别见表 4 和如图 2、3 所示。

表 4 VRA 改性沥青动态剪切流变性质试验结果

Table 4 Test results of dynamic shear rheological properties for VRA modified asphalt

沥青 试样	VRA 掺 量/%	不同试验温度下的车辙因子/kPa						PG 高温 等级
		58 °C	64 °C	70 °C	76 °C	82 °C	88 °C	
原样	0	2.66	1.18	0.58	—	—	—	58
原样	5	5.12	2.40	1.12	0.57	—	—	64
原样	10	10.67	4.83	2.34	1.20	0.70	—	70
原样	15	17.06	7.89	3.96	2.02	1.18	0.60	76
原样	20	31.35	16.75	8.67	4.49	2.44	1.32	88
RTFOT 后	0	3.79	1.70	—	—	—	—	—
RTFOT 后	5	8.46	3.77	1.80	—	—	—	—
RTFOT 后	10	19.93	8.97	4.17	2.08	—	—	—
RTFOT 后	15	33.48	15.57	7.65	3.84	1.08	—	—
RTFOT 后	20	65.75	31.39	15.89	8.25	4.37	2.36	—

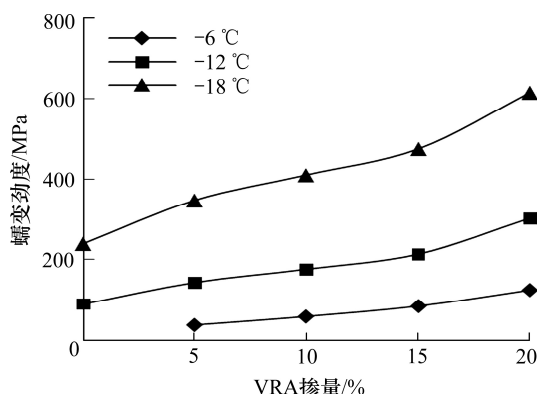


图 2 弯曲蠕变刚度与 VRA 掺量的变化关系

Fig. 2 The relationship between bending creep stiffness and VRA mixing amount

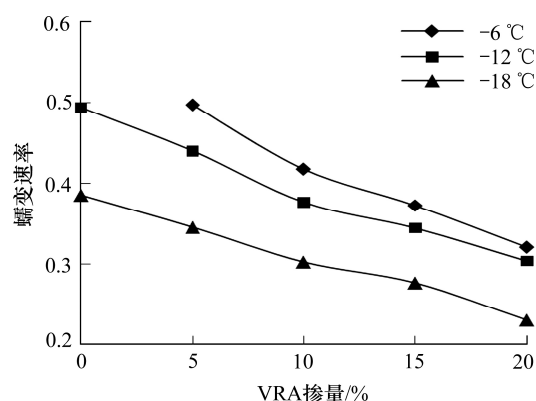


图 3 弯曲蠕变速率与 VRA 掺量的变化关系

Fig. 3 The relationship between bending creep rate and VRA mixing amount

从表 4 中可以看出,随着 VRA 掺量的增加,老化前、后 VRA 改性沥青的车辙因子变化规律一致,均呈显著的加速增长趋势,且 PG 高温等级也随之升高。其原因是:VRA 中的高硬质组分提高了改性沥青的黏性成分,显著改善了高温性能,增强了其在高温地区的适用能力。从图 2、3 中可以看出,3 种温度下 VRA 改性沥青的蠕变刚度均逐渐增加,而蠕变速率则逐渐降低,表明 VRA 中的硬质组分使其改性沥青变硬、变脆,提高了其抵抗荷载的能力,但应变松弛能力下降,进而降低了其低温性能,即进一步证明了 VRA 对其改性沥青的低温性能有不利影响。因此,建议 VRA 掺量不宜超过其改性沥青总质量的 15%。除延度指标外,掺量为 2%~8% 和 8%~15% 的 VRA 改性沥青可分别达到 A-50[#]和 A-30[#]石油沥青的针入度、软化点及老化性能等技术指标的要求,故可采用 VRA 配制较适合于南方湿热地区应用的低标号硬质沥青。

3 VRA 改性机理红外光谱分析

为了揭示 VRA 的改性机理,采用红外光谱试验测试分析 A-70[#]基质沥青、VRA 原材料及 VRA 掺量分别为 10% 和 20% 的 VRA 改性沥青的化学官能团,得到红外光谱图,如图 4 所示。

从图 4 中可以看出,在 2 923 和 2 853、1 598、1 459 和 1 375 及 1 030 cm^{-1} 附近的吸收峰分别对应着 $-\text{CH}_2-$ 对称与不对称伸缩振动、 $\text{C}=\text{C}$ 双键伸缩振动、 $-\text{CH}_3-$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 面内弯曲振动及 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动的结果,812 cm^{-1} 附近的吸收峰是苯环取代区。

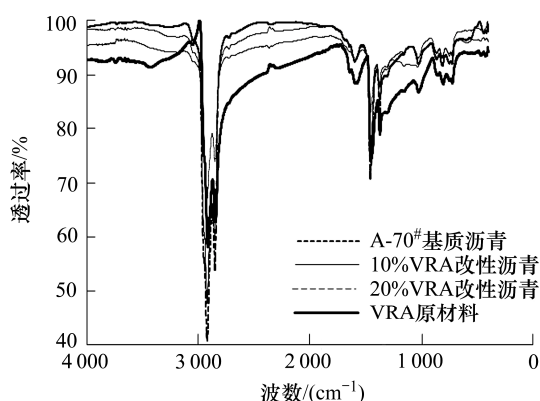


图4 基质沥青、VRA及其改性沥青红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectrums of base asphalt, VRA and its modified asphalt

同时,基质沥青与VRA原材料的红外光谱图波形一致,波峰位置也很接近。表明:VRA与基质沥青化学官能团相近,两者可以很好地混融;将VRA掺入到基质沥青后,其改性沥青的红外光谱图波形也与基质沥青及VRA的相近,即沥青的官能团未发生变化,二者混融后并未发生化学反应,只是简单的物理混融过程。

4 结论

1) VRA质地轻软,呈黑色粉末状;其沥青含量和硬质组分的含量分别高达96.9%和83.2%,具有聚合度高和黏性强等特性,较适宜于湿法掺拌改性工艺;其矿物质粒度与矿粉接近,主要化学成分为 SiO_2 、 CaSO_4 和 CaS ,并含有少量的 CaCO_3 ,因此可增强沥青混合料的抗水损性能。

2) 随着VRA掺量的增加,其改性沥青的针入度指数、当量软化点、当量脆点、软化点、黏度、针入度比、车辙因子及蠕变劲度等均得到了明显提高,而针入度、延度和蠕变速率等均呈显著降低的变化趋势。表明:VRA可有效改善其改性沥青的高温性能、抗老化性能和温度敏感性,但对延展性和低温性能不利。因此,VRA掺量宜控制在其改性沥青总质量的15%以内,并较适合于南方湿热地区配制低标号硬质沥青。

3) VRA及其改性沥青与基质沥青的官能团一致,有着相似的性质,二者可以很好地混融,证实了VRA对基质沥青的改性只是简单的物理混融,而未发生化学变化。

参考文献(References):

- [1] 交通运输部公路科学研究院.JT/T 860.5—2014,沥青混合料改性添加剂—第5部分:天然沥青[S].北京:人民交通出版社,2014.(Research Institute of Highway Ministry of Transport. JT/T 860.5—2014, Modifier for asphalt mixture—Part 5: Natural asphalt[S]. Beijing: China Communications Press,2014.(in Chinese))
- [2] 查旭东,童意,聂臣.布敦岩沥青复合改性 SMA-13 混合料设计及性能[J].交通科学与工程,2016,32(2):1-6.(ZHA Xu-dong,TONG Yi,NIE Chen.Mixture design and pavement performance for BRA compound modified asphalt mixture[J].Journal of Transport Science and Engineering,2016,32(2):1-6.(in Chinese))
- [3] 查旭东,李洲,王宏祥,等.阿尔巴尼亚岩沥青改性混合料设计及性能试验[J].交通科学与工程,2019,35(1):1-7.(ZHA Xu-dong,LI Zhou,WANG Hong-xiang,et al. Experiments of the design and the performance for the modified mixture with Albania rock asphalt[J].Journal of Transport Science and Engineering,2019,35(1):1-7.(in Chinese))
- [4] 赵群,于江,程龙,等.短期老化对岩沥青改性沥青流变性能的影响[J].公路工程,2018,43(4):120-126.(ZHAO Qun,YU Jiang,CHENG Long,et al.Effect of short-term aging on rheological properties of rock asphalt modified asphalt [J]. Highway Engineering, 2018, 43(4): 120-126. (in Chinese))
- [5] Kok B V,Yilmaz M,Guler M.Evaluation of high temperature performance of SBS plus gilsonite modified binder[J].Fuel,2011,90(10):3093-3099.
- [6] 陆兆峰,何兆益,黄刚.天然岩沥青改性沥青性能及改性机理研究[J].武汉理工大学学报:交通科学与工程版,2011,35(6):1161-1164.(LU Zhao-feng,HE Zhao-yi,HUANG Gang.Study on performance and modification of modified asphalt by native rock-asphalt[J].Journal of Wuhan University of Technology: Transportation Science & Engineering,2011,35(6):1161-1164.(in Chinese))
- [7] 查旭东,胡锦湘,刘安辉,等.布敦岩沥青材料性质试验分析[J].长沙理工大学学报:自然科学版,2017,14(4):10-17.(ZHA Xu-dong,HU Jin-xiang,LIU An-hui,et al. Experimental analysis on material properties for Buton rock asphalt[J].Journal of Changsha University of

- Science and Technology: Natural Science, 2017, 14(4): 10–17.(in Chinese))
- [8] Babagoli R, Hasaninia M, Mohammad N N. Laboratory evaluation of the effect of gilsonite on the performance of stone matrix asphalt mixtures[J]. Road Materials and Pavement Design, 2015, 16(4): 889–906.
- [9] Ren S, Liang M, Fan W, et al. Investigating the effects of SBR on the properties of gilsonite modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2018, 190: 1103–1116.
- [10] 文龙, 王晓江, 柳浩, 等. 布敦岩天然沥青的材料特性与改性机理分析[J]. 公路, 2011, 56(6): 142–145. (WEN Long, WANG Xiao-jiang, LIU Hao, et al. Material properties and modification mechanism of Budun rock natural asphalt [J]. Highway, 2011, 56(6): 142–145. (in Chinese))
- [11] 王刚, 刘黎萍, 孙立军. 国产天然岩沥青及其混合料相关性能试验研究[J]. 公路工程, 2011, 36(4): 72–75. (WANG Gang, LIU Li-ping, SUN Li-jun. Research on performance of modified asphalt with domestic natural rock asphalt and the mixture[J]. Highway Engineering, 2011, 36(4): 72–75. (in Chinese))
- [12] 陆学元, 凌东强, 胡应德. 布敦沥青岩特性与技术标准研究[J]. 重庆交通大学学报: 自然科学版, 2018, 37(8): 34–44. (LU Xue-yuan, LING Dong-qiang, HU Ying-de. Characteristics and technology standard of Buton-asphalt-rock[J]. Journal of Chongqing Jiaotong University: Natural Science, 2018, 37(8): 34–44. (in Chinese))
- [13] 查旭东, 白璐, 王玮. BRA 改性沥青混合料路用性能研究[J]. 交通科学与工程, 2009, 25(1): 10–13. (ZHA Xu-dong, BAI Lu, WANG Wei. Study of pavement performance for BRA modified asphalt mixture[J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2009, 25(1): 10–13. (in Chinese))
- [14] Yilmaz M, Çeloğlu M E. Effects of SBS and different natural asphalts on the properties of bituminous binders and mixtures[J]. Construction and Building Materials, 2013, 44: 533–540.
- [15] Akbari N A, Naderi K, Nakhaei M, et al. High-temperature performance of gilsonite-modified asphalt binder and asphalt concrete[J]. Petroleum Science and Technology, 2016, 34(21): 1783–1789.
- [16] 查旭东, 马健翔, 邓杰元. 委内瑞拉岩沥青改性沥青混合料配合比设计及性能研究[J]. 长沙理工大学学报: 自然科学版, 2018, 15(4): 1–8, 51. (ZHA Xu-dong, MA Jian-xiang, DENG Jie-yuan. Research on mix design and pavement performance for modified asphalt mixture of venezuela rock asphalt (VRA)[J]. Journal of Changsha University of Science and Technology: Natural Science, 2018, 15(4): 1–8, 51. (in Chinese))