

憎水蓄盐型抗凝点沥青路面外加剂的制备

赵 苏,杨笑影,马广一,计 颖

(沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘 要 为了提高蓄盐抗凝点沥青路面外加剂中盐分的缓释性能,解决国内同类产品普遍存在的缺乏长效性等问题。**方法** 选用火山岩、硅藻土、沸石、粉煤灰、改性火山岩5种多孔物质为载体,通过电导率的测定,载体BET比表面积的测定,确定最适宜的盐化物载体;用表面活性剂对盐化物进行包裹处理,经渗水性实验及扫描电镜测试分析评价包覆效果;对盐化物载体与表面活性剂配比、改性温度等制备条件进行了选择。**结果** 确定改性火山岩粉体作为载体,span-80和span-60作为包覆盐化物的表面活性剂,表面活性剂与载体盐化物的配比为1:5时缓释效果最好,80℃为表面活性剂改性的适宜温度。**结论** 掺加自制外加剂的沥青混合料与国外产品MFL的沥青混合料相比抗凝点效果更长久。

关键词 憎水;蓄盐;抗凝点;沥青路面外加剂

中图分类号 TU997;U216.41⁺2

文献标志码 A

Study on the Preparation of Hydrophobic and Salt Accumulating Anticoagulant Point Additive for Asphalt Pavement

ZHAO Su, YANG Xiaoying, MA Guangyi, JI Ying

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: In order to improve the slow-release performance of salt in the additive for the salt storage type anticoagulant which is used for asphalt pavement, and to solve the common problems of the lack of long-term effects in domestic similar products. Choosing five kinds of substances with micro-pore such as volcanic rock, diatomite, zeolite, fly ash, and modified volcanic rock, through the determination of electrical conductivity, the measurement of the specific surface area of the carrier BET, to confirm the optimum salted carrier; the salting agent was coated with a surfactant, and the effect of coating processing was evaluated by the water permeability test and the scanning electron microscope test; selecting the best preparation conditions which included the ratio of the salted carrier to the surfactant, modification temperature, and the like. Determining modified volcanic rock powders as carriers, Span-80 and Span-60 as the surface active agent which coats carrier. What's more, the sustained release effect of the ratio of surfactant and carrier salt is

收稿日期:2017-06-16

基金项目:国家自然科学基金项目(U1261120);2016国家级大创项目(201610153035)

作者简介:赵苏(1965—),女,教授,博士,主要从事材料物理与化学方面研究。

1:5, and 80 °C is best temperature for surfactant modification. Asphalt mixes with self-made admixtures have a longer anticoagulant effect than the MFL bituminous mixture of foreign products.
Key words: hydrophobic; salt storage; anticoagulant point; asphalt pavement admixture

蓄盐型抗凝点沥青路面外加剂是一种能够主动将道路表面的积雪融化的外加剂^[1], 将其添加到沥青混合料中, 在车辆荷载下, 外加剂中的盐分从混合料的毛细空隙中释放出来, 降低冰的凝固点. 与传统融雪剂相比, 蓄盐型抗凝点沥青路面外加剂可以降低冬季路面的养护成本, 减小对环境的破坏力. 抗凝点路面起源于20世纪60年代的欧洲, 目前已在全世界300多个城市的道路上进行应用^[2]. 最先研制成功的是瑞士, 他们在沥青路面工程中掺入一种氯化钙化学复合物, 即V-260, 代替混合料中相应粒径的集料, 拌合碾压所成的沥青混合料具有较好的高低温性能, 但水稳定性较普通混合料稍差^[3]. 20世纪70年代末期, 日本引入V-260外加剂, 经过不断地改进后最终研制出现行使用的Mafilon(简称MFL), 将其均匀地铺筑在沥青混凝土中, MFL中的融雪成分不断从沥青路面释放出来, 通过对实体工程的跟踪调查, 发现添加MFL的蓄盐路面有5~6年的除冰雪有效期^[4].

基于国外的最新研究进展, 国内一些学者也开始对盐化物自融雪沥青路面进行研究^[5-9]. 长安大学的张丽娟^[10]研究掺入外加剂Mafilon的自融雪沥青路面的路用性能及施工性能. 重庆大学的崔龙锡^[11]研究掺入外加剂V-260的自融雪沥青路面, 得出掺加盐化物沥青混合料无需特殊的配合比设计这一结论, 抗凝冰剂用外掺法可方便地掺加到各种类型沥青混合料中. 目前国内市场此类产品多为国外技术^[12-14], 国内产品存在品种少、抗凝冰效果不具备长效性等问题, 基于此, 笔者采用表面活性剂对盐化物载体进行包覆, 同时对载体类型、表面活性剂种类、盐化物载体与表面活性剂配比、改性温度等制

备条件进行选择, 研究制备的缓释蓄盐抗凝点沥青路面外加剂与国外产品MFL相比长效性更好.

1 实验及测试方法

1.1 主要原材料

NaCl、火山岩、硅藻土、沸石、粉煤灰、span-60、span-80、OP-10、tween-80、tween-20、十二烷基苯磺酸钠、沥青、MFL等.

1.2 主要仪器

3H-2000型BET比表面积测试仪、S-4800型扫描电子显微镜、TJ270-30A型红外光谱仪、磁力搅拌器85-2C、DDS-11A数显电导率仪等.

1.3 蓄盐型抗凝点沥青路面外加剂的制备方法

(1) 改性火山岩

将火山岩研磨, 在800~900 °C下煅烧, 制得比表面积 $\geq 350 \text{ m}^2/\text{kg}$ 的改性火山岩粉体.

(2) 制备盐化物载体

按配比将改性火山岩、火山岩、硅藻土、沸石、粉煤灰分别加入饱和盐水中, 在20~30 °C, 搅拌4~5 h, 然后在105~140 °C下, 烘干至恒重, 制得盐化物载体.

(3) 配制表面活性剂溶液

按有机溶剂与表面活性剂质量比(1~10):1混合, 加热至60~70 °C, 搅拌25~30 min, 制得表面活性剂溶液.

(4) 制备抗凝点沥青路面外加剂

按照配比, 向盐化物载体中加入表面活性剂溶液, 搅拌4~5 h, 在105~140 °C烘干至恒重, 即可得到抗凝点沥青路面外加剂.

1.4 测试方法

电导率测定. 使用DDS-11A数显电导

率仪测定样品的电导率,表征氯盐离子浓度的变化,以此评价样品的吸附性能和缓释性能^[5-7]。

BET 比表面积测试. 使用 3H-2000 型 BET 比表面积测试仪测试载体的比表面积、累积脱附面积和累积脱附直径。

渗水性试验. ①塑料杯底部进行扎孔处理,渗水性试验所选用的塑料杯应为透明,以便试验时进行观察、记录;②加入 10 g 样品进行震动,使样品在透明塑料杯的底部震实整平;③沿着塑料杯杯壁加入 50 mL 蒸馏水,观察其渗透情况,记录其渗透时间和流尽时间。

2 结果与分析

2.1 载体的选择

蓄盐型抗凝点沥青路面外加剂的缓释性能受到多孔载体的影响,不同种类的载体具有不同的吸附能力. 为提高抗凝点沥青路面的除冰雪抑冰的作用,延长抗凝点沥青路面的有效除冰雪使用寿命,笔者选用多孔隙结构、比表面积大的材料作为载体. 分别选用火山岩、硅藻土、粉煤灰、沸石、改性火山岩 5 种粉体材料制备盐化物载体,不同载体参数见表 1 所示。

| 表 1 不同载体参数 | | | |
|---|---|---|--|
| Table 1 Specific surface area of different carriers | | | |
| 载体 | 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 累积脱附面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 累积脱附直径/ ($4\text{V} \cdot \text{A}^{-1}$) |
| 火山岩 | 298.8 | 39.81 | 54.57 |
| 硅藻土 | 136.7 | 23.62 | 83.32 |
| 粉煤灰 | 3.32 | 4.01 | 41.55 |
| 沸石 | 402.4 | 88.68 | 98.70 |
| 改性火山岩 | 360.9 | 67.2 | 72.38 |

称取 36 g 氯化钠配制成饱和溶液,分别向饱和溶液中加入 20 g 多孔载体,搅拌 4 h,浸泡 24 h 后将液体滤去,在 105 ~ 140 ℃ 的温度下进行烘干至恒重,即搅拌→浸泡→抽滤→烘干,循环 3 次,再将其研磨,即得到盐

化物载体. A、B、C、D、E 分别对应以上 5 种盐化物载体. 分别称取相同质量不同种类的盐化物载体,加入一定体积的蒸馏水,用电导率仪测试其在 3 h 之内的电导率 k ,结果见图 1 所示。

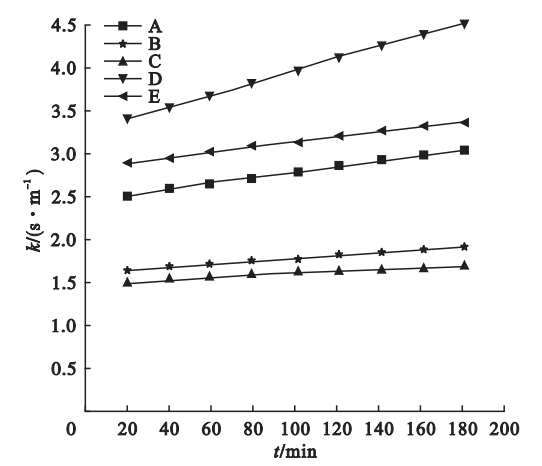


图 1 不同盐化物载体电导率变化曲线
Fig. 1 Conductivity curves of different kinds of salt carriers

表 1 数据显示,5 种载体的比表面积由小到大顺序是粉煤灰、硅藻土、火山岩、改性火山岩、沸石;累积脱附面积从小到大的顺序是粉煤灰、硅藻土、火山岩、改性火山岩、沸石;累积脱附直径由大到小的排序是沸石、硅藻土、改性火山岩、火山岩、粉煤灰. 由图 1 可知,5 种盐化物载体的电导率均随时间变化而增加,电导率从大到小的排列顺序是沸石、改性火山岩、火山岩、硅藻土、粉煤灰,说明五种载体对氯盐的吸附能力逐渐降低. 沸石盐化物载体的电导率随时间变化较快,其余样品电导率随时间变化较缓慢。

比较图 1 和表 1 可以看出,不同载体对氯盐的吸附能力由小到大顺序与其比表面积及累积脱附面积大小顺序一致,说明载体的比表面积越大,对盐的吸附能力就越强,吸附量也越大,则盐化物载体溶于水后溶液的电导率值亦越大. 但累积脱附直径大小顺序与载体对氯盐的吸附量顺序不完全一致,这可能与多孔材料的结构有关. 沸石对氯盐有较

强的吸附能力,是比较理想的载体,但是随着浸泡时间的增长,其盐化物载体溶液的电导率值也逐渐增大,对缓释性能有影响. 改性火山岩是将火山岩在 800 ~ 900 ℃ 下煅烧后得到的产物,表 1 数据表明,改性后火山岩的累积脱附直径显著增大,从而使火山岩的表面积也显著增大. 因此,改性后的火山岩的电导率较高,对氯盐的吸附能力增强. 从应用方面考虑,沸石的价格要远高于火山岩的价格,所以笔者选择改性火山岩作为氯化钠的多孔载体.

2.2 表面活性剂的选择

在孔隙的渗透压力、毛细管压力以及车辆荷载三种方式作用下,吸附在改性火山岩孔隙中的氯化钠从火山岩的多孔结构中缓慢释放出来,使凝点下降以满足融冰雪抑制结冰的需求. 但是当遇到水后,其内部的盐分就会很快释放,使用寿命大大缩短,为使其有效除冰雪年限延长,让氯盐缓慢释放,笔者对制得的改性火山岩盐化物载体进行表面改性,即包覆一层表面活性剂.

选用非离子型表面活性剂 span - 60、span - 80、OP - 10,阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠,按质量比 5:1 复配的 span - 80 与十二烷基苯磺酸钠,按质量比 5:1 复配的 OP - 10 与十二烷基苯磺酸钠. 将乙醇分别与上述表面活性剂以体积比 5:1 混合,搅拌 1 h,使表面活性剂得到充分溶解,将样品 E 与不同种类的表面活性剂溶液以质量比 5:1 混合,在 80 ℃ 条件下搅拌 6 h,在 135 ℃ 的温度下烘干至恒重,分别得到样品 F、G、H、M、N 和 X.

分别称取相同质量的样品放入一定体积的蒸馏水中,使用电导率仪测试其在 3 h 之内的电导率,试验结果见图 2. 由图 2 可知,包裹 OP - 10 的 H 样品和未包裹表面活性剂的 E 样品氯盐释放速率相近,并无太大差异. 包裹十二烷基苯磺酸钠的 M 样品和质量比 5:1 的 OP - 10 与十二烷基苯磺酸钠复配

型表面活性剂的 X 样品有一定的缓释效果. 包裹质量比 5:1 的 span - 80 与十二烷基苯磺酸钠复配型表面活性剂的样品 N 有较明显的缓释效果,包裹 span - 60 和 span - 80 的 F、G 样品氯离子释放速率较未包裹表面活性剂的 E 样品明显降低,缓释效果明显.

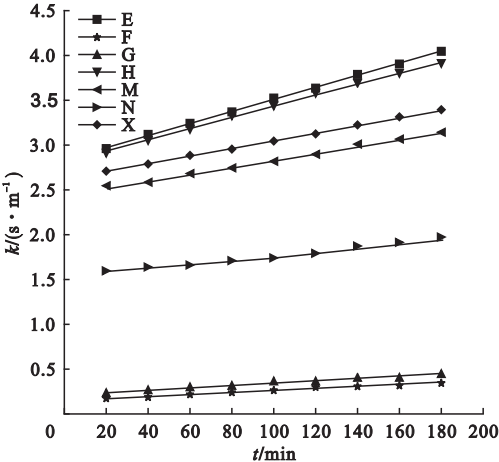


图 2 包裹表面活性剂样品的电导率变化曲线
Fig. 2 Conductivity curves of coated surfactant samples

表面活性剂 OP - 10 分子中具有较长的非极性基团,疏水能力较强,所以笔者选用 OP - 10 做憎水处理剂之一. 将 OP - 10 溶入适量乙醇,配制表面活性剂缓释溶液. 由于乙醇分子中 - OH 的作用,OP - 10 的分子空间结构发生了变化,形成了曲折结构^[15],使 OP - 10 分子的疏水基被亲水基包在里面,从而导致表面活性剂 OP - 10 的憎水能力减弱,缓释作用不明显.

十二烷基苯磺酸钠为直链烷基苯磺酸钠^[16]. 可能因为烷基取代基的碳原子数不够,疏水性较差,将其包覆在盐化物载体表面不能起到憎水作用,因此不能改善盐化物载体的缓释性能.

span - 80 常被用作油包水型非离子表面活性剂^[17]. span - 80 分子中的氢键和羟基具有很强的化学活性,两个憎水剂分子之间的氢键和羟基会发生脱水缩合反应,产生网状结构,因而使 span - 80 分子的憎水性增

强. span - 60 与 span - 80 的性质相似,也常被用作油包水型表面活性剂,所以包裹 span - 60 和 span - 80 的 F、G 样品缓释效果明显.

2.3 改性盐化物载体的憎水性能

按照前面试验方法,对氯化钠、样品 E 与样品 F 进行渗水性试验,结果见表 2.

表 2 渗水性试验结果

| Table 2 Test results of water permeability | | | |
|--|---------|---------|----|
| 种类 | 渗透时间/s | 流尽时间/s | pH |
| NaCl | 3 | 52 | 7 |
| 样品 E | 37 | 259 200 | 7 |
| 样品 F | 345 600 | — | 7 |

由图 2 可知,未经表面活性剂包裹的样品 E 的电导率远大于用表面活性剂包裹的样品 F 的电导率,且电导率变化速率相对较快,可见经表面活性剂 span - 60 包裹后的 F 样品释放速度较慢. 结合表 2 渗水性试验结果,NaCl 遇到水后,水瞬间从样品中渗透,水流尽只需极少时间;样品 E 的渗透时间较短,样品 F 的渗透时间和流尽时间均较长. 由于样品 E 中改性火山岩粉体对 NaCl 的吸附作用而明显降低了其渗水性,在一定程度上提高了抗凝冰剂的缓释性能. 样品 F 是在样品 E 上均匀地裹附一层憎水剂 (span - 60),因此样品 F,水分渗透时间和水分流尽时间均较长,说明表面憎水化处理使粉体的耐水性有了极大的提高,使盐化物载体中的融雪物质缓慢释放,从而提高其缓释性能和使用长效性.

用扫描电子显微镜观察表面活性剂在盐化物表面的包裹效果,结果见图 3 所示. 从图 3 可以看出,在改性火山岩盐化物载体表面明显包裹一层膜,说明 span - 60 已对盐化物载体进行包裹,因此样品 F 具有较强的憎水性,使盐化物载体中的盐分缓慢释放,从而使其具有长效性.

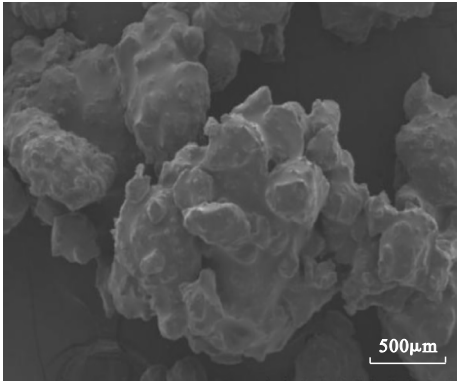


图 3 span - 60 包裹的改性火山岩盐化物载体

Fig. 3 Modified volcanic rock salt carrier coated with span - 60

2.4 盐化物载体与表面活性剂的配比

将乙醇与 span - 60 以体积比 5:1 混合,搅拌 1 h,使表面活性剂得到充分溶解,分别以质量比 1:1、5:1、10:1 将样品 E 与表面活性剂溶液混合,在 80 ℃ 条件下搅拌 6 h 使其充分混合,在 135 ℃ 的温度下烘干至恒重. 分别称取相同质量烘干后的样品,加入一定体积的蒸馏水中,使用电导率仪测试其在 3 h 之内电导率,结果见图 4.

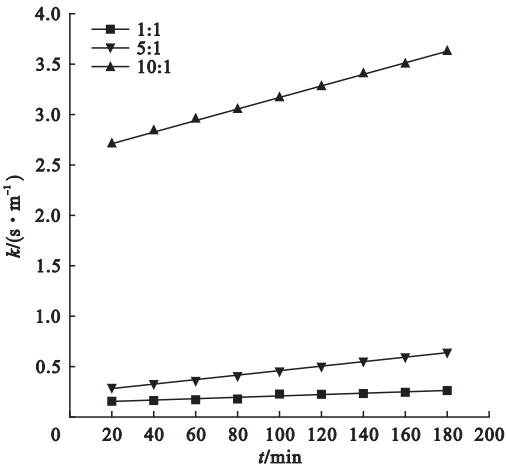


图 4 span - 60 与载体比对电导率的影响

Fig. 4 Effect of ratio of carrier span - 60 and carrier on conductivity

由图 4 可知,表面活性剂与改性火山岩盐化物载体配比为 1:1 时,电导率偏小,电导率变化较缓慢,即氯盐释放较缓慢,因为表面活性剂用量相对较多,将盐化物载体包裹过

于密实,氯盐不易释放.表面活性剂与改性火山岩盐化物载体配比为 1:10 时,电导率偏大,电导率变化较快,即氯盐释放比较迅速,因为表面活性剂用量相对较少,未能将盐化物载体完全包覆,氯盐易释放,该种配比外加剂用于沥青混凝土中能够起到自融雪的作用,但长效性欠佳,所以表面活性剂与盐化物载体配比确定为 1:5.

2.5 改性温度的选择

在 60 ℃、70 ℃、80 ℃、90 ℃下,对改性火山岩盐化物载体进行表面改性,span-60 与盐化物载体配比为 1:5,得到改性温度与电导率变化曲线如图 5 所示.

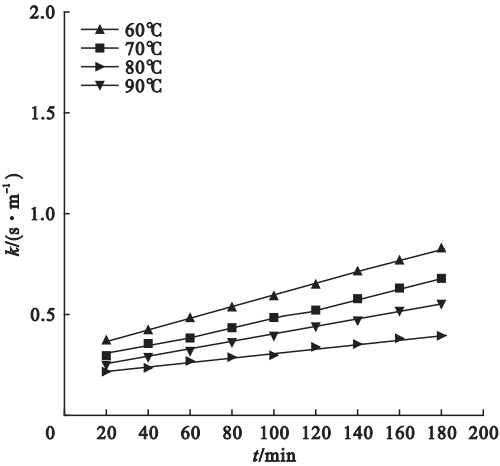


图 5 改性温度与样品电导率变化曲线

Fig. 5 Curves of modified temperature and sample conductivity

由图 5 可看出,改性温度越高,电导率变化速率变小,即缓释性能提高,由于 span-60 表面活性剂分子结构中存在一个或多个羟基,能与水分子间形成氢键,随着温度的升高,氢键被破坏,使得表面活性剂在水中的溶解度下降^[18],亲水性降低,因此吸附于固体表面的趋势也就增大,有利于改性效果的提高.但是吸附一般都是放热过程,温度如果过高,升温对吸附造成的不利影响将大于氢键破坏产生的有利影响,从而导致改性效果下降,疏水性能下降,缓释性能降低.所以表面活性剂改性温度确定为 80 ℃.

2.6 抗凝点沥青路面外加剂长效性测试

在路面行车荷载的不断作用和动水的冲刷下,抗凝点沥青路面外加剂的有效融雪成分会缓慢释放,其融雪抑冰能力会逐渐减弱,直至失去主动抗凝冰能力.为探讨抗凝点沥青路面外加剂的长效性,对普通沥青混合料、掺加国外产品 MFL、掺加自制外加剂的沥青混合料进行动水冲刷试验,对冲刷完以上三种沥青混合料的流水进行电导率的测定,结果如图 6 所示.

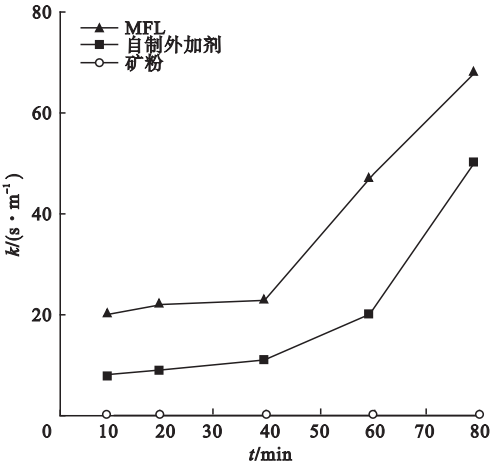


图 6 冲刷时间对电导率的影响

Fig. 6 Influence of erosion time on electrical conductivity

由图 6 得知,随着动水冲刷次数增加,即冲刷时间的增长,流水中的电导率值增大,说明从外加剂中会不断释放出一定量的有效融雪成分,使得水中离子浓度增加,而 MFL 中有效融雪成分释放速率高于自制外加剂的释放速率,说明掺加自制外加剂的沥青混合料与掺加 MFL 的沥青混合料相比,氯盐的缓释效果更好些,即具有更好的抗凝点长效性.而普通沥青混合料的电导率基本为零,不具有抗凝冰性.日本通过对实际路面跟踪调查发现,MFL 的抗凝点效果能持续 6 年^[4],由此可推测,掺加自制外加剂的沥青路面的抗凝点效果将持续 6a 以上.

3 结 论

(1)载体的类型影响抗凝冰剂的吸附性

能,改性火山岩粉体对氯盐的吸附性能较好,实验确定改性火山岩粉体作为载体。

(2)表面活性剂的种类影响抗凝冰剂的缓释性能,研究确定 span-80 和 span-60 作为包覆载体的表面活性剂,经其包覆改性的盐化物载体耐水性有了极大的提高,从而提高其缓释性能和使用的长效性。

(3)表面活性剂与盐化物载体配比影响抗凝冰剂的缓释性能,当表面活性剂与载体盐化物的配比为 1:5 时缓释效果较好。

(4)改性温度影响抗凝冰剂的缓释性能,确定 80 ℃ 为表面活性剂改性温度。

参考文献

- [1] 张洪伟,韩森,张丽娟,等.盐化物沥青混凝土抑制结冰与融雪试验[J].长安大学学报(自然科学版),2011,31(2):17-20.
(ZHANG Hongwei, HAN Sen, ZHANG Lijuan, et al. Tests of salinized asphalt concrete restraining ice formation and snow melting [J]. Journal of Chang'an university (natural science), 2011, 31(2): 17-20.)
- [2] HASSAN Y, HALIMA A O, RAZAQPUR A G, et al. Effects of runway deicers on pavement materials and mixes; comparison with road salt [J]. Journal of transportation engineering, 2012, 7(8): 385-385.
- [3] HARA S, MIURA M, UCHIUMI Y. Suppression of deicing salt corrosion of weathering steel bridges by washing [J]. Corrosion science, 2013, 47: 2419-2430.
- [4] LIU Z, XING M, CHEN S. Influence of the chloride-based anti-freeze filler on the properties of asphalt mixtures [J]. Construction and building materials, 2014, 51: 133-140.
- [5] 周纯秀.冰雪地区橡胶颗粒沥青混合料应用技术的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
(ZHOU Chunxiu. Study of application technology of rubber asphalt mixtures in alpine region [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.)
- [6] 凡涛涛.盐化物抗冰冻沥青混合料路用性能应用研究[D].杭州:浙江理工大学,2015.
(FAN Taotao. Study on properties application technology of salinized antifreezing asphalt mixtures [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2015.)
- [7] 孙玉齐.盐化物自融雪沥青路面性能研究[D].西安:长安大学,2011.
(SUN Yuqi. Study on properties application technology of self melting snow salinized asphalt on road surface [D]. Xi'an: Chang'an University, 2011.)
- [8] 吴淑娟.盐化物沥青混合料融冰雪性能及适应性气候分区研究[D].西安:长安大学,2014.
(WU Shujuan. Study of the salinized asphalt mixtures on snow melting property and adaptation in different climates [D]. Xi'an: Chang'an University, 2014.)
- [9] 王鹏.抗凝冰沥青复合材料的研究[D].南昌:南昌航空大学,2015.
(WANG Peng. Study of the anti-icing asphalt composites [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2015.)
- [10] 张丽娟.盐化物融雪沥青混合料研究[D].西安:长安大学,2010.
(ZHANG Lijuan. Study of salt antifreezing asphalt mixtures [D]. Xi'an: Chang'an University, 2010.)
- [11] 崔龙锡.蓄盐类沥青混合料研究[D].重庆:重庆交通大学,2010.
(CUI Longxi. Study on asphalt mixture include salt [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2010.)
- [12] ESTEVEZ M. Use of coupling agents to stabilize asphalt-rubber-gravel composite to improve its mechanical properties [J]. Journal of cleaner production, 2009, 17: 1359-1362.
- [13] TANG L, GULIKERS J. On the mathematics of time-dependent apparent chloride diffusion coefficient in concrete [J]. Cement & concrete research, 2007, 37(4): 589-595.
- [14] HERIF Y, CHRISTOPHER Y, DAVID F, et al. Conductive concrete overlay for bridge deck deicing: mixing proportioning, optimizing and properties [J]. ACI materials journal, 2010, (97): 172-181.
- [15] 石东坡,郑延成,黄倩.十二烷基硫酸钠和 OP-10 复配体系定量研究[J].石油天然气学报,2010,5:124-128,405.
(SHI Dongpo, ZHENG Yancheng, HUANG Qian. Quantitative study on complex system of sodium dodecyl sulfate and nonion surfactant OP-10 [J]. Journal of petroleum and natural gas, 2010, 5: 124-128, 405.)
- [16] MOHAMMAD M, DAVID D C. Imbibition of anionic surfactant solution into oil-wet capillary tubes [J]. Transport in porous media, 2013, 99(1): 37-54.
- [17] 唐晓燕.司班 80 表面活性剂预处理改善褐煤的浮选研究[J].中国煤炭,2014,1:95-97.
(TANG Xiaoyan. Study on flotation of lignite using pretreatment by Span 80 surfactant [J]. China coal, 2014, 1: 95-97.)
- [18] THUN E L. Regional increase of mean chloride concentration in water due to the application of deicing salt [J]. Science of the total environment, 2010, 325: 27-39.