

PERFORMANCE EVALUATION OF SULPHUR MODIFIED ASPHALT MIXTURE AND ITS PRIMARY APPLICATION TECHNOLOGY



新型硫磺改性沥青混合料 性能评价与应用关键技术

主编 徐世法 贾璐



人民交通出版社股份有限公司
China Communications Press Co., Ltd.

Performance Evaluation of Sulphur Modified Asphalt
Mixture and Its Primary Application Technology

新型硫磺改性沥青混合料 性能评价与应用关键技术

徐世法 贾 璐 主编



人民交通出版社股份有限公司
China Communications Press Co., Ltd.

内 容 提 要

本书介绍了硫磺改性沥青的发展历程,分析了硫磺对沥青的替代、改性和降黏减阻作用的机理,提出了硫磺改性沥青混合料材料配和比设计方法、路用性能评价方法与性能改善措施,建立了硫磺改性沥青路面结构设计方法,开发了硫磺沥青混合料再生技术,编制了硫磺改性沥青路面施工指南,评估了硫磺改性沥青路面环境影响,列举了硫磺改性沥青路面典型工程实例。

读者对象:本书适合从事公路工程设计、施工和监理的技术人员、工程管理人员以及大学及专科学校相关专业的教师和学生等学习和参考。

图书在版编目(CIP)数据

新型硫磺改性沥青混合料性能评价与应用关键技术/
徐世法,贾璐主编. —北京:人民交通出版社股份有限公司,2015. 6

ISBN 978-7-114-12302-3

I. ①新… II. ①徐… ②贾… III. ①沥青拌和料—性能—评价②沥青拌和料—应用 IV. ①U414. 7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 127381 号

书 名: 新型硫磺改性沥青混合料性能评价与应用关键技术

著 作 者: 徐世法 贾 璐

责任编辑: 郑蕉林 李 瑞

出版发行: 人民交通出版社股份有限公司

地 址: (100011)北京市朝阳区安定门外外馆斜街 3 号

网 址: <http://www.ccpress.com.cn>

销售电话: (010)59757973

总 经 销: 人民交通出版社股份有限公司发行部

经 销: 各地新华书店

印 刷: 北京市密东印刷有限公司

开 本: 720×960 1/16

印 张: 14.75

字 数: 255 千

版 次: 2015 年 9 月 第 1 版

印 次: 2015 年 9 月 第 1 次印刷

书 号: ISBN 978-7-114-12302-3

定 价: 40.00 元

(有印刷、装订质量问题的图书由本公司负责调换)

序

硫磺是我国四大发明中火药的制作原料之一,其来源广泛,用途多样。随着石油和天然气工业的迅猛发展,硫磺产量越来越高,过量的硫磺堆积给环保带来的压力越来越大。如何有效地消耗硫磺已迫在眉睫。

将硫磺成规模应用于道路工程中,在替代沥青的同时,对沥青混合料进行改性,则是近几年发展起来的新的应用方向。这不仅为硫磺的处理找到了新的出路,也为日益紧缺的道路沥青材料提供了替代品。

对硫磺应用于道路工程,人们难免会有种种疑问,甚至会本能地拒绝,这是不难理解的。因为,作为火药主要原料的硫磺,很容易使人们将其与易燃性和刺激性联系在一起。

毋庸置疑,任何材料都有其优势与不足,不当的处理和使用会引发种种问题。因而,如何在道路工程中扬长避短地使用硫磺,正是道路科技工作者面临的挑战。

结合多年来的科研成果和硫磺改性沥青实际应用经验,在本书中介绍了硫磺改性沥青的发展历程,分析了硫磺对沥青的替代、改性和降黏减阻作用的机理,提出了硫磺改性沥青混合料配和比设计方法、路用性能评价方法与性能改善措施,建立了硫磺改性沥青路面结构设计方法,开发了硫磺沥青混合料再生技术,编制了硫磺改性沥青路面施工指南,评估了硫磺改性沥青路面环境影响,列举了硫磺改性沥青路面典型工程实例。

希望本书能够有助于读者对硫磺应用于道路工程有较全面的了解,也希望引起更多人对于这一新材料与技术的关注。也许,继沥青和水泥之后,硫磺会成为一种被广泛使用的路面结合材料。

本书第一章由贾璐、徐世法、李蓬、艾贺申编写;第2章由贾璐、索智、陶向华、王春明、吴禹编写;第3章由徐世法、许鹰、赵培松、樊祥磊、刘军编写;第4章由侯睿、金珊珊、乔捷、李根、郭林编写;第5章由贾璐、许鹰、李建民、李蓬编写;第6章由徐世法、贾璐、周和庆、李振、乐兴堃、侯睿编写。

本书的出版得到了北京市交通基础设施工程技术中心及北京建筑大学出版基金的资助。

感谢所有对硫磺改性沥青混合料技术研发和应用给予过支持的人!没有大家的贡献,我们无法对该技术有如此程度的了解,尽管在许多方面还只是一知半解。

徐世法 贾璐

2014年10月10日

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 研究硫磺改性沥青技术的意义	1
1.2 国内外硫磺改性沥青技术现状	2
第 2 章 硫磺改性沥青及混合料性能	6
2.1 硫磺在沥青中的存在状态	6
2.2 硫磺改性沥青的性能	10
2.3 硫磺改性沥青混合料温拌特性	14
2.4 硫磺改性沥青混合料性能评价	22
2.5 硫磺改性沥青混合料性能改进和提升的措施	61
第 3 章 硫磺改性沥青路面结构分析	107
3.1 硫磺改性沥青混合料的力学参数	107
3.2 硫磺改性沥青混合料对力学响应(有限元法)的影响分析	114
3.3 硫磺改性沥青混合料对路面结构温度应力的影响分析	125
3.4 硫磺改性沥青混合料对路面结构温度荷载耦合应力的影响	138
3.5 硫磺改性沥青混合料对路面力学响应(多层弹性分析法)的影响	144
3.6 美国 MEPDG 方法的结构分析和设计	149
3.7 硫磺改性沥青路面结构的全寿命周期费用及碳排放影响分析	154
第 4 章 硫磺沥青混合料再生技术	161
4.1 Thiopave 混合料老化方法试验研究	161
4.2 乳化沥青冷再生 Thiopave 混合料配合比设计	166
4.3 乳化沥青冷再生 Thiopave 混合料性能研究	173
4.4 硫磺沥青改性剂在温再生中的应用	182
第 5 章 硫磺改性沥青混合料施工技术	190
5.1 施工工艺	190
5.2 质量检测和控制在	193
5.3 硫磺改性沥青的环境影响	197
第 6 章 硫磺改性沥青混合料典型项目	199
6.1 牡丹江低温项目	199

6.2	个屯路提质改造项目	201
6.3	南京 S328 省道车辙解决方案	202
6.4	云南昆禄公路厂拌温再生项目	204
6.5	湖南特种沥青项目	206
附录 A	硫磺改性沥青混合料沥青含量和硫磺含量测试方法	216
A.1	黏结料(沥青和硫磺)用量检测方法(离心分析法)	216
A.2	黏结料中沥青和硫磺改性剂添加比例检测方法(燃烧炉法)	217
参考文献		220

第 1 章 绪 论

1.1 研究硫磺改性沥青技术的意义

改革开放以来的 30 年,是中国公路建设发展速度最快、规模最大、最具活力的时期。自 1988 年沈沪嘉高速公路建成通车以来,中国的公路事业进入了以建设高速公路、一级公路等高等级公路为主的新时代。截至 2012 年底,全国公路通车总里程达到 424 万 km,高速公路通车里程达 9.6 万 km,超越了美国 9.2 万 km 的洲际高速公路,成为世界上规模最大的高速公路系统。

我国的公路建设事业虽然用了短短几十年时间走完了发达国家半个多世纪的发展历程,但是我们也应清楚地认识到,由于我国高速公路的建设起步晚、技术力量储备较少、经济基础较差以及我国的气候和交通荷载条件恶劣、车辆超载严重、优质的道路石油沥青等原材料缺乏等原因,铺筑的高速公路路面结构还存在种种问题,一些路段的建设水平并不尽如人意,甚至通车不久就发生了车辙、开裂、泛油、坑槽等早期损坏现象,不得不进行大面积维修。这不仅对交通造成了很大影响,而且在经济上也造成了很大的损失。

面对现代道路交通车流量大、轴载重、车速快的新需求,提高路面的设计、施工质量,特别是沥青面层材料的质量,使其在设计年限内满足承载能力、耐久性、舒适性、安全性的要求,保证路面能够长期保持良好的状态而不用频繁地维修,对道路交通建设可持续发展具有非常重要的意义。对此,公路科技人员在胶结材料方面做了大量的研究工作,各种类型的新型改性沥青混合料在国内外高等级公路建设中得到了越来越广泛的应用,一些新的改性方法也在不断发展。

我国石油沥青人均产量很低,仅相当于美国的 $1/60$,而且利用国产原油炼制的沥青多存在沥青质低、石蜡含量高、胶质多、芳香分少、饱和分多的特点,不能满足重载交通石油沥青的路用性能技术要求,因而需要大量进口沥青。而硫磺改性沥青混合料技术作为改性沥青混合料的一种,在提高材料质量和路用性能的同时,可以最大限度地替代沥青,提高资源利用效率。由此可见,硫磺改性沥青技术的研究和推广应用在我国具有更为重要的现实意义。

1.2 国内外硫磺改性沥青技术现状

1.2.1 硫磺的物理性能

硫磺,外观为淡黄色脆性结晶或粉末,表面不平坦或粗糙,脂肪光泽,有特殊臭味,体轻、质松脆,导热性和导电性差,易砸碎,断面呈蜂窝状,纵面可见细柱或针状晶体,近于平行排列。其分子量为 32.06,闪点为 207℃,熔点为 119℃,沸点为 444.6℃。硫磺不溶于水,微溶于乙醇、醚,易溶于二氧化硫。固体硫磺相对密度为 2.0,液体硫磺相对密度为 1.8,气态硫磺相对密度为 0.11。

硫磺在加热过程中,在特定的温度下相态将发生变化:黄色固体→黄色流动液体(112℃)→暗棕色黏稠液体(250℃)→暗棕色易流动液体(300℃)→橙黄色液体(445℃)→草黄色气体(650℃)→无色气体(900℃)。

伴随着其相态的变化,硫磺中硫分子的硫原子数目随温度的不同而有所差异,存在如下平衡:固态($3S_8$)↔液态($4S_6$)↔气态($12S_2$)。温度升高时平衡向右移动,温度降低时平衡向左移动。

1.2.2 硫磺改性沥青技术沿革

将硫磺加入沥青中这一想法由来已久,用硫磺处理沥青的工艺最初是由 Day 在 1866 年提出的。回顾近一个半世纪硫磺改性沥青的探索和实践,可以将其分为三个阶段,即单一硫磺改性沥青、复合硫磺改性沥青、特种硫磺改性沥青。

20 世纪初,人们就知道硫磺具有提高沥青质量的特性,在沥青混合料中加入硫磺,能够改善混合料的物理结构和力学性能。20 世纪 70 年代中期到 80 年代初期,当时硫磺价格低迷(约 US\$40/t),而工业沥青价格很高(US\$100~150/t),因而,用 40%~50% 的硫磺替代道路沥青,具有显著的经济效益。

硫磺也是一种传统的沥青或者沥青混合料改性剂,在 SBS 或者 SBR 聚合物改性剂出现之前,人们就尝试使用硫磺来改善和提高沥青的性能。早在 1866 年,Day 发现可以使用硫磺来处置沥青。随后 Dubbs 等也发现硫磺和沥青这两种物质在高温下发生了化学反应,并释放出大量硫化氢气体。在 20 世纪 30 年代,Benzowitz 和 Boe 详细研究了硫磺对沥青和沥青混合料性能的影响,指出含硫沥青混合料的性能要优于常规沥青混合料。随后各种硫磺改性沥青的研究层出不穷。

同时,硫磺改性沥青提高了公路的强度和稳定性,从而大大改善了公路沥青

路面的抗车辙和抗疲劳开裂性能。1974—1981 年美国 and 加拿大应用 Sulfur-Extended Asphalt(单一硫磺改性技术, 简称为 SEA)技术修筑了 100 个公路项目, 并取得了成功, 硫磺改性沥青的研制及工业道路试验路铺设在北美和中东地区达到高潮。

随着硫磺改性试验路的成功, 促进了 SEA 商业化, 硫磺的需求量激增。但由于 20 世纪 80 年代初硫磺价格急增, 而且, 直接加入单质硫磺副作用太大, 单质硫磺的熔点为 115°C , 比较低, 在高温熔融状态下容易产生硫蒸气、 SO_2 和 H_2S 等有害气体, 有刺鼻气味和烟雾产生, 在烟雾和气味问题仍然没有解决之前, SEA 的用量越来越少, 从而导致硫磺改性沥青的使用很不经济, 使高潮中的硫磺改性沥青工业试验和应用渐渐停滞下来, 并曾一度停止使用 SEA 改性沥青。

随着社会的进步和科技的发展, 由于炼油厂的燃料脱硫以及来自含硫天然气和油砂的极高硫产量, 从 20 世纪 90 年代初开始硫磺的价格再次趋于低迷且不断降低, 而石油的价格居高不下, 导致工业沥青的价格不断上涨, 因此硫磺改性沥青技术再次成为各国的研究热点。这一阶段主要是将硫磺、烟雾抑制剂复合, 在有效实现替代和改性沥青的同时, 减小对周围环境的污染。

美国洛克邦得公司在硫磺中增加烟雾抑制剂, 制成硫磺颗粒, 称为 SEAM (Sulphur Extended Asphalt Mixture 硫磺强化沥青改性剂) 技术。硫磺在常温下呈黑褐色颗粒状, 易于操作, 易于在热沥青混合料中融化, 并且由于在硫磺中添加了烟雾抑制剂, 硫磺在 150°C 以下不产生 H_2S 、 SO_2 , 硫蒸气的浓度也很低。同时, 添加硫磺可以提高沥青混合料的强度和耐久性, 使得硫磺改性沥青混合料与其他常规沥青混合料相比几乎没有泛油现象, 抗车辙性能明显提高, 道路的使用寿命较长, 维修费用低。对使用较差石料或者多蜡沥青的沥青混合料, 适量添加硫磺对其还有明显的补强作用。

随后, SEAM 技术被壳牌公司购买, 并在此基础上升级换代, 开发出了 Thiopave(赛欧铺)硫磺改性沥青混合料技术。这项技术将一些复合改性剂和硫磺一起进行预处理, 然后制成小颗粒(被称为赛欧铺颗粒), 这些赛欧铺改性颗粒可在拌和过程中直接投入沥青混合料, 改性赛欧铺颗粒一接触热混合料就迅速融化, 并在拌和过程中充分分散到沥青混合料中。赛欧铺颗粒可以降低沥青混合料的拌和温度, 作为一种新型的硫磺基温拌沥青混合料来生产。而这种温拌技术可以在生产和铺筑的过程中减少硫磺烟雾和气味的产生。

另外一种硫磺改性技术(ARP)是在硫磺的基础上加入沥青后制作出的改性沥青粒料, 可以直接投放到搅拌机中使用。交通运输部公路科学研究所进行了试验, 评价为“它是一种非常特殊的沥青改性粒料, 用它配制的沥青混凝土有

非常高的马歇尔稳定度和车辙试验动稳定度,普通的沥青混凝土无法与它相比。另据美国俄勒冈大学土木工程系按照 superpave 的低温性能评价试验证明其具有良好的低温使用性能,说明此材料具有良好的使用性能。”使用 ARP 拌和混合料在津沽公路进行试验,证明评价是符合实际的。

1.2.3 小结

综上所述,硫磺应用于沥青混凝土中可通过两种加工方式实现:一种是将特殊加工好的硫磺添加剂颗粒直接加入普通沥青或沥青混凝土中,经搅拌混合均匀后即得到硫磺改性沥青混凝土;另一种是将硫磺、普通沥青和其他多种添加剂通过特殊加工生产出一种新型的颗粒状硫磺改性沥青产品,这种固体硫磺改性沥青颗粒可以全部代替普通沥青或重交沥青。

第一种应用方式相对来说简单易行,关键是要生产出一种专用的硫磺添加剂。这种特殊的硫磺添加剂不仅要具有很好的储运物理性质,而且更重要的是要具有易于混合均匀和改善普通沥青性能的特性。在 20 世纪 70 年代中期至 80 年代初期硫磺改性沥青的工业实践中,是将普通液态或固态硫磺直接加入普通沥青或沥青混凝土中经混合均匀后而被应用。这种原始应用的最大缺点是难以得到混合均匀、质量稳定的硫磺改性沥青,当硫磺含量超过 40%(质量分数)时这种弊端尤其突出。从实践可知,大约 15%的硫磺可以溶入普通沥青中,当硫磺加入超量后,多余的硫磺将呈游离状以连续或断续填料状态分布在沥青中。随硫磺加入量的不断增加,沥青中分布的硫磺会因混合不当而游离与沥青分离,当硫磺含量大于 40%时,这种现象便显而易见,这样硫磺不但不能起到改性的作用,反而会加剧沥青公路的质量恶化。20 世纪 70 年代和 80 年代用硫磺改性沥青铺设的公路优劣不均,其中有些公路质量大大优于作为比较用的普通沥青公路;而有些公路由于缺乏质量控制而并没有表现出它的优越性,还有些甚至不理想。硫磺沥青的混合质量在此起到至关重要的作用。随着科学应用技术的提高及硫磺改性沥青研究的进步,最新一项研究成果表明,使用一种特殊加工的硫磺添加剂不仅可以大大提高硫磺改性沥青的质量,而且可以打破硫磺改性沥青中硫磺含量的最高“限区”40%,硫磺在硫磺改性沥青中的含量可高达 60%以上。

第二种应用方式是将硫磺改性沥青通过造粒加工成便于储运的固体颗粒产品,固体颗粒产品可以通过各种普通运输车辆送到沥青石料混凝土准备厂或工地,与预先加热好的石料混合均匀后即可用于铺路。这种固体颗粒沥青的应用打破传统的混凝土准备工艺,摆脱了沥青罐车运输方式,不仅降低了沥青混凝土

的原材料成本,而且降低了整个铺路工程的原材料储运生产成本。这种应用方式的关键是实现硫磺改性沥青固体颗粒化的生产加工工艺,将液态沥青固化以便于运输的颗粒状物料,这也是道路沥青工作者多年的夙愿。实践已证明,仅仅将沥青和硫磺混合是无法通过造粒生产出所需要的固体颗粒产品的,必须寻找其他添加剂和稳定剂以生产出混合均匀稳定的混合黏结剂。这种混合物料不仅要满足沥青公路质量的要求,而且在性能上要满足造粒的要求。加入少量高分子聚合物和其他稳定剂不仅在硫磺和沥青的混合中起到搭桥和稳定作用,而且可以进一步改善硫磺改性沥青的路用性能,同时在改善物料的造粒性能上也起到重要作用。

将高分子聚合物加入普通沥青中可以改善和提高普通沥青的路用性能,已大量地用于中国高等级公路的建设中;但是,这些高分子聚合物改性沥青不仅价格昂贵,而且不能摆脱传统的加热罐车运输方式,其主要原因在于它们受到本身物理性质的限制不能被加工成便于储运的固体颗粒产品。硫磺改性沥青可以在许多情况下取代价格昂贵的高分子聚合物改性沥青。

根据国际硫磺权威机构和美国硫研究院调查统计,由于目前世界上大量硫磺的积累及今后每年从石油和天然气中回收的硫磺产量的不断增加,世界上硫磺供大于求的趋势在将来近二三十年内不会改变,今后硫磺的价格将处于低迷,至少不会有大的增加趋势。因此,硫磺改性沥青的研究和工业试验及应用将再次掀起高潮。

当前硫磺改性沥青加工技术的主要指导思想在于生产的改性沥青产品不仅要比普通沥青的价格低,而且其性能要比普通沥青优越,不仅可以代替普通沥青,而且可以代替重交沥青,在许多场合下还可以代替高分子聚合物改性沥青。如果将硫磺改性沥青加工成固体颗粒产品,不仅可以降低原料本身的成本,而且可以降低用此产品来铺路的成本。以往大量硫磺改性沥青公路的工业实践证明,硫磺改性沥青的抗车辙性能大大优越于普通沥青,在工业技术不断进步的今天,在总结以往工业经验的基础上,新研制的硫磺改性沥青产品在各方面性能上都优于以往的硫磺改性沥青。

第2章 硫磺改性沥青及混合料性能

硫磺在 70℃ 左右开始软化变为胶状体,至 115℃ 左右完全液化,与沥青相容后使沥青的黏度降低,使混合料变得容易拌和、摊铺和压实,因此硫磺改性沥青混合料的拌和稳定温度和压实成型温度要低于普通沥青混合料。本章将着重论述硫磺的添加对沥青及混合料性能的影响,并对硫磺改性沥青混合料的温拌特征进行详细讨论。

2.1 硫磺在沥青中的存在状态

硫磺是原油的重要组成成分,根据原油的产地,沥青中总是或多或少地含有硫磺成分。对于高硫原油生产的沥青,其硫含量可以到 6% 以上,对于低硫原油,沥青内的硫磺含量仅为 1% 左右。因此硫磺和沥青具有天然的易混性。

硫磺—沥青相互作用:从硫磺—沥青改性机理的角度出发,其最重要的就是硫磺在液相的行为特征。熔融状态的硫磺由 8 元环组成 (S_8) (图 2-1),在温度高于 130℃ 时,这些环结构会发生局部分解,硫原子会倾向于相互结合并形成链状或者环状的复杂分子结构 (S_x),其中 x 在二和几十万之间,硫磺的物理和化学性质会随着其 x 的变化发生改变。

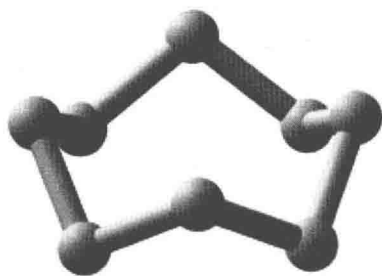
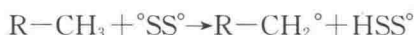
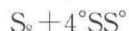
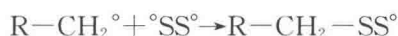
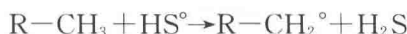
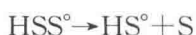


图 2-1 硫磺的 8 元环结构

与沥青相混的硫磺存在三种不同形态:化学结合态;溶解态;微小结晶态,通常以离散的微小颗粒态分散在沥青中。

硫磺加入沥青后,一部分硫磺会与沥青发生化学反应。一些采用电子顺磁共振 (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) 技术的研究表明,硫磺会与碳氢化合物发生夺氢反应形成碳—硫键,或者发生脱氢反应,生成硫化氢:





众所周知,沥青中最具有反应活性的部分是环烷烃—芳香烃。在硫磺对沥青的低比例下,硫磺—沥青相互反应的进展依赖于温度。在较低温度范围(120~150°C),引入沥青中的硫磺会进入沥青分子,将环烷烃—芳香烃部分转化为极性芳烃,主要是多硫化物。可以假定极性芳烃部分中硫含量的增加相当于每个分子中加有4~5个硫原子。研究表明,在较低温度下,硫磺不仅会与碳氢化合物反应,而且可与其他有机化合物发生反应,例如,硫磺会与吡啶形成多硫化物。

多硫化物发生部分分解,会形成较低聚合程度的多硫化物和游离硫,可能的分裂不是新形成的硫原子和碳原子之间的键。使用硫同位素的调查已经表明,在 $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$ 化合物中只有指定为 S 的原子可以参与分解反应而伴随元素硫的分离,而直接与碳原子相连的硫原子不参与反应。在温度150°C之下,沥青质含量的提高可忽略不计,将沥青加热至130°C,并在此温度下加入硫磺对其进行改性处理。其后采用组分分离的方法,将经硫磺处理后的沥青分离为沥青质和软沥青两个组分。分析各组分内硫磺的含量可发现沥青质内的硫磺含量要高于软沥青组分中的硫磺含量。

引入硫带来的沥青化学结构的变化涉及其胶体结构的变化。反应温度提高使沥青质/树脂比率提高,从而导致它们的结构变成凝胶结构。从硫处理的沥青中离析出来的沥青质和从原始沥青中离析出来的沥青质透射电子比较已经表明了硫化沥青更为明显的关联度。

但是对于参与化学反应的硫磺的确定数量仍众说纷纭。Petrossi、Qarles-FORD和Vlugter以及Gawel等的研究表明,沥青温度在150°C以下时,化学结合态的硫磺含量可以高达85%;而Kennepohl和Miller以及Lee等的研究表明,只有极少数或者不超过20%的硫磺才会与沥青发生化学反应,并形成化学结合态的硫磺。这些研究之间的差异可能是由沥青组分的变化以及反应温度和反应时间差异引起的。

硫在沥青中的溶解度取决于沥青的类型及起源,在130~150°C的温度范围内,硫在大多数沥青中的溶解度为20%或更大,溶解的硫起着黏结剂的作用。

当反应温度高于 120°C 时,生成的多硫化物会部分溶解未反应的硫。在硫-沥青混合物冷却至环境温度时,可以观察到被沥青溶解的硫磺会缓慢地重新结晶并析出。如果增加硫磺在沥青内的混合时间,可以显著减少或者防止被溶解的硫磺在温度下降后重新结晶析出。溶解硫和结晶硫在硫-沥青黏结剂中的相对量取决于硫的添加量,如图 2-2 所示。

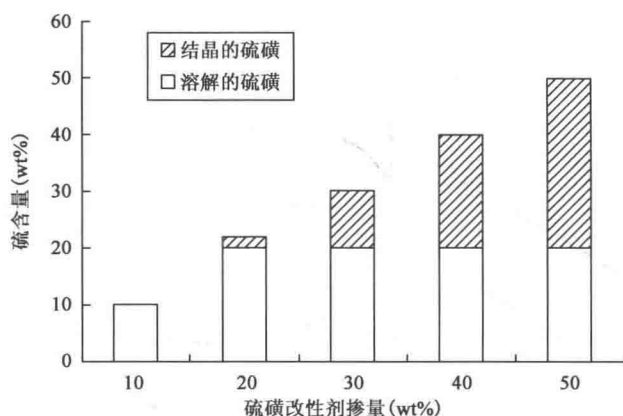


图 2-2 在不同硫磺掺量下硫的存在状态

不溶于沥青的过量硫以结晶状态存在,结晶硫精细地分散在沥青中用作填料或结构剂,起着骨料的作用。虽然单质硫与沥青的表面张力有很大的不同,但元素硫很容易分散在沥青中。溶解硫和结晶硫在硫-沥青黏结剂中的相对含量取决于硫的添加量。硫-沥青混合物的微观研究表明:结晶硫的分散程度取决于硫的浓度。如图 2-3 所示,在 10 硫磺/90 沥青(质量%)共混合物中,直径 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的硫颗粒均匀地分散在整个沥青中[图 2-3b)];当硫在硫-沥青混合物中的浓度增加至 25% 时,可以观察到其结构中的一些异质性,硫会以离散颗粒以及平均尺寸 6Fm 的颗粒群形式存在[图 2-3c)]。在 50 硫磺/50 沥青(质量%)共混合物中,其分散异质性是相当明显的[图 2-3c)]。

硫在沥青-硫混合物内的形态在薄切片中由电子显微镜加以分析发现,在含硫 10%(质量)沥青中的硫慢慢结晶成由非聚结的小颗粒硫组成的结节;沥青中含硫 30%(质量)时,一些硫立即沉淀为有棱角的颗粒,而有一部分则形成结节。硫容易迁移成较大的硫单元,使得硫可以填补剩余的空隙并带来更高的凝聚力。对沥青-硫混合料的力学性能进行测定可以得出:用 2%~3% 质量的硫来处理沥青,降低了储能模量并使材料的表观塑化;沥青-硫混合物含硫达 10%(质量)时,力学性能随着放置时间而变化,部分硫慢慢地再结晶;含硫 30%

(质量)时,一部分硫立即沉淀,而另一部分硫在缓慢结晶。

沥青质的形态是经过薄切片和沸腾的庚烷选择性溶剂萃取以后通过电子显微镜观察发现到的。

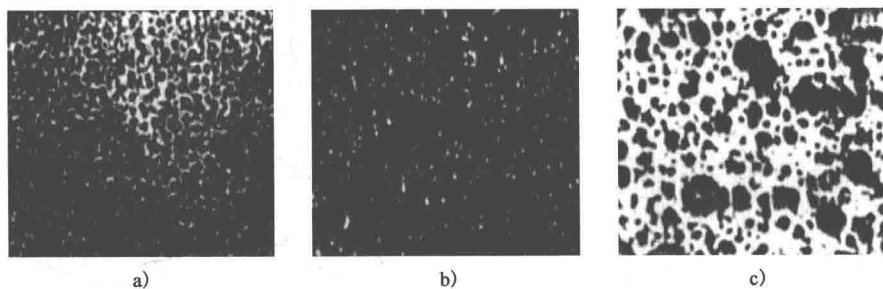


图 2-3 硫—沥青混合物显微照片

a)硫磺/沥青=10/90;b)硫磺/沥青=25/75;c)硫磺/沥青=50/50

沥青经沸腾的庚烷溶剂萃取后,沥青中其他组分可以被去除,取其残余物进行切片,在电子显微镜下观察即可看到沥青质的形态,如图 2-4 所示。在沥青中添加 2%(质量)的硫磺后,去除其他组分,将剩余的沥青质切片,并使用电子显微镜观察,其形态如图 2-5 所示。对比两张图片可以发现,使用硫磺处置沥青后,沥青质的三维形态发生了明显的变化,出现了类似凝胶的性状并伴随有沥青质的增加。硫磺处置对于沥青的影响与沥青生产的氧化过程类似,但是其效果并不像氧化过程那么明显。因此,硫磺对于沥青的性能的改善并不完全来源于沥青质的增加,更多的应该是其和沥青中其他组分相互作用的结果。

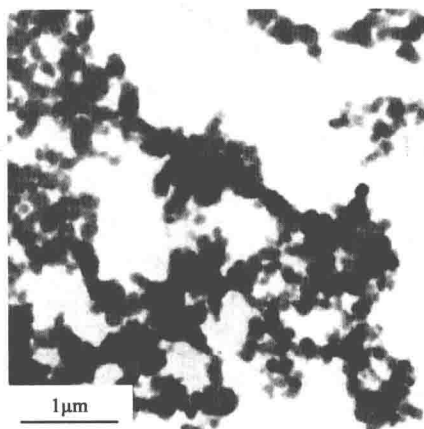


图 2-4 沥青质的透射电子显微照片

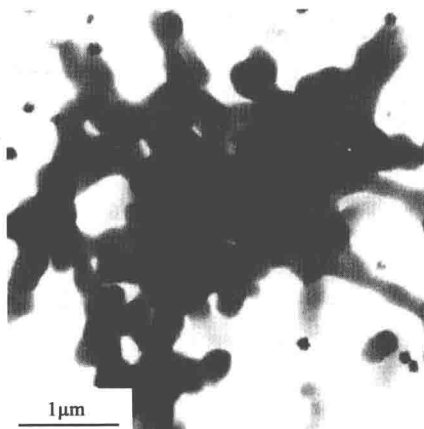


图 2-5 硫处理过沥青质的透射电子显微照片

2.2 硫磺改性沥青的性能

在测试硫磺改性沥青结合料性能时,往往会遇到“相容性”和“成熟期”问题,这两个问题处理不好,会对硫磺改性沥青结合料性能产生较大的影响。

“相容性”问题——硫磺的密度是普通沥青结合料的2倍,当硫磺掺加到基质沥青中时,在放置一段时间后,两种材料很容易产生离析现象,因而,在进行相关的结合料性能试验(如DSR、BBR试验等)时,试样的离析往往会导致试验结果变异性较大,因此,有些研究不建议对硫磺改性沥青结合料的性能进行测试。但是,通过控制拌和温度、充分拌和以及合理确定测试时间会在一定程度上减少“相容性”问题对试验结果的影响。

“成熟期”问题——在130℃左右的温度下,硫磺被掺加到基质沥青中搅拌均匀,在硫磺改性结合料的降温冷却过程中,结合料中融化的硫磺会存在结晶化过程,称为硫磺改性沥青的“成熟期”,在成熟期结束后,硫磺改性沥青结合料的性能将趋于稳定。这个成熟期往往会持续许多天,其时间长短受沥青结合料试样的体积、外界降温速率等条件的影响。

为了观察硫磺掺加后对沥青结合料黏度等性质的影响,研究拟选用不同的硫磺改性剂掺加比例,充分考虑硫磺与基质沥青间“相容性”问题以及“成熟期”对结合料性能的影响,测试结合料的针入度、软化点和布氏黏度等指标,与不掺加硫磺改性剂的70号基质沥青进行比较,以探究硫磺改性剂对沥青结合料黏度等性质的影响。

2.2.1 试验材料

(1) 基质沥青

基质沥青采用70号沥青,其主要性能指标见表2-1。

70号沥青的主要性能指标

表 2-1

测试项目	针入度(dmm)	软化点(℃)	130℃布氏黏度(Pa·s)
指标值	72	46, 4	0.45

(2) 硫磺改性沥青

将硫磺改性剂按4种掺配比例(10%、20%、30%和40%)加入到沥青中,形成结合料,测试针入度、软化点和布氏黏度,并将测试结果与不掺加硫磺改性剂的70号沥青的性能进行比较。

(3) 拌和程序

- ① 加热 400g 基质沥青, 温度 $(130 \pm 5)^{\circ}\text{C}$;
- ② 保持 $(130 \pm 5)^{\circ}\text{C}$, 剪切搅拌 1min $(2\,000\text{r}/\text{min})$;
- ③ 1~2min 内, 加入硫磺改性剂, 剪切搅拌 30min $(3\,000\text{r}/\text{min})$;
- ④ 尽量避免重复加热样品, 如必须, 加热样品至 $(130 \pm 5)^{\circ}\text{C}$, 手工搅拌 1min 至样品均匀。

2.2.2 性能指标试验

(1) 针入度

4 种掺配比例与不加硫磺改性剂的 70 号沥青的针入度在不同时间点的变化趋势如图 2-6 所示。

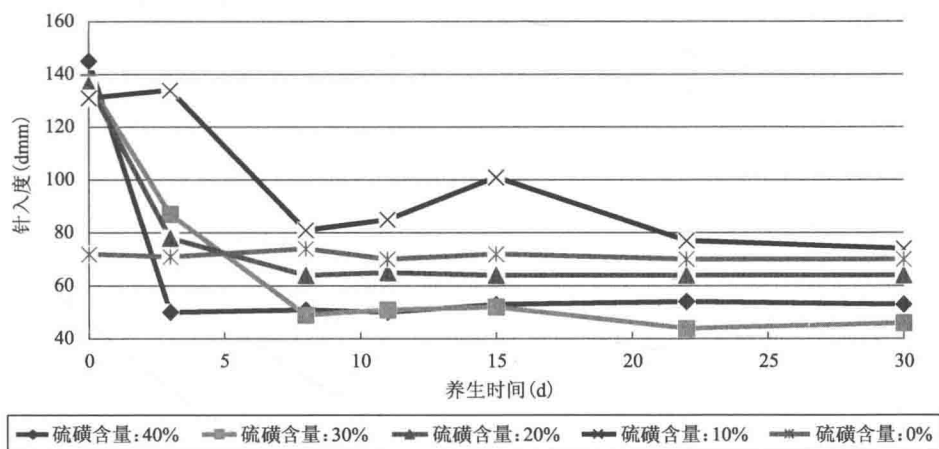


图 2-6 针入度变化趋势

从图 2-6 中可以看出, 4 种掺配比例的硫磺—沥青结合料的针入度达到稳定值均需要一定的“成熟期”, 在拌和后的第一天, 其针入度值普遍较高, 甚至超过了基质沥青, 说明此时的沥青普遍较软; 在拌和 20d 后, 4 种掺配比例的硫磺—沥青结合料均达到了稳定值, 而且掺配比例越高, 达到稳定值需要的时间越快。例如, 40% 掺配比例的结合料在 3d 左右就基本达到稳定值, 而 20%、30% 掺配比例的结合料至少需要 8d 的时间, 而 10% 掺配比例的结合料则需要 22d。

从图 2-6 中还可以发现, 掺配比例越高, 结合料在稳定后的针入度值也越低, 如掺 40% 硫磺改性剂的结合料针入度达到 46dmm, 20%、30% 掺配比例的结合料针入度值也达到了 64dmm 和 52dmm, 只有 10% 掺配比例的结合料针入度