

沥青、渣油乳化技术及其应用

吉林省交通科学研究所

一九八三年二月二日

前 言

在我国研究阳离子乳化沥青是从一九七八年开始，至今只有五年的时间，是由我省、交通部、河南省三个研究所开始研究的。

一九七九年九月上旬我所与盘石县交通局工程队协作，在沈黑线 $66^k + 680$ — $66^k + 800$ 路段，首次铺筑了长120米，4厘米厚黑色碎石阳离子乳化沥青（兴隆山55# 氧化沥青及渣油）试验路。同年九月下旬，我所与沈空后勤部87305部队协作，在开挖隧道仓库工程中铺筑了5000平方米阳离子乳化沥青（胜利180#）防水层。

为了进一步摸索阳离子乳化沥青的路用性能，于一九八〇年七月—十月，我们与双阳县养路段协作，在双伊线上铺筑了1300米表处，80米黑色碎石、600米贯入式阳离子乳化沥青（兴隆山55# 氧化沥青及渣油）试验路。由交通部公路所主持于同年七月十三—十七日在双阳县召开了全国阳离子乳化沥青路用性能及试验路施工现场会议。

为了摸索阳离子乳化沥青在旧路养护中的路用性能，于一九八一年在双伊公路原有沥青路面上铺筑了200米阳离子乳化沥青（兴隆山55# 氧化沥青及渣油）封层处治试验路，同时为了与阳离子乳化沥青做比较，也铺筑了100米605阴离子乳化沥青封层处治试验路（605阴离子乳化剂为十二烷基苯磺酸钠）。同年九月中旬，在双

蒋公路砂石路面上铺筑了260米石屑，山砂、河砂、油灰砂等四种面层的阴离子、阳离子乳化沥青（兴隆山55#氧化沥青及大庆渣油）防尘处治试验路段。

一九八二年我所与双阳县养路段协作，又在双蒋公路砂石路面上铺筑了900米山砂，670米碎石，130米油灰砂的阳离子乳化沥青（兴隆山55#氧化沥青及大庆渣油）试验路。同年九月下旬，在沈黑线永宁段同盘石养路工区协作，铺筑了100米碱性骨料，300米酸性骨料的上拌下贯乳化沥青（其中100米碱性骨料及230米酸性骨料路面所用沥青为胜利100#，60米酸性骨料路面所用沥青为大庆55#氧化沥青及渣油）试验路。

从一九七八年至一九八二年我所对我国目前生产的阴离子、阳离子、两性离子、非离子等表面活性剂中进行了沥青乳化剂的选择性研究工作。经过几年的努力选择了大连OT，天津OT，上海1631，辽阳ASF等阳离子乳化剂，同时也选择了605、209、601等阴离子乳化剂和P、V、A，L、H、A，L、H、G，L、G等高分子稳定剂及无机稳定剂。

特别是我所与有关单位协作，从一九八一年六月开始到一九八二年七月，已经研制出新型阳离子快裂型及慢裂型JSA—1，JSA—2，JSA—3等沥青乳化剂，这些沥青乳化剂的化学结构、性能及品种，均填补了我国空白。其中JSA—3型阳离子沥青乳化剂，按目前我们所掌握的情报及有关专利资料，是国内外至今没有研制成的沥青乳化剂，也是目前我国乳化剂中价格最便宜的乳化剂。

几年来我所对胜利、茂名、阿油、高升、锦西等沥青及大庆氧化沥青、渣油与不同乳化剂、稳定剂生产沥青乳液的乳化技术研究工作。通过两千多次的试验摸索，基本上掌握了不同乳化剂、不同稳定剂与不同沥青生产乳化沥青的乳化及应用技术，同时拟定了技术标准及检验方法。同时对乳化设备也进行了研究，先后研制出适用于均化器的旋转式喷咀及胶体研磨机。

从一九八一年开始，我国研究阳离子乳化沥青的工作已扩大到十几个省市，6个部委，并且已铺筑了几十万平方米以上的试验路。

几年来我所通过室内外的试验，初步掌握了乳化剂的选择、稳定剂的应用，不同沥青生产沥青乳液的乳化工艺，掌握了施工需要的各项技术数据及施工工艺，为推广乳化沥青在道路等工程中的应用打下了一定的基础。为使乳化沥青迅速推广，应用于生产，现将几年来研究的结果及经验教训整理出来，以便用于生产。

限于经验和水平，不足之处再所难免，请各方面的同志们批评指正。

目 录

| | |
|----------------------|----|
| 前言 | |
| 一、沥青乳化剂及沥青乳液的分类 | |
| (一) 沥青乳化剂的分类 | 1 |
| (二) 沥青乳液的分类 | 3 |
| 二、乳化技术与乳化工程 | |
| (一) 乳化剂的选择 | 5 |
| (二) 各种不同乳化剂 | 9 |
| (三) 沥青乳液的形成 | 11 |
| (四) 沥青乳液的成分 | 13 |
| (五) 乳化技术 | 22 |
| (六) 乳化工程 | 24 |
| 三、沥青乳液在道路工程中的应用 | |
| (一) 阳离子沥青乳液洒布式路面的施工 | 29 |
| (二) 阳离子沥青乳液上拌下贯路面的施工 | 43 |
| (三) 阳离子沥青乳液拌合式路面的施工 | 47 |
| (四) 阳离子沥青乳液在施工中的注意事项 | 52 |
| 四、乳化沥青技术经济效益的分析 | 55 |
| 五、阳离子乳化沥青的特点 | 61 |

一、沥青乳化剂及沥青乳液的分类

(一)、沥青乳化剂的分类

沥青乳化剂是即能溶于水相，又能溶于沥青相的表面活性剂，其乳化剂分子内具有易溶于水的亲水基和易溶于沥青的亲油基。因此，一种物质做沥青乳化剂，则必须同时具有亲油基和亲水基两种原子基团。

沥青乳化剂按其化合物的亲水功能，可分为离子型沥青乳化剂和非离子型沥青乳化剂。且离子型乳化剂按分子在水中溶解所带的电荷不同，又可分为阴离子，阳离子，两性离子沥青乳化剂。

沥青乳化剂 { 离子型乳化剂
 非离子型乳化剂

离子型乳化剂 { 阴离子乳化剂
 阳离子乳化剂
 两性离子乳化剂

(1) 阴离子沥青乳化剂

阴离子沥青乳化剂是在水溶液中乳化剂电离成离子或离子胶团，且发挥表面活性的原子基团带有阴电荷。

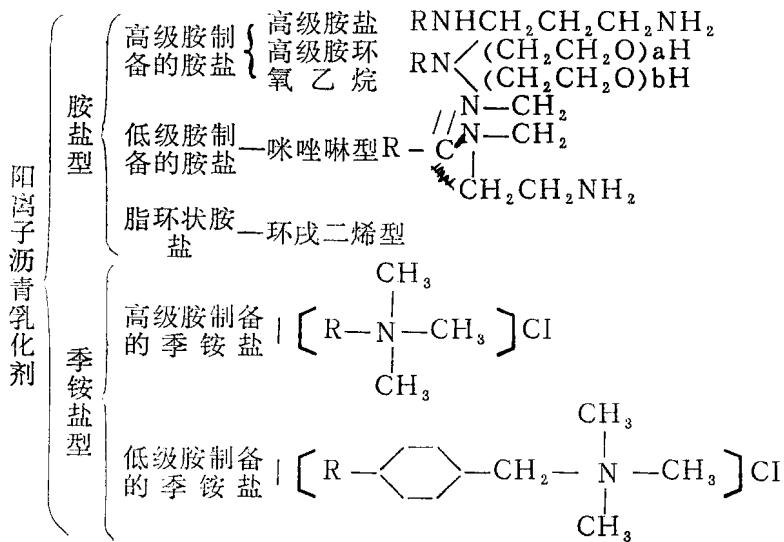
阴离子沥青乳化剂中最重要、最多的亲水原子基团有羧基(CooMe)、硫酸酯($-\text{OSO}_3\text{H}$)、磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)三种。对耐硬水性、耐水解性、耐盐析性等方面稳定性最差的沥青乳化剂为羧酸盐(如皂脚)，稳定性最好的沥青乳化剂为磺酸盐(如605，十二烷基苯磺酸钠)，硫酸酯介于它们两者之间(如月桂醇硫酸酯钠)。

| | |
|----------|--------------------------|
| 阴离子沥青乳化剂 | 羧酸盐—皂脚 |
| | 硫酸酯盐 { 高级醇硫酸酯盐 硫酸化脂肪油 |
| | 磺酸盐 { 土耳其红油 烷基苯磺酸盐 |
| | 其他盐类, 一木钙、木钠 |

(2) 阳离子沥青乳化剂

阳离子沥青乳化剂是在水溶液中乳化剂电离成离子或离子胶团，且发挥表面活性的原子基团带有阳电荷。

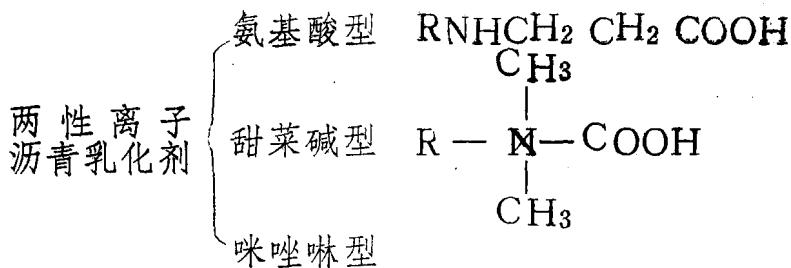
阳离子沥青乳化剂按其不同结构形式，分为胺盐型和季铵盐型乳化剂。



(3) 两性离子沥青乳化剂

两性沥青乳化剂是在水溶液中乳化剂电离成离子或离子胶团，且发挥表面活性的原子基团即带有阳电荷又带有阴电荷。

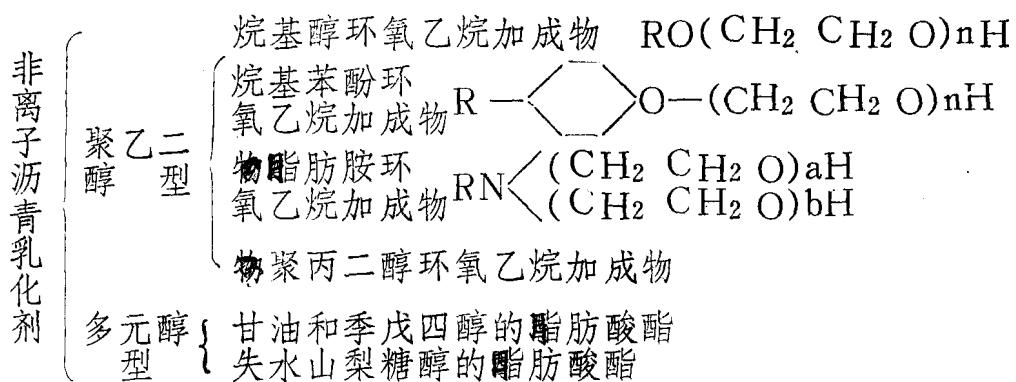
两性离子沥青乳化剂可分为氨基酸型甜菜碱型及咪唑啉型乳化剂。



(4) 非离子沥青乳化剂

非离子沥青乳化剂是在水溶液中乳化剂不能电离成离子或离子胶团，而由分子本身所含有的羧基和醚键做弱水性亲水基，且发挥表面活性性能。

非离子沥青乳化剂按着不同结构形式大体分为聚乙二醇型和多元醇型沥青乳化剂。



(二) 沥青乳液的分类:

沥青乳液的定义：沥青乳液是一个多相体系，其中有一种液体（沥青或水）以液珠微粒形式均匀地分散于一个和它不能混合的液体（水或沥青）之中，其液珠微粒的直径大于 $1''$ 。此种体系皆有一个最低的稳定度，此种稳定度因有沥青乳化剂而大大加强。沥青乳液基本上属于一个不稳定体系。

沥青乳液的类型均与沥青乳化剂的分子结构，沥青与水相之界面张力差，沥青与水的容积比；机械条件及与骨料接触后恢复沥青的速度有密切关系，根据上述条件乳化沥青可按三种不同状况进行分类。

(1) 按乳化剂的分子结构分类：

按沥青乳化剂的分子结构进行分类，就是沥青乳化剂在水溶液中电离所带的电荷，分为阴离子沥青乳液，阳离子沥青乳液，两性离子沥青乳液，非离子沥青乳液。

沥青乳液 { 阴离子沥青乳液
 阳离子沥青乳液
 两性离子沥青乳液
 非离子沥青乳液

(2) 按沥青乳化剂的H、L、B、值分类

沥青乳化剂的H、L、B值在4—6的乳化剂所制备的沥青乳液为油中水型(W/O型)乳液，H、L、B值在8—18的乳化剂所制备的沥青乳液为水中油型(O/W型)乳液。

沥青乳液 { 油中水型沥青乳液
 水中油型沥青乳液

(3) 按沥青乳液与骨料接触后恢复沥青速度的分类：

沥青乳液 { 快裂型沥青乳液
 中裂型沥青乳液
 慢裂型沥青乳液

(a) 快裂型沥青乳液：当它与骨料接触后，在几十秒甚至几秒中内，沥青乳液中沥青恢复到原有性能，并迅速裹复于骨料表

面。因此，快裂型沥青不能用于拌合式施工法，只用于洒布式施工法。

(b) 中裂型沥青乳液：当与骨料接触以后，不立即破乳，有几分钟拌合的操作时间，因而是能做粗骨料拌合用沥青乳液。

(c) 慢裂型沥青乳液：当与含有较多细料的密级配骨料拌合，具有很大的拌合稳定性，是能做细料拌合用沥青乳液。

二、乳化技术与乳化工程

(一) 沥青乳化剂的选择：

选择沥青乳化剂要考虑如下几点：

(1) 要计算H、L、B值大小，H、L、B值为4—6之间可制备W/O型沥青乳液；H、L、B值为8—18之间则可制备O/W型沥青乳液。

(2) 要选用离子型乳化剂，以使沥青乳液分散颗粒带同种电荷，相互排斥，防止颗粒合一，延长贮藏稳定性，同时与骨料接触增强裹复能力。

(3) 要尽量选用复合沥青乳化剂，降低沥青与水之间的界面张力差，同时降低沥青乳化剂的使用剂量，以提高乳化及贮藏稳定性。

(4) 应尽量选用胶体磨或均化器，以提高乳化效率，减少设备误差。

1、H、L、B值的计算：

表面活性剂具有不同性质是这些物质的化学结构中有不同的亲油基和亲水基的缘故。表面活性剂是否溶解于水，即所谓亲水性大小，是非常重要的，因此，必须按照亲水基的不同结构性状，在分子内进行适当的调整，以使亲油基和亲水基保持平衡。这种导入亲油—亲水平衡关系的定量关系，叫做H、L、B。

H、L、B的计算方法：

(a) 非离子沥青乳化剂H、L、B值计算(阿特拉斯法)聚乙二醇型非离子沥青乳化剂

$$H, L, B = \frac{E}{5} \quad E: \text{聚乙二醇部分的重量\%}$$

多元醇型非离子沥青乳化剂

$$H, L, B = \frac{E + P}{5} \quad E: \text{聚乙二醇部分的重量\%}$$

P: 多元醇基重量\%，

(b) 其他离子型沥青乳化剂H、L、B值计算达比斯法：

$$H, L, B = 7 + \sum (\text{亲水基的基数}) - n \sum (\text{亲油基的基数})$$

计算实例：辽阳ASF乳化剂的H、L、B R_nHCH₂CH₂CH₂NH₂

$$R = C_{16 \sim 19}H_{33 \sim 39}$$

$$\sum (\text{亲水基基数}) = 2 \times 9.4 = 18.8$$

$$n \sum (\text{亲油基基数}) = 18 \times 0.475 = 8.6$$

$$H, L, B = 7 + 18.8 - 8.6 = 17$$

达比斯法计算H、L、B值各种基数

| 亲水基 | | 亲油基 | |
|----------------------|------|---|--------|
| -OSO ₃ Na | 38.7 | -CH ₂ - | |
| -COONa | 19.1 | CH ₃ - | |
| 三N-(包括4级胺) | 9.4 | -CH- | -0.475 |
| 酯(山梨糖醇环) | 6.8 | | |
| 酯(游离) | 2.4 | 诱导基 | |
| COOH | 2.1 | | |
| OH(游离) | 1.9 | - (CH ₂ CH ₂ O) - | 0.33 |
| -O- | 1.3 | | |
| -OH(山梨糖醇环) | 0.5 | - (CH ₃ CHCH ₂ O) - | -0.15 |

小田法：

$$H, L, B = 10 \times \frac{\text{无机性基值}}{\text{有机性基值}}$$

| 无机性基 | 值 | 无机性基 | 值 (有机性) | 值 (无机性) |
|--|------|------------------------------------|------------|------------|
| 胺、胺盐 | >400 | -Cl -P | 20 | 20 |
| SO ₃ H | 250 | 有机性基 | 值 | |
| -CONH- | 200 | | | |
| -COOH | 150 | CH ₃ - | | |
| 内酯 | 120 | -CH ₂ -、-CH | 20 | |
| -OH | 100 | 无机性基 | | |
| --NH ₂ -NHR-NR ₂ | 70 | | | |
| 非芳香环 | 10 | | | |
| 苯环 | 15 | -CH ₂ CH ₂ O | | 35 |

用两种以上乳化剂混合使用时，复合乳化剂的H、L、B值的计算方法：

$$HLB = \frac{HLB_1 W_1 + HLB_2 W_2 + \dots}{W_1 + W_2 + \dots}$$

其中: W_1 W_2 为不同乳化剂重量%

表面活性剂做沥青乳化剂, H、L、B值的规定范围如下:

(1) 制备水中油型沥青乳液, H、L、B值在8—18。

(2) 制备油中水型沥青乳液, H、L、B值在4—6。

2、沥青乳化剂亲油基种类:

沥青乳化剂的亲油基, 将直接影响乳化剂的乳化效果, 是仅次于H、L、-B的重要因素。

(1) 链烷烃基乳化剂碳原子数一般在8—22之间, 作为季铵盐阳离子沥青乳化剂, 它的碳原子数必须在14以上, 才能做沥青乳化剂; 作为胺盐型阳离子沥青乳化剂, 它的碳原子数在12以上, 才能做沥青乳化剂。

(2) 链烷烃系乳化剂中带有支链其乳化效果比起直链其乳化效果好。

(3) 沥青乳化剂分子结构;

沥青乳化剂的分子结构及分子量的大小将影响乳化剂的乳化效果及使用效果。

选择沥青乳化剂, 不仅要考虑H、L-B, 还必须要考虑乳化剂的亲油基种类、分子结构及分子量的大小。也就是说, H、L、B值是完全适用于非离子乳化剂, 但把它原封不动地套用于阴离子或阳离子乳化剂, 则必然存在一些问题, H、L、B值在阴离子沥青乳化剂和阳离子沥青乳化剂的选择中是一个重要条件, 而不是决定因素, 对于阴、阳离子乳化剂不仅要考虑H、L、B, 也要考虑亲

油基种类、分子结构及分子量等综合因素。即使是非离子沥青乳化剂，不仅考虑 H、L、B 的同时，还要考虑它的“浊点”。

(二) 各种不同沥青乳化剂

根据选择沥青乳化剂的各项原则及室内外试验结果，在几十种乳化剂中选择了适合于制备沥青乳液的沥青乳化剂。

(1) 阴离子沥青乳化剂：

阴离子沥青乳化剂主要有烷基羧酸盐，烷基硫酸酯盐，烷基磺酸盐。

| | |
|----------|--|
| 阴离子沥青乳化剂 | 烷基羧酸盐(皂脚) $\text{RCOONaR} = \text{C}14\sim18$ |
| | 烷基硫酸酯盐 $\text{ROSO}_3\text{NaR} = 12\sim18$ |
| | 烷基磺酸盐 RSO_3Na ROSO_3Na |

阴离子沥青乳化剂品名价格产地表

| 名称 | 分 子 结 构 | 有 效 体 (%) | 产 地 | 价 格 | 备注 |
|-----|---|--------------|------|-----------|------|
| 605 | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ | 28~34 | 全国各地 | 0.72~2.8元 | 按出厂计 |
| 601 | $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{Na}$ | 48% | 上海等地 | 0.4~1.0元 | " |
| 206 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \qquad \quad \\ \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO} - \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ | 40% | 上海等地 | 1.7元 | " |
| 209 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_3)_3\text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa} \end{array}$ | 50% | 吉林等地 | 2.8元 | " |
| 皂脚 | 各 类 肥 皂 | 90% | 全国各地 | — | " |

注意事项：

(1) 上述沥青乳化剂中 601、605、209 等品种可在硬水条件下使用，206，皂脚必须在软水条件下使用。

(2) 上述沥青乳化剂只能适用于胜利，高升，茂名等标准沥

青不适用于大庆氧化沥青及大庆渣油等非标准沥青。

(2) 阳离子沥青乳化剂

阳离子沥青乳化剂主要有季铵盐型乳化剂和胺盐型乳化剂。

阳离子沥青乳化剂名称，价格，产地表

| 分类 | 名 称 | 分 子 结 构 | 产 地 | 价 格 | 类 型 | 有效体 |
|----------------------------|-------|---|-----|---------|------|------|
| 季 胺 盐 乳 化 剂 | 1631※ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{N}-\text{CH}_3]\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 上海 | 16元／公斤 | 快裂 | 68% |
| | OT※ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{N}-\text{CH}_3]\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 天津 | 7.8元／公斤 | 快裂 | 40% |
| | N—OT | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [\text{C}_{16-18}\text{H}_{33-39}-\text{N}-\text{CH}_3]\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 大连 | 4.0元／公斤 | 中(快) | 32% |
| 铵 盐 乳 化 剂 | 辽ASF | $\begin{array}{c} \text{C}_{16}\sim_{18}\text{H}_{33}\sim_{39}\text{NHCH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$ | 辽阳 | 12元／公斤 | 中裂 | 87% |
| | JSA—1 | $\begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{35} \text{CON}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH})_n\text{C}_3 \\ \\ \text{H}_6\text{NH}_2 \end{array}$ | 吉林 | 10元／公斤 | 慢裂 | 100% |
| | JSA—2 | $\begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{35} \text{CON}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH})_n\text{C}_3 \\ \\ \text{H}_6\text{NH}_2 \end{array}$ | 吉林 | " | " | 100% |
| | JSA—3 | $\begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{35} (\text{OH}) \text{CON}(\text{C}_3\text{H}_6\text{N} \\ \\ \text{H})_n-\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2 \end{array}$ | 吉林 | 8元／公斤 | 快裂 | 100% |

※1631与OT价格高，实际上不能做沥青乳化剂。

(3) 两性离子沥青乳化剂

两性离子沥青乳化剂主要有氨基酸型乳化剂，甜菜碱性乳化剂。

两性离子乳化剂名称表

| 分子结构 | 产地 | 价格 | 有效体 | 名称 |
|---|-----------|---------|--------|--------|
| $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ $\text{RCNH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{NHCH}_2\text{COOH}$ | 长江以南 " | — — | — — | — — |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CHOP}-\text{OH} \\ \backslash \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH} \end{array}$ | 吉林 | 1.5元/公斤 | 10~30% | 磷脂 |

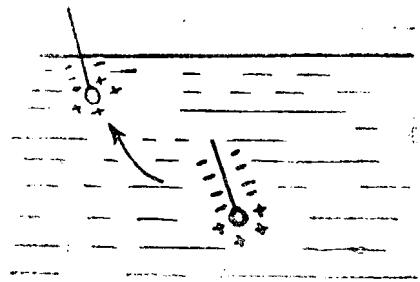
(4) 非离子沥青乳化剂

非离子沥青乳化剂有聚乙二醇型沥青乳化剂与多元醇沥青乳化剂。目前，我国生产非离子沥青乳化剂品种较多，产地也较广，如天津，上海等地。能做沥青乳化剂的品种有十六烷基30克分子环氧乙烷加成物，烷基50克分子环氧乙烷加成物，壬烷基苯酚30克分子环氧乙烷加成物，油酰胺5克分子环氧乙烷加成物，甘油及戊季四醇脂酸酯及其环氧乙烷加成物，十四—十六烷酸山梨糖醇酐和环氧乙烷加成物，其价格均在7元/公斤——12元/公斤。

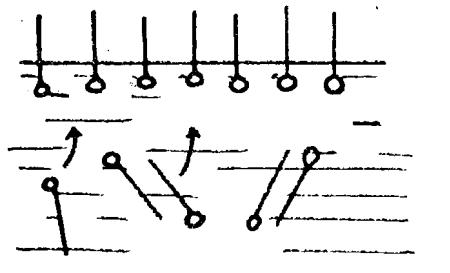
(三) 沥青乳液的形成

1、沥青乳化剂的定向排列及界面吸附，

沥青乳化剂同其他表面活性剂一样，是双溶剂性化合物。它在水溶液及沥青中的分子状态溶解是困难的，即使是溶解也显示出极特殊的行为。沥青乳化剂在水溶液中有规则的形成分子排列，这种现象叫做定向排列或配位，这种单分子的定向排列现象叫单分子吸附膜。



一个分子定向排列

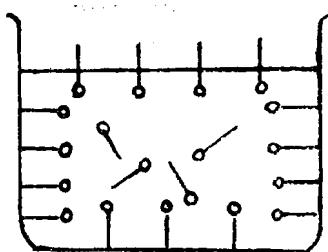


乳化剂分子定向排列

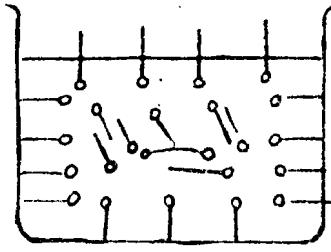
2、乳剂溶液的特性：

在水溶液中增添沥青乳化剂的剂量，则由于分子的短径断面范围内受一定的限制，除形成单分子膜以外分子就形成分子集合吸附状态，这种为保持最小自由能而形成的分子集合体叫做胶团。沥青乳化剂在水溶液中形成胶团，是乳化的首要条件。

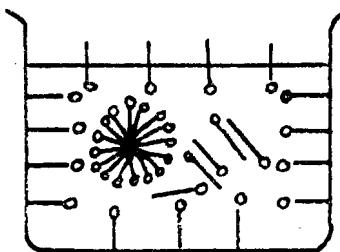
(1) 沥青乳化剂在水溶液中的胶团结构：



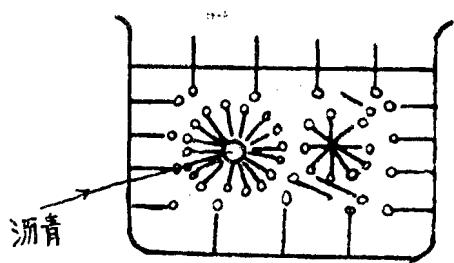
图一



图二



图三



图四

图 1，表示沥青乳化剂在界面上吸附处于饱和状态，剩余乳化剂处于单分子状态游离存在。