

硅藻土在改性沥青中的应用及产品性能研究^{*}

于滢¹, 黄帆², 王道颖², 汪德元¹

(1. 云南省硅藻土研究院, 昆明, 650041; 2. 河南省地质矿产勘查开发局第三地质探矿队, 洛阳, 471023)

摘要:对改性沥青所用的硅藻土原料、质量要求、制备方法、改性效果和产品性能进行了系统而全面地研究, 结果表明, 直链藻为优势种的硅藻土改性效果好于其它硅藻土; 硅藻土“火法”提纯改性效果略优于“水法”。

关键词:硅藻土; 改性沥青; 性能指标; 动稳度; 影响因素

中图分类号: U414.3; TB332; TD876+.5 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-0076(2012)01-0042-05

Application of Diatomite in Pitch Modification and its Product Performance

YU Qian¹, HUANG Fan², WANG Dao-ying², WANG De-yuan¹

(1. Diatomite Research Institute of Yunnan Province, Kunming 650041, China; 2. No.3 Geological Ore -prospecting Brigade of He'nan Geology & Mineral Resources Exploration & Development Bureau, Luoyang 471023, China)

Abstract: The raw material, quality requirement, preparation methods, modification effect and product performance of diatomite used for pitch modification were studied. The results showed that the modification effect of diatomite which dominant species was melosira was better than others. And the pyro-purification of diatomite had the advantage over the hydro-purification.

Key words: diatomite; pitch modification; performance indices; dynamic stability; influence factors

硅藻土改性沥青的研制开始于1998年, 1999年在云南省昆明市安宁曹溪寺的一条公路上被第一次使用, 到目前已经有13年的历史。13年来, 许多专家、学者与应用单位密切合作, 在国内15个省(市、自治区)107条道路铺路里程达1600多公里, 为提高沥青混凝土道路的路面质量、延长路面使用寿命、降低道路成本做出了贡献。硅藻土改性沥青产品已经获得国家发明专利, 并荣获国家科技进步二等奖、云南省技术发明三等奖, 尤其是在高原山区, 是高速公路建设中的支撑技术, 云南省交通厅发文在全省推广应用。本文研究和探讨了硅藻土改性

沥青在研制和生产过程中所遇到的一些技术问题。

1 硅藻土改性沥青所用的原料

硅藻土改性沥青的原料主要就是硅藻土。我国的优质硅藻土资源主要产于云南腾冲、吉林长白、内蒙古土贵乌拉等地。硅藻土是一种以硅藻遗骸组成的岩石, 矿物成分以有机成因的无定形蛋白石为主, 有碳酸盐和粘土混入, 偶有少量铁、铝、钙、镁、钾、钠等杂质。各地所产硅藻土的物理化学性能略有不同, 详见表1。

常见的硅藻土有6种矿石类型, 具体见表2。

^{*} 收稿日期: 2011-09-06; 修回日期: 2011-12-17

基金项目: 科技部技术创新基金项目(编号: 04C26215301401)获国家科技进步二等奖, 云南省科技发明三等奖

作者简介: 于滢(1932-), 男, 黑龙江五常人, 教授级高级工程师, 大学本科, 高级顾问, 主要从事硅藻土开发利用研究。

表 1 各地硅藻土物理化学性能分析结果

产地	各成分含水量/%						堆密度/ (g · cm ⁻³)	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	硅藻粒 度/μm	pH 值
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	LiS				
云南	66.86	13.58	10.38	7.45	1.09	3.58	0.45	20.5	10 ~ 25	5.2
	74.92	3.85	1.64	1.99	0.48	6.12	0.71		10 ~ 30	
吉林	84.28	5.99	2.77	0.48	1.33	4.63	0.25	24.92	13.5	6.1
	84.78	5.45	1.90	0.38	0.29	4.66		20.72	16.9	
	78.02	9.74	3.02	0.68	0.65	5.67	0.36	21.8	24.4	6.8
	75.50	11.26	3.61	1.08	0.76	5.79		19.1		
内蒙古	82.08	7.25	3.05	1.21	0.33		0.39	35	10 ~ 20	

表 2 硅藻土的矿石类型 %

矿石类型	典型产地	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	烧失
高纯硅藻土	吉林长白	80 ~ 88	3 ~ 5	1 ~ 2	< 5 ~ 8
粘土质硅藻土	浙江嵊州、 四川米易	65 ~ 74	16 ~ 25	< 1	< 10
高烧失量型硅藻土	云南先锋 黑龙江鸡西	57 ~ 68	16 ~ 30	2 ~ 3	24 ~ 32
高钙硅藻土	云南宾川 山西张村	50 ~ 60	8 ~ 21	7 ~ 24	9 ~ 19
含油硅藻土	广东海康	56 ~ 60	2 ~ 19	含油 5 ~ 6	9 ~ 24
硅藻岩	黑龙江嫩江	72 ~ 91	2 ~ 10	0.1 ~ 3	3 ~ 6

注:R₂O₃ 指 Fe₂O₃、Al₂O₃ 之和量。

并不是每一种硅藻土都适宜作沥青改性剂,通过多年的研究和推广应用,经过总结有如下认识:

(1)高纯硅藻土可以作沥青改性剂,但由于它更适宜作助滤剂,而且产品售价高,附加值高,在经济上不可行;

(2)硅藻土原土如果不经提纯、改性等处理,不能够作沥青改性剂;

(3)高钙硅藻土由于含有较多方解石,而方解石的晶面光滑,与沥青粘附性不好,不适宜作沥青改性剂;

(4)粘土质硅藻土需要经过选矿后才能作沥青改性剂;

(5)高烧失量型硅藻土、含油硅藻土和硅藻岩必须经低温长烧后,才能作沥青改性剂,其中硅藻岩改性效果最好。

2 硅藻土中 SiO₂ 含量与硅藻土改性沥青各项指标的关系

试验证明:在相同用量条件下,硅藻土中 SiO₂ 的含量与硅藻土改性沥青针入度的下降和软化点的提高具有正相关关系,而 5℃ 延度则与硅藻土中

SiO₂ 的含量相关性很差。详见表 3、图 1、图 2、图 3。

表 3 硅藻土 SiO₂ 含量及其改性沥青性能指标测定结果

硅改 沥青 编号	硅藻土中 SiO ₂ 的 含量/%	针入度(100 g, 5 s)/0.1mm			软化 点/℃	5℃延 度/cm
		15℃	25℃	30℃		
1#	80.31	24.8	66.5	98.4	47.5	8.5
2#	83.88	24.2	63.6	94.2	47.8	8.3
3#	85.93	23.9	59.9	93.1	48.3	9.2
4#	88.88	23.2	54.3	90.6	48.6	7.4

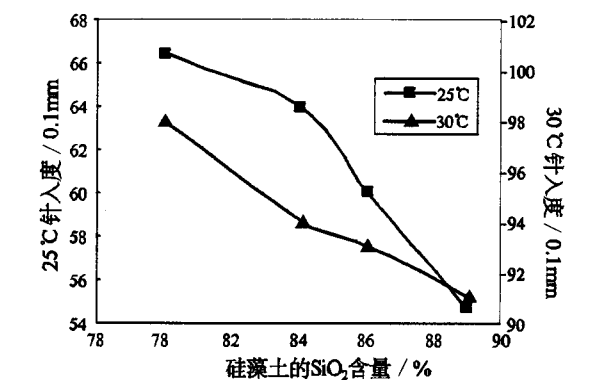


图 1 SiO₂ 含量不同的硅藻土及其改性沥青针入度的关系

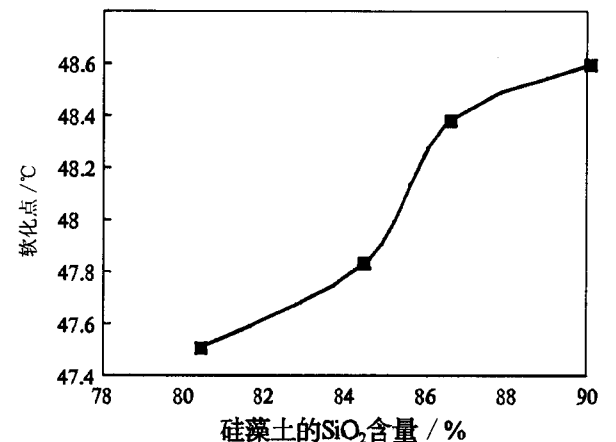


图 2 SiO₂ 含量不同的硅藻土及其改性沥青软化点的关系

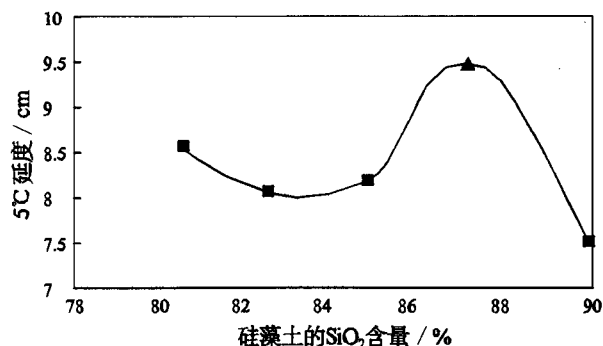
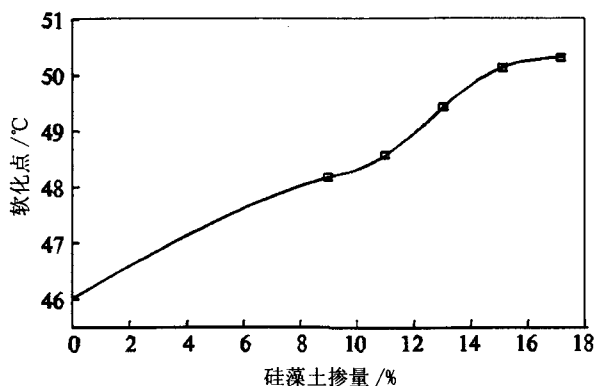
图3 SiO₂含量不同的硅藻土及其改性沥青延度的关系

图5 硅藻土掺入量与硅藻土改性沥青软化点的关系

3 硅藻土用量与硅藻土改性沥青各项指标的关系

试验证明:硅藻土改性沥青的软化点随着硅藻土用量的增加而提高,而针入度和5℃延度则随着硅藻土用量的增加而下降。详见表4、图4、图5、图6。

我们在110#沥青中加入不同用量的硅藻土进行试验,发现基质沥青掺入硅藻土以后,随着硅藻土用量的增加,针入度下降,软化点、当量软化点 T_{800} 、针入度指数 PI 提高,说明高温稳定性显著改善,抗车辙能力增强,硅藻土的最佳用量为11%~13%。

表4 硅藻土用量与硅藻土改性沥青性能指标的测定结果

硅藻土用量/%	针入度(100 g, 5 s)/0.1mm			软化点/℃	5℃延度/cm
	15℃	25℃	30℃		
0(基质)	25.2	73.2	113.7	46.0	18.7
9	24.2	60.5	97.8	48.2	7.6
11	23.2	54.3	90.6	48.6	7.4
13	22.7	53.3	89.7	49.5	6.2
15	21.7	51.3	85.9	50.2	6.4
17	22.5	53.9	88.5	50.4	5.9

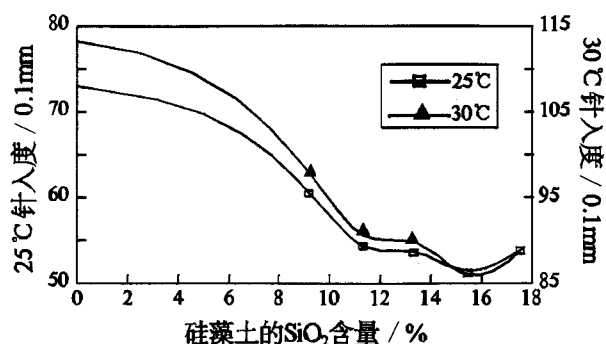


图4 硅藻土掺入量及其改性沥青针入度的关系

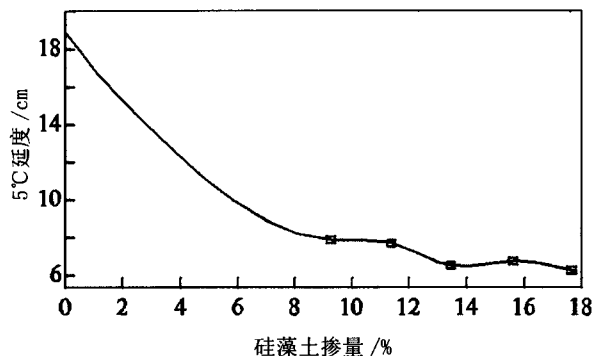


图6 硅藻土掺入量与硅藻土改性沥青延度的关系

4 硅藻土改性沥青动稳定度及其影响因素

动稳定度 DS 是沥青混凝土路面高温稳定性好坏的重要指标。交通部《公路沥青路面施工技术规范》要求,改性沥青的动稳定度 DS 应该大于2 800次/mm。硅藻土改性沥青第一代产品的动稳定度 DS 最低860次/mm,最高2 710次/mm,个别极值达到3 488次/mm,达不到交通部的规范要求。后来研制的硅藻土改性沥青第二代产品的动稳定度 DS 普遍在4 000~7 000次/mm,并且可以根据用户的需求来调整动稳定度 DS 的数值。

国外研究沥青混合样得出的经典说法是:沥青混合料的高温抗车辙能力,有60%依赖矿料级配的镶嵌作用,沥青粘结剂只有40%的贡献。总结我们国家107条公路的实验室研究结果和实践经验,影响硅藻土改性沥青粘结剂动稳定度的因素主要有以下几个方面。

4.1 硅藻土的质量对动稳定度的影响

硅藻土的质量主要是非晶质 SiO₂ 的含量、硅藻种属、孔径、粒度、比表面积及粘土矿物种类、含量等,其中化学成分和矿物组成是第一位的,物理性质是第二位的。在化学成分和矿物组成中,非晶质的硅藻蛋白石是主要因素,但也不是非晶质硅藻蛋白石含量越高越好(可以达到 92%),往往是其中含有一定量的粘土矿物,通过改性改变粘土矿物的某些性能,反而沥青的改性效果更好,动稳定度更高,高温稳定性也更好。物理性质中,粒度和比表面积最关键,同样的原料,粉碎到1 000目比 325 目改性效

果要好。表 5 是不同 SiO₂ 含量的硅藻土对硅藻土改性沥青动稳定度影响的试验结果。

4.2 硅藻土中的硅藻植物群对动稳定度的影响

硅藻土中的硅藻种属对动稳定度有一定的影响,以直链藻和圆链藻相比,由于直链藻呈柱状,微孔较大,沥青容易被吸入微孔中而形成“锚钉”,从而提高硅藻土改性沥青的抗剪性能,因此以直链藻为优势种的硅藻土加入沥青中以后动稳定度要大。图 7 是直链藻和圆链藻相比温度与抗车辙因子的变化情况。

表 5 不同 SiO₂ 含量的硅藻土对硅藻土改性沥青动稳定度的影响结果

样品编号	SiO ₂ 含量/%	非晶质 SiO ₂ 含量/%	平均粒径/ μm	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	沥青标号	混合料类型	混合料用量/%	基质沥青动稳定度/(次 $\cdot\text{mm}^{-1}$)	硅藻土改性沥青动稳定度/(次 $\cdot\text{mm}^{-1}$)
1	87.2	85	15.1	36.8	90 [#]	AC-16	14	775	2710
2	82.9	82.5	16.5	29.5	90 [#]	AC-16	14	775	2598

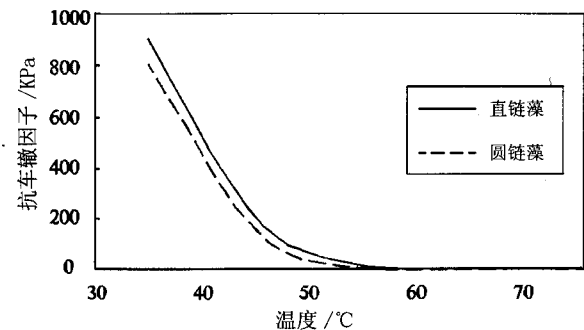


图 7 硅藻土用量 15% 时温度与抗车辙因子的关系

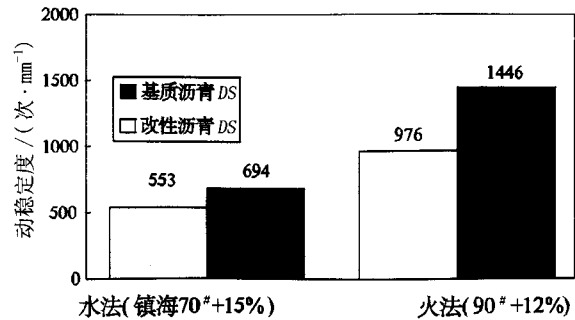


图 8 水法提纯和火法提纯对动稳定度的影响比较

4.3 提纯方法对动稳定度的影响

用作沥青改性剂的硅藻土,有水法提纯和火法提纯两种方法。试验证明(图 8),火法提纯比水法

提纯的效果好,火法提纯的动稳定度都比水法提纯的要大。

4.4 硅藻土用量对动稳定度的影响

硅藻土用量对动稳定度的影响最大,但并不是用量越多越好,从图 9 可以发现,硅藻土有一个最佳掺入量,大约为 11% ~ 13%。

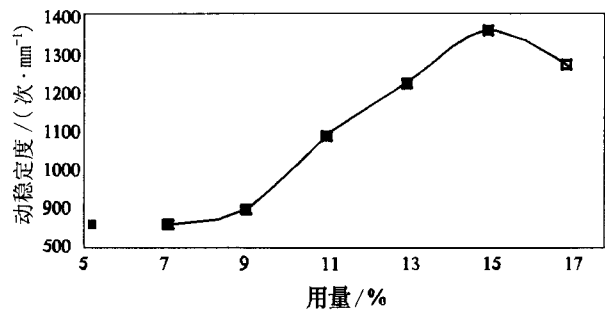


图 9 硅藻土用量与动稳定度的关系

4.5 沥青品牌和标号对动稳定度的影响

不同品牌的硅藻土改性沥青,改性效果不同,动稳定度有差异;同一品牌的硅藻土改性沥青,见表 6。90[#] 的比 70[#] 的动稳定度提高幅度要大。

表 6 不同品牌的 90# 硅藻土改性沥青的动稳定度试验结果

沥青品牌	沥青用量/ %	硅藻土用量/ %	动稳定度/ (次·mm ⁻¹)
茂名	4.7	0	293
	4.7	10	293.1
	4.7	15	815
埃索	5.0	0	306
	5.0	10	407.8
	4.7	15	807
壳牌	4.6	0	240
	4.6	10	288.8
	4.6	15	820

注:细粒级偏多,动稳定度偏低。

4.6 复合对动稳定度的影响

复合对提高硅藻土改性沥青的动稳定度作用最大。复合材料有很多种,通过复合提高硅藻土改性沥青的动稳定度比强求 SiO₂ 含量的提高效果还要好。试验结果见表 7。

表 7 复合对沥青混合料(AC-131 型)动稳定度的影响

混合料类型	油石 比/%	轮压/ MPa	试验温 度/℃	动稳定度/ (次·mm ⁻¹)
70# 沥青混合料	5.5	0.7	60	1876
70# 沥青 + 8% 硅藻土	5.5	0.7	60	2379
70# 沥青 + 5% 硅藻土 + 5% 橡胶粉	5.5	0.7	60	2526

此外还有集料的种类、酸碱度、强度、表面形态、混合料类型、级配、粉胶比、油石比等因素对动稳定度都有影响,不再赘述。

5 结论

(1)以硅藻土为主要原料制备的硅藻土改性沥青改性剂,经过多年的研究、生产和推广应用,证明具有良好的改性效果。其产品已经由第一代发展到第二代,型号由 1 个发展到 5 个,第一代产品主要用于县乡公路,也用于作升级配沥青磨耗层的填料,取代等量矿粉,降低混合料的析漏损失和飞散损失。第二代产品可以在各种不同气候条件下的高速公路中推广使用。

(2)制备硅藻土改性沥青改性剂所用的硅藻土,非晶质 SiO₂ 应在 60% 以上,而且以直链藻为优势种的硅藻土比以圆筛藻、小环藻为优势种的硅藻土改性效果好。硅藻土中的粘土矿物并非完全有害,只要脱羟、改性反而有益。加工粒度宜细不宜粗,最好能有 70% 达到 1 000 目。

(3)硅藻土的提纯,“火法”比“水法”好;改性剂的使用,“湿法”比“干法”好。

参考文献:

- [1] 陈晓龙,等. 硅藻土提纯及其在改性沥青中的应用基础研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2007(增刊).
- [2] 王国安,等. 硅藻土改性沥青胶浆高温性能评价[J],公路工程,2010(1).
- [3] 王国安,等. 硅藻土在改性沥青中的应用[J]. 世界地质,2006(4).
- [4] 张贤康. 硅藻土材料对沥青混合料性能的影响[D]. 重庆:重庆交通大学,2008.