

文章编号:1007-9629(2022)03-0278-07

盐化物材料中蓄盐载体的选择及最优配合比

吴欣桐¹, 张志清^{1,*}, 朱 江², 李 振³

(1.北京工业大学 北京市交通工程重点实验室,北京 100124; 2.北京市市政工程设计研究总院有限公司,北京 100082; 3.中国公路学会,北京 100101)

摘要:为了提高融雪沥青路面的整体性能,对盐化物材料中蓄盐载体的选择及最优配合比进行了研究.通过比表面积、电导率测试及扫描电子显微镜(SEM),比较了不同蓄盐载体对融雪盐的承载性能和缓释性能;通过扭转试验、电导率试验和冻融劈裂试验,评价了不同融雪盐与蓄盐载体配合比条件下盐化物材料的融雪性能与水稳定性.结果表明:大部分融雪盐吸附在蓄盐载体表面,仅有少部分融雪盐存储在蓄盐载体的孔隙之中;蓄盐载体对融雪盐的缓释效果影响不大,掺入表面改性剂可以有效调节材料的缓释性能;盐化物材料中融雪盐与蓄盐载体的质量比越大,在一定程度上其融雪性能越好,水稳定性越差;存在融雪盐与蓄盐载体的最优配合比,能够同时保证融雪性能和路用性能的稳定.

关键词:融雪路面;盐化物材料;蓄盐载体;性能比选;最优配合比

中图分类号:U414

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.03.009

Selection and Optimal Mix Ratio of Carrier in Anti-freeze Materials

WU Xintong¹, ZHANG Zhiqing^{1,*}, ZHU Jiang², LI Zhen³

(1. Beijing Key Laboratory of Transportation Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. Beijing General Municipal Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Beijing 100082, China;

3. China Highway & Transportation Society, Beijing 100101, China)

Abstract: In order to improve the overall performance of anti-freeze asphalt pavement, the selection and the optimal mix ratio of carrier in anti-freeze materials were studied. The storage performance and slow-release performance of different carriers for the deicing chemicals were compared by specific surface area test, conductivity test and scanning electronic microscope(SEM). Based on the torsion test, the conductivity test and the freeze-thaw splitting test, the anti-freeze performance and road performance of anti-freeze material with different ratios of deicing chemicals to carriers were evaluated. The results demonstrate that most of the deicing chemical is adsorbed on the surface of the carrier, and only a small portion is stored in the pores of the carrier. Further, the carrier itself has little effect on the slow-release performance of anti-freeze materials, incorporating surface modifiers can effectively alter the slow-release performance of anti-freeze material. The larger the ratio of deicing chemical to carriers in the anti-freeze material, the better the snow melting performance is to a certain extent, but the worse the water stability is. There is an optimal mix ratio of deicing chemical to carrier, which can ensure the stability of anti-freeze performance and road performance at the same time.

Key words: anti-freeze asphalt pavement; anti-freeze material; carrier; performance comparison; optimal mix ratio

收稿日期:2020-12-04; 修订日期:2021-03-09

基金项目:“十三五”国家重点研发计划(2018YFF0300305);国家自然科学基金资助项目(52178403)

第一作者:吴欣桐(1996—),女,江苏徐州人,北京工业大学硕士生.E-mail: 1121443347@qq.com

通讯作者:张志清(1965—),男,内蒙古卓资人,北京工业大学教授,博士生导师,博士.E-mail: zhangzhiqing@bjut.edu.cn

蓄盐载体主要采用火山岩、沸石等多孔材料来承载、包裹融雪盐,使其不易流失^[1-2]。蓄盐载体对融雪盐的承载能力一般与其孔隙的丰富程度及吸附性能有关。此外,蓄盐载体具有一定的结构承载力和填充孔隙的能力,可以最大程度地减轻由于融雪盐释放所产生的孔隙结构对沥青混合料路用性能的破坏。

蓄盐载体的选择以及融雪盐与蓄盐载体的配合比会影响融雪沥青路面的整体性能。蓄盐载体所能承载的融雪盐越多,盐化物材料的融雪效果越好。然而,盐化物材料中融雪盐的掺量过大,会导致盐析出后混合料的空隙尺寸和数量增大,为水份提供了大量的侵入通道,进而加剧路面的水损害^[3]。

在过去的几十年,为了提高融雪路面的性能,人们对其进行了大量的改进^[4-5]。Liu等^[6]在常用设计方法的基础上,提出了蓄盐沥青混合料组合优化设计方法;Wu等^[7]综合考虑路用性能与融雪性能后,推荐了Mafilon的最佳掺量;Song等^[5]采用热固性环氧沥青来解决掺入融雪剂后沥青混合料性能下

降的问题;还有一些学者通过向沥青混合料中加入聚酯纤维^[8]、橡胶颗粒^[9-12]或向沥青中加入高弹性改性剂^[9,13-14]等方法来改善路面性能。目前,大多数研究是通过外掺添加剂或调节级配的方式来改善融雪沥青路面性能,很少有研究从盐化物材料的内部组成,尤其是蓄盐载体的角度去改善融雪沥青路面性能。

因此,本文从载体对融雪盐存储性能、吸附性能和缓释性能影响的角度进行综合分析,并结合微观形貌分析验证,探讨载体的选择方法;同时兼顾融雪效果与路用性能的关系,确定融雪盐与载体的最优配合比,以提高融雪沥青路面的整体性能。

1 材料选择和试验方法

1.1 材料选择

1.1.1 载体

本文选用6种材料作为载体的研究对象(分别命名为A、B、C、D、E、F),细度均为76 μm ,如图1所示。

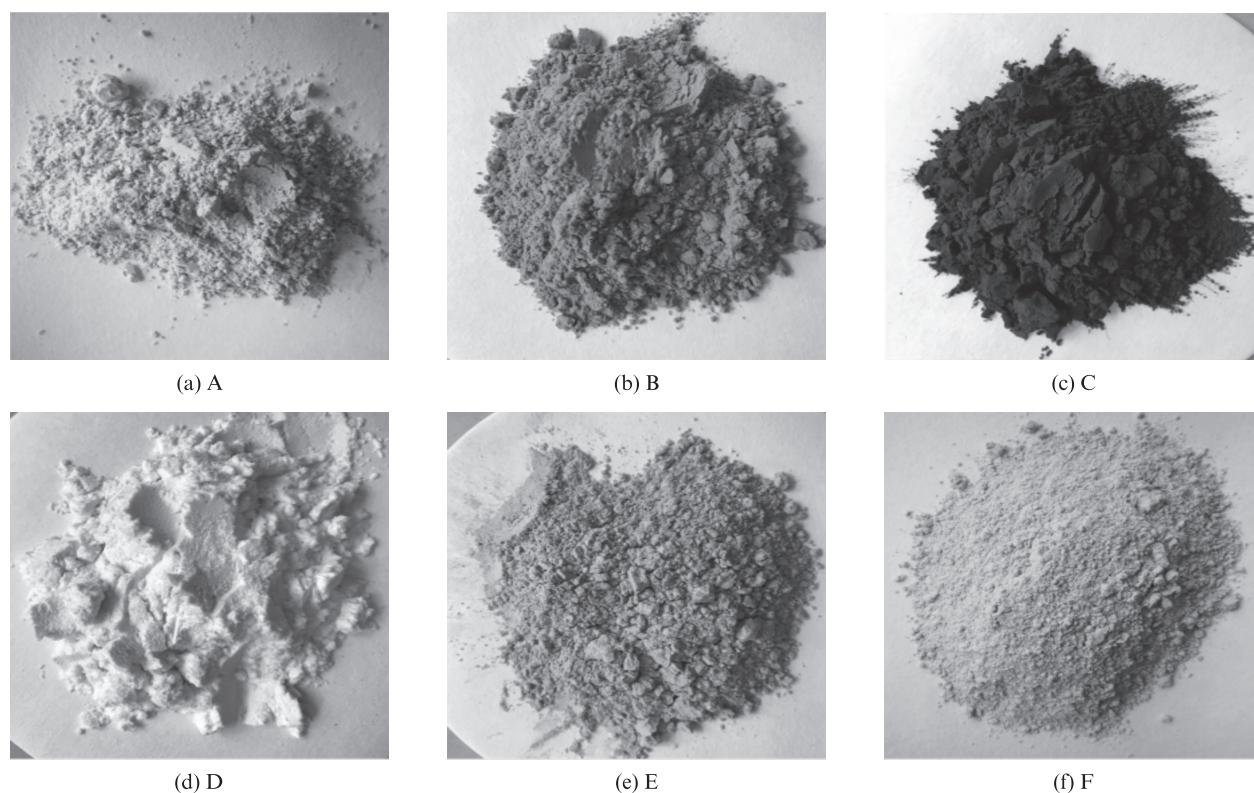


图1 载体
Fig. 1 Carrier

A、E、F均为含水的碱或碱土金属铝硅酸盐矿物,产自河北,目前全世界已发现40多种。其中,A、E经过特殊工艺处理,理论上比普通材料具有更高的

离子交换能力和更强的吸附性能。B是一种具有链层状结构的含水富镁铝硅酸盐黏土矿物,产自江苏。由于其具有特殊的物理化学性质和工艺性能,因此在

石油、化工、建材、造纸、医药、农业等方面得到了广泛的应用.C是由一种火山岩磨成的粉末,产自河北.火山岩是岩浆经火山口喷出到地表后冷凝而成的喷出岩,表面非常粗糙且布满小孔,富含矿物质与微量元素.D是一种硅质岩石,化学组成主要是 SiO_2 ,含有少量的 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 和有机质,具有孔隙度大、吸收性强、化学性质稳定、耐磨、耐热等特点,产自吉林.

1.1.2 融雪盐

氯盐会对水源、植被以及道路附属结构造成损害,甚至会危害动物和人类的身体健康.有机融雪盐不仅环保,并且融雪抑冰能力较强,故本文选用 HCOONa 作为融雪盐.

1.1.3 沥青

沥青选用SBS1-C型改性沥青,其基本性能如表1所示.

表1 沥青的基本性能
Table 1 Basic properties of asphalt

Property	Measured value
Penetration(25 °C, 100 g, 5 s)/(0.1 mm)	68
Softening point/°C	78
Ductility(5 cm·min ⁻¹ , 5 °C)/cm	34.8
Kinematic viscosity(135 °C)/(Pa·s)	1.705
Flash point/°C	268
Solubility/%	99.9

1.1.4 表面改性剂和骨料

表面改性剂选用x和p,均为无色透明液体,具有憎水效果.其中,x无明显刺激性气味,p稍有刺激性气味和有机胺味.粗细集料为石灰岩材质,矿粉为石灰岩材质磨制而成,均产自中国张家口且满足JTG F40—2004《公路沥青路面施工技术规范》的技术要求.

1.2 试验方法

1.2.1 盐化物材料和沥青胶结料的制备

(1)盐化物材料制备 首先,将融雪盐和载体按照一定比例混合后加入蒸馏水,用搅拌器搅拌均匀;然后,放入烘箱中烘干至恒重,将烘干物破碎研磨至矿粉细度;最后,按照剂量称取表面改性剂并掺入盐化物材料中,搅拌均匀,放入150 °C的烘箱中烘2 h后取出.

(2)沥青胶结料制备 按粉油比(质量比)1:1将盐化物材料加入沥青中,迅速搅拌均匀,然后称取20 g倒入橡胶圈中,放置1 d使其完全凝固,取出后即制成沥青胶结料,如图2所示.

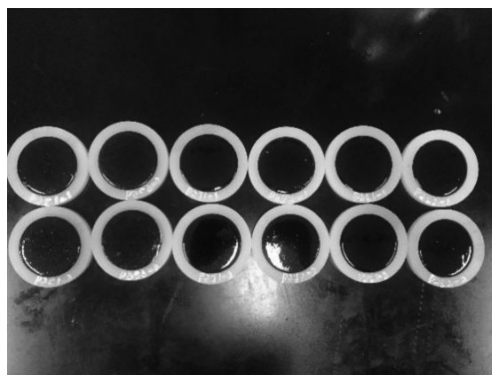


图2 沥青胶结料

Fig. 2 Salt-based asphalt binder

1.2.2 载体选择试验

首先采用Quantachrome Instruments生产的Autosorb iQ型吸附脱附仪测试材料的比表面积和总孔体积,然后以电导率为指标对不同材料的吸附性能和缓释性能进行比较,并通过日立S-3400N扫描电子显微镜(SEM)对盐化物材料的微观形貌进行观察.

电导率试验采用上海雷磁DDS-307型电导率仪,考虑温度对电导率的影响,调节电导率仪的温度补偿器,使仪器示值始终为溶液在25 °C时的电导率.

(1)吸附性能试验 将相同质量的载体放入饱和的 HCOONa 溶液中,搅拌9 h,静置24 h后进行过滤,将剩余物质烘干至恒重,粉碎后即制得吸附性能试验试样.称取相同质量的试样放入蒸馏水中,每隔20 min测试1次溶液的电导率.

(2)缓释性能试验 制备掺入不同载体的沥青胶结料并将其置于装有400 mL蒸馏水的烧杯中,同时在底部垫纸以防沥青黏壁,每隔一段时间测试并记录溶液的电导率.

1.2.3 融雪盐与载体最优配合比试验

采用扭转试验、电导率试验以及冻融劈裂试验,评价融雪沥青混合料的融雪性能及水稳定性能,对盐化物材料中载体与融雪盐的最优配合比进行研究.为了保证试验结果的可靠性,每个试验组包含4个试件.

(1)扭转试验 通过测量冰与试件之间的扭转力,间接评价不同融雪盐与载体配比时盐化物材料的融冰雪效果.扭转力越小,冰雪与路面的黏结力越小,融雪抑冰的效果越好.该装置由扭力扳手和模具组成.试验步骤如下:①制备不同融雪盐与载体配比($m(\text{融雪盐}):m(\text{载体})=1.5:1.0、2.5:1.0、3.5:1.0、4.5:1.0$)的盐化物材料,代替矿粉掺入沥青混合料中制备马歇尔试件,掺量(质量分数,下同)为5%.②在马歇尔试件表面用白色油性笔画上等直径的圆,用滴

管称取相同质量的蒸馏水,在圆内均匀涂开,然后均匀放置4个模具.③放入恒温箱中,并保证试件表面水平,90 min后取出,迅速用扭力扳手扭掉模具,记录扭力值.扭转试验在马歇尔试件制备后2 d内完成,以免盐分析出影响试验结果.试验过程如图3所示.

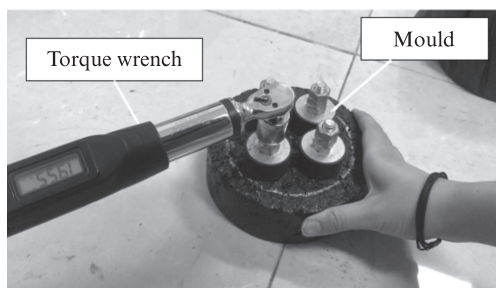


图3 扭转试验
Fig. 3 Torsion test

(2)电导率试验 为比较不同融雪盐与载体配比下盐化物材料的盐分析出量与析出速率,制备不同融雪盐与载体配比的沥青胶结料,置于装有400 mL蒸馏水的烧杯中,每隔一段时间测试并记录溶液的电

导率.

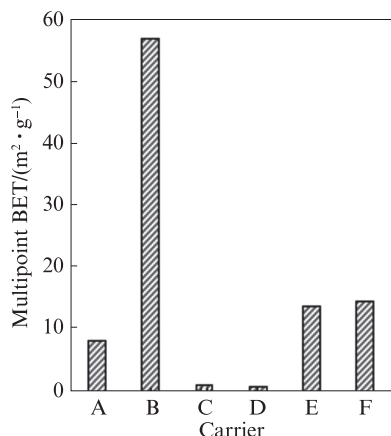
(3)冻融劈裂试验 沥青混合料冻融劈裂试验依据JTGE20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》中的“T0729-2000”进行.采用级配设计良好的SMA-13沥青混合料,盐化物材料掺量为5%.

2 结果和讨论

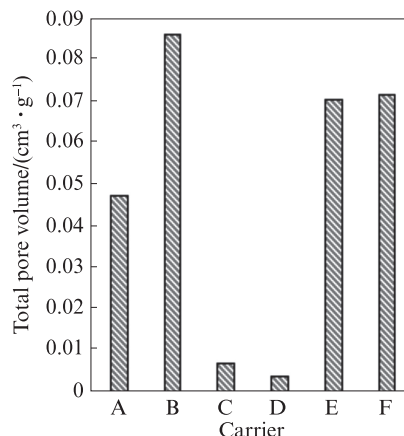
2.1 蓄盐载体的性能分析与选择

2.1.1 比表面积和总孔体积

理论上,比表面积和总孔体积越大,说明材料的孔结构越丰富,对融雪盐的存储能力越强.图4为6种材料的比表面积和总孔体积.由图4可见,6种材料的多点BET比表面积由大到小的顺序与总孔体积大小顺序一致,为 $B > F > E > A > C > D$,其中B远远优于其他5种,C、D远远劣于其他材料.因此,6种材料理论上对融雪盐的存储性能由大到小为 $B > F > E > A > C > D$.仅从比表面积与总孔体积来看,B更适合作为载体.



(a) Multipoint BET



(b) Total pore volume

图4 6种材料的比表面积与总孔体积

Fig. 4 Multipoint BET and total pore volume of six kinds of material

2.1.2 吸附性能分析

吸附性能试验中电导率测试的最终结果如图5(a)所示.溶液的电导率越大,说明其离子浓度越高,吸附的融雪盐越多.由图5(a)可见,6种材料对HCOONa的吸附能力由大到小的排序是 $A > B > D > E > F > C$,其中A对HCOONa的吸附能力最好,若仅从吸附性能考虑,A更适合作为载体.

将6种材料的吸附性能与比表面积和总孔体积对比可以发现,两者并不一致.与其他5种材料相比,A的比表面积与总孔体积较小,但吸附性能最优,且远远优于其他材料.B的比表面积和总孔体积最大,

但对融雪盐的吸附能力比A差.究其原因,与A和B内部的孔隙结构和孔径大小有关,A内部多为连通孔隙且孔径较大,B多为封闭孔隙且孔径较小,所以融雪盐更容易存储并吸附在A上.因此,若仅根据材料的比表面积来选择,并不能优选出最佳的蓄盐载体.

图5(b)为吸附性能试验中溶液电导率随时间的变化.由图5(b)可见,6种材料制备的盐化物放入蒸馏水后,溶液的电导率均迅速增大,推测是因为大部分融雪盐吸附在载体表面,遇水能很快溶解的缘故.用比表面积相对较大的材料A、B、E、F制备的盐化物材料,其溶液电导率在1 min后随着搅拌时间的延

长,有缓慢上升的趋势.这说明搅拌过程中仍有融雪盐慢慢析出并溶解于水中,推测这部分融雪盐存储在材料内部孔隙之中,由于析出通道狭小,所以析出速度较慢.上述现象说明多孔材料对融雪盐的析出

具有一定的缓释作用,但效果不明显.因此,在盐化物材料的研制过程中,一般需要加入表面改性剂来调节盐化物材料的性能,以减缓盐分的释放速度,增加融雪路面的耐久性.

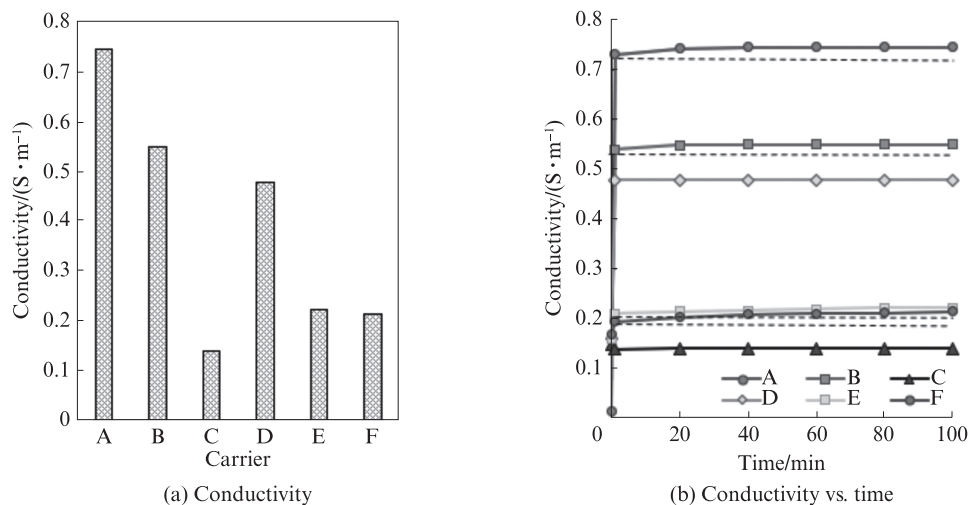


图5 6种材料的吸附性能评价结果

Fig. 5 Adsorption performance evaluation results of six kinds of material

2.1.3 微观形貌分析

为了探究盐化物材料中融雪盐在载体中的存在状态,从微观层面更深入地探索载体的性能及选择方法,采用SEM观察了自制盐化物材料与某进口盐化物材料的微观形貌,结果如图6所示.由图6中可见,不管是自制盐化物,还是某进口盐化物,大部分

融雪盐均吸附在载体表面,仅有少部分融雪盐存储在载体的孔隙之中.因此,从最大程度承载融雪盐的角度考虑,载体的选择应主要以吸附性能为主.此外,盐化物材料的形状不规则且表面粗糙,这使得其与沥青的黏结性更好,能够在沥青混合料中代替矿粉发挥良好的填料作用.

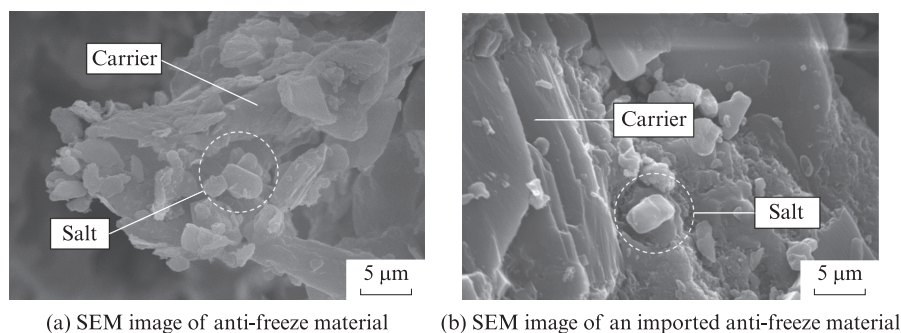


图6 2种盐化物材料的微观结构

Fig. 6 Microstructure of 2 kinds of anti-freeze material

2.1.4 缓释性能分析

基于对载体承载性能的研究,从6种材料中优选出A、B、E、F 4种,研究载体对融雪盐缓释性能的影响.图7(a)为掺入不同载体的盐化物材料电导率随时间的变化情况,图7(b)为以A为载体,并掺入不同种类、不同剂量表面改性剂后盐化物材料的电导率.

从图7(a)可以看出,不同载体对融雪盐缓释性能的影响差异较大,这是由载体本身的性质引起的.以E和F为载体时,电导率较小且上升速度缓慢,说

明盐析出量较少且析出速度较慢,材料对融雪盐具有较好的缓释作用.以A为载体时,溶液电导率较大且上升速度较快,说明盐分能够很快析出,发挥较好的融雪效果,但缓释性较差.

从图7(b)可以发现,加入表面改性剂后电导率的上升速度明显降低,盐化物材料的缓释性能得到了有效改善.因此,掺入不同种类、不同剂量的表面改性剂,可以对盐化物材料的缓释性能进行动态调节.所以,在盐化物材料的研发过程中,可以根据实

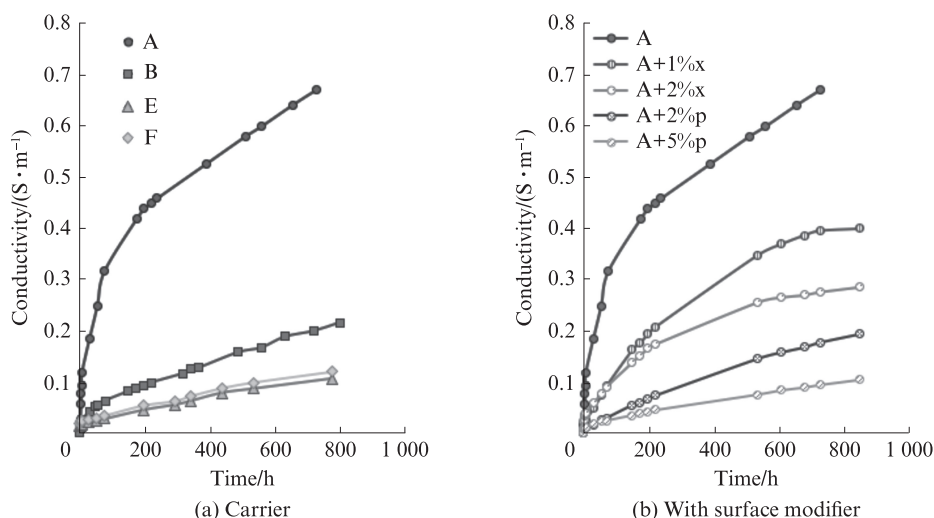


图7 缓释性能评价结果

Fig. 7 Slow-release performance evaluation results

际工程的需要,在即时融雪性与长期有效性之间找到平衡,从而选择最适合的表面改性剂及表面改性剂的最佳掺量。

综上所述,通过对载体比表面积与总孔体积测试、吸附性能以及缓释性能的综合分析,并通过微观层面进行分析验证,载体的选择应主要以吸附性能为主,盐化物材料的缓释性能可以由表面改性剂来调节。本文的6种材料中,A是最适宜做载体的材料。

2.2 融雪盐与载体最优配合比的确定

2.2.1 扭转试验

图8为扭转试验结果。由图8可见:(1)在整个试验温度范围内,蓄盐沥青路面的扭转力均低于普通沥青路面,且温度越低,蓄盐沥青路面的融冰性能越突出。在 -25°C 时,蓄盐沥青路面的扭转力与普通沥青路面相比,降低了75%左右。(2)不同融雪盐与载体配比盐化物材料的扭转力曲线总体趋势相似,随着温度的降低,扭转力增大。但当温度降低到 -20°C 以下时,扭转力迅速变大。这是由于蓄盐沥青路面主动融雪抑冰效果有限,当温度过低时,融雪抑冰效果不明显,此时需要结合人工或机械清除等其他方法。(3)在一定范围内,融雪盐与载体的质量比越大,蓄盐沥青混凝土的扭转力越小,融雪抑冰效果越好。但当 $m(\text{融雪盐}):m(\text{载体})$ 为3.5:1.0和4.5:1.0时,扭转力曲线几乎重合,说明这2种配比下蓄盐沥青路面的除冰雪效果相差不大。甚至在有些温度下,当 $m(\text{融雪盐}):m(\text{载体})=3.5:1.0$ 时,蓄盐沥青路面表现出更优越的除冰雪效果。因此,从融雪抑冰性能考虑, $m(\text{融雪盐}):m(\text{载体})=3.5:1.0$ 为本文盐化物材料的最优配合比。

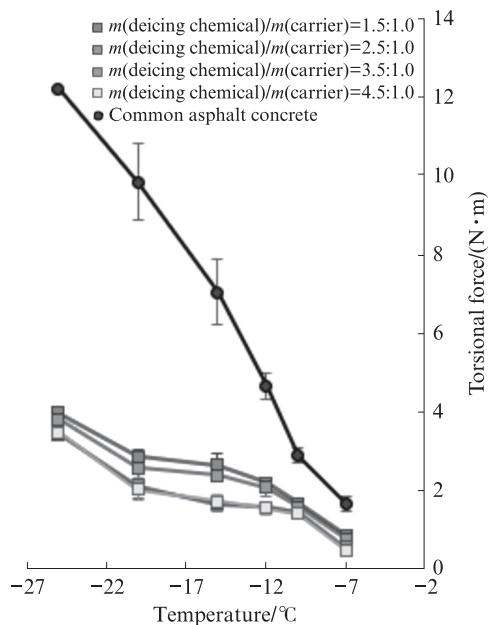


图8 扭转试验结果

Fig. 8 Torsion test results

2.2.2 电导率试验

图9为不同融雪盐与载体配比盐化物材料的电导率。由图9可见:随着融雪盐与载体的质量比增大,溶液的电导率增大,说明有更多的融雪盐析出并溶于水,能够发挥更好的融雪效果;当 $m(\text{融雪盐}):m(\text{载体})$ 为1.5:1.0、2.5:1.0和3.5:1.0时,电导率曲线平缓且匀速上升,说明盐分均匀析出,此时融雪路面的耐久性较好,路用性能稳定;当 $m(\text{融雪盐}):m(\text{载体})$ 增大到4.5:1.0时,融雪盐的析出量和析出速率迅速增大,说明当融雪盐与载体的质量比过大时,表面改性剂和载体对融雪盐的包裹效果较差,导致融雪盐快速析出,这极大程度地降低了盐化物材料的耐

久性,并影响融雪路面的路用性能,尤其是水稳定性.此外, $m(\text{融雪盐}):m(\text{载体})=3.5:1.0$ 时的电导率大于某进口融雪剂,说明相同时间内盐析出量比进口融雪剂多,融雪效果好.

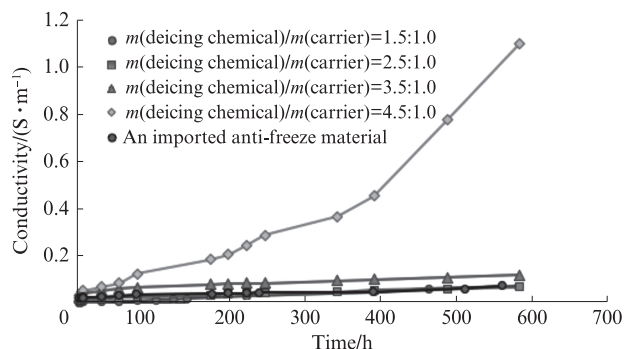


图9 不同融雪盐与载体配比盐化物材料的电导率

Fig. 9 Conductivity of anti-freeze material with different mix proportions

2.2.3 冻融劈裂试验

由于冻融劈裂试验能够形象地反映蓄盐沥青路面的实际状态,因此本文采用冻融劈裂试验来表征沥青混合料的水稳定性.不同融雪盐与载体配比盐化物材料的冻融劈裂残留强度比(TSR)见表2.由表2可见: $m(\text{融雪盐}):m(\text{载体})$ 越大,沥青混合料的冻融劈裂强度越小;当 $m(\text{融雪盐}):m(\text{载体})$ 小于3.5:1.0时,沥青混合料的冻融劈裂强度满足规范要求,而当二者比例降低到4.5:1.0时,冻融劈裂强度急剧下降,不再满足规范要求.

表2 不同融雪盐与载体配比盐化物材料的冻融劈裂残留强度比
Table 2 TSR of anti-freeze material of different ratios of deicing chemical to carrier

$m(\text{deicing chemical})/m(\text{carrier})$	TSR/%
1.5:1.0	88.4
2.5:1.0	87.3
3.5:1.0	86.7
4.0:1.0	72.6

2.2.4 综合分析

通过扭转试验、电导率试验与冻融劈裂试验,得到了一致的结论,在能够充分保证盐化物材料融雪性能和路用性能的基础上, $m(\text{融雪盐}):m(\text{载体})=3.5:1.0$ 为本文盐化物材料的最优配合比.

在扭转力试验中,载体对融雪盐的承载能力有限,当融雪盐掺量过多时,部分融雪盐无法被载体承载,在蓄盐沥青混合料制备过程中容易损耗,导致融雪抑冰能力下降.所以,盐化物材料的融雪抑冰效果并不随着融雪盐含量的增加而无限限制的线性增强.

融雪盐与载体的质量比过大,不仅不会增强路面的融雪性能,反而会降低路用性能.这一结论在电导率试验和冻融劈裂试验中得到了验证,当 $m(\text{融雪盐}):m(\text{载体})$ 大于3.5:1.0时,电导率迅速增大,融雪盐快速析出,留下的孔隙结构使蓄盐沥青混凝土的冻融劈裂强度迅速降低.因此,兼顾路用性能与融雪性能,能够合理确定融雪盐与载体的最优配合比,并且进一步验证了以电导率为指标选择蓄盐载体的合理性.

3 结论

(1)蓄盐载体对融雪盐的承载能力与其孔隙丰富程度和吸附能力有关,大部分融雪盐吸附在载体表面,仅有少部分融雪盐存储在载体孔隙之中.

(2)蓄盐载体对融雪盐的缓释效果影响不大,掺入表面改性剂可以有效调节材料的缓释性能.因此,载体的选择应主要考虑载体对融雪盐的吸附性能.

(3)融雪盐与载体的质量比过大,不仅不能有效增强路面的融雪性能,反而会降低路用性能和耐久性,并且提高工程造价.兼顾融雪沥青路面的融雪性能与路用性能,能够合理确定盐化物材料中融雪盐与蓄盐载体的最优配合比,充分发挥融雪路面的整体性能.

参考文献:

- [1] 谭忆秋,侯明昊,单丽岩,等.蓄盐沥青路面缓释络合盐填料的研制[J].建筑材料学报,2014,17(2):256-260.
TAN Yiqiu, HOU Minghao, SHAN Liyan, et al. Development of sustained release complex salt filler for asphalt pavement included salt[J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(2): 256-260. (in Chinese)
- [2] PENG C, YU J Y, ZHAO Z J, et al. Preparation and properties of a layered double hydroxide deicing additive for asphalt mixture[J]. Cold Regions Science and Technology, 2015, 110:70-76.
- [3] WU S Y, YANG J, YANG R C, et al. Investigation of microscopic air void structure of anti-freezing asphalt pavement with X-ray CT and MIP[J]. Construction and Building Materials, 2018, 178:473-483.
- [4] GAO Y L, HUANG L, ZHANG H L. Study on anti-freezing functional design of phase change and temperature control composite bridge decks[J]. Construction and Building Materials, 2016, 122:714-720.
- [5] SONG Y L, LIU P, REN H. Study on anti-sliding performance of asphalt pavement with mafilon thaw material[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 275/276/277:2029-2032.
- [6] LIU Z Z, SHA A M, HE R, et al. Antifreeze asphalt mixtures design and antifreeze performances prediction based on the phase equilibrium of natural solution[J]. Cold Regions Science and Technology, 2016, 129:104-113.

(下转第293页)