

杨玉晶,孔令云.集料化学成分/乳化沥青体系传质吸附[J].长安大学学报(自然科学版),2021,41(3):22-32.

YANG Yu-jing,KONG Ling-yun. Mass transfer and adsorption of aggregate chemical composition/emulsified asphalt system[J]. Journal of Chang'an University(Natural Science Edition),2021,41(3):22-32.

DOI:10.19721/j.cnki.1671-8879.2021.03.003

集料化学成分/乳化沥青体系传质吸附

杨玉晶¹,孔令云²

(1. 河南省栾卢高速建设有限公司,河南 三门峡 471500; 2. 重庆交通大学
交通土建工程材料国家地方联合工程实验室,重庆 400074)

摘 要:为了探究集料化学成分、乳化剂含量、集料固含量对乳化沥青传质吸附的影响程度,测试了集料主要化学成分(SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 CaCO_3)的比表面积、表面能、pH 值和碱值;应用正交设计法,设计了皂液/集料、乳化沥青/集料化学成分 2 个体系进行对比,测试了 2 种体系溶液的电导率,分析影响乳化沥青传质吸附的集料特性和电导率比值间的关联性。结果表明:就集料化学成分特性而言,各个特性值差异显著,可用于区分集料化学成分;就乳化沥青制备材料而言,乳化剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)溶液的电导率大于十八烷基三甲基氯化铵(STAC)溶液的电导率,稳定剂氯化钙溶液的电导率远大于聚乙烯醇溶液,pH 调节剂溶液的电导率数值都比较大,随着乳化剂、稳定剂、pH 调节剂溶液浓度的增加,三者电导率增幅明显;皂液在经过胶体磨剪切及离心机离心作用后,阳离子型(STAC)和阴离子型(SDBS)皂液的电导率较剪切和离心前变化幅度不大,推荐皂液离心时间 15 min;皂液/集料体系的电导率总体上是大于乳化沥青/集料体系的电导率。集料化学成分是影响乳化沥青/集料体系传质吸附的显著因素,在阳离子型(STAC)乳化沥青中, Al_2O_3 对其电导率比值影响最大,其集料化学成分特性 pH 值与电导率比值关联度明显;在阴离子型(SDBS)乳化沥青中, CaO 、 CaCO_3 对其电导率比值影响较大,其集料化学成分特性碱值与电导率比值关联明显。

关键词:道路工程;乳化沥青;电导率;集料;吸附

中图分类号:U414

文献标志码:A

文章编号:1671-8879(2021)03-0022-11

Mass transfer and adsorption of aggregate chemical composition/emulsified asphalt system

YANG Yu-jing¹, KONG Ling-yun²

(1. Luanlu Expressway Construction Co., Ltd., Sanmenxia 471500, Henan, China; 2. National Local Joint Engineering Laboratory of Traffic Civil Engineering Materials, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: In order to explore the influence of chemical composition of aggregate, emulsifier content and solid content of aggregate on mass transfer and adsorption of emulsified asphalt, the

收稿日期:2020-12-23

基金项目:国家自然科学基金项目(51708071,52078091)

作者简介:杨玉晶(1982-),女,河南郑州人,高级工程师,E-mail:252279352@qq.com。

通讯作者:孔令云(1976-),女,江苏如皋人,教授,博士研究生导师,E-mail:43112443@qq.com。

specific surface area, surface energy, pH value and alkali value of main chemical compositions (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO and CaCO_3) of aggregate were tested. Two systems of soap/aggregate and emulsified asphalt/aggregate chemical composition were designed by orthogonal design method. The conductivities of the two systems were tested, and the correlation between the aggregate characteristics and conductivity ratios was analyzed. The results show that in terms of the characteristics of the chemical compositions of the aggregate, each characteristic value has significant difference, which can effectively distinguish the chemical composition of the aggregate, in terms of the material itself, the conductivity of the emulsifier SDBS solution is greater than that of the STAC solution, the conductivity of the stabilizer calcium chloride solution is much greater than that of the polyvinyl alcohol solution, and the conductivity of the pH regulator solution is relatively high. The conductivity of cationic (STAC) and anionic (SDBS) soap increased significantly with the increase of the concentration of emulsifier, stabilizer and pH regulator, the conductivity of cationic (STAC) and anionic (SDBS) soap changed little after shearing by colloidal mill and centrifugation by centrifuge, and the centrifugation time of soap is 15 min, the conductivity of soap/aggregate system increased significantly. Generally speaking, the conductivity of the system is greater than that of the emulsified/aggregate asphalt system. The chemical composition of the aggregate is a significant factor affecting the mass transfer and adsorption of the emulsified/aggregate asphalt system, in the cationic (STAC) emulsified asphalt, Al_2O_3 has the greatest influence on the conductivity ratio of the system, and the correlation between the pH value of the chemical of the aggregate and the conductivity ratio is obvious, and in the anionic (SDBS) emulsified asphalt, CaO and CaCO_3 have the greatest influence on the conductivity ratio of the system. The alkali value of the chemical composition of the aggregate has obvious correlation with the conductivity ratio. 10 tabs, 8 figs, 30 refs.

Key words: road engineering; emulsified asphalt; electrical conductivity; aggregate; adsorption

0 引言

乳化沥青因其具有节约能源,有效减少环境污染、施工方便快捷等优点^[1-2],在解决道路车辙、裂缝、坑槽、松散等多种路面病害中效果显著^[3-4],被广泛用在微表处^[5-8]、薄层罩面^[9-11]、沥青冷再生混合料^[12-15]等工程应用中。在实际工程应用中,不同集料具有不同的化学成分及表面物理参数,因此选择适宜类型的乳化沥青与集料进行施工,能够达到延长路面寿命,减少路面病害的效果^[16-17]。近年来,有许多学者对集料和乳化沥青的理化性质^[18]、破乳速度及黏附性^[19]等方面展开了研究,同时由于乳化沥青溶液体系涉及离子反应和浓度变化,电导率法逐渐在沥青的相关测定中得到了应用。在集料与乳化沥青的研究方面,李东和等利用粗集料表面构造分析法对辉绿岩、玄武岩、再生骨料等多种粗集料表面进行了分析,并对4种集料混合料的路用性能进行了研究,从形状、波度、粗糙度3个方面对4种集料的构造顺序进行了排序,构造排序从大到小为钢

渣、再生骨料、玄武岩、辉绿岩,混合料的水稳定性和抗滑性与集料表面构造有较强的关联性,高温稳定性和低温抗裂性等与集料表面的构造关系较弱^[20]。孔令云等通过离心-电导率法评价了集料酸碱性对乳化沥青破乳速度的影响,验证了其方法可行性,同时指出集料的酸碱性对阴离子乳化沥青稳定性影响较小,对阳离子乳化沥青破乳速度有加速效果,但其并未对集料的表面能、比表面积等参数进行探究^[21-22]。张久鹏等采用3种不同粒径及酸碱性的集料制备了集料-乳化沥青胶浆,研究集料特性(主要化学成分、比表面积和表面电荷等)对沥青胶浆黏度的影响,研究发现集料的酸性越高越容易破乳,同种岩性下集料比表面积越大,胶浆的初始黏度越大,达到破乳状态的时间就会增加,集料粒径相同情况下,其表面电位越高,破乳速度就越慢,但该文并未对集料化学特性与乳化沥青破乳的关联性进行分析^[23]。胡芙蓉等为探究集料表面特性对集料-沥青黏附性的影响,采用集料图像测试系统(aggregate image testing system, AIMS)及磁悬浮重量平衡系统,获

取并计算出集料的棱角性指标、表面纹理指标以及表面能参数,发现不同加工方式下的集料棱角性表面纹理和表面能指标出现了较大变化,集料-沥青的黏附性会随着其集料指标的变化而发生不同程度的增大或减少,但其并未探讨集料特性与乳化沥青的破乳关系^[24]。

在电导率法与沥青的研究中,李美霞等较早地将电导率法引入石油沥青应用中,测定加入不同的溶剂后渣油和原油体系的电导率出现变化,通过求取一阶电导率增长最大值,证明渣油体系比原油体系更稳定^[25]。张龙力等分析不同渣油的胶体稳定性,以胶体稳定参数为指标,采用正庚烷溶液稀释渣油并测试了不同渣油体系下的电导率,为验证结果的可靠性,对渣油的 4 个组份也分别进行了电导率测试,试验结果表明电导率法在石油沥青中具有良好的应用前景^[26]。曹芯芯等在前者基础上,通过凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)法和电导率法,进一步探究了沥青老化过程中胶体稳定性的变化过程,提出沥青大分子量组分增加是造成沥青胶体稳定性变差的主要原因^[27]。孔令云等基于 Logistics 模型,结合离心电导率法,评价了 4 种集料的乳化沥青破乳速度,试验结果表明,以任意时刻在 Δt 时间前后积分的电导率比值作为破乳速度评价指标,具有较高准确性,碱性集料比酸性集料的破乳速度更快,电导率法在乳化剂/集料混合溶液的吸附中应用具有较高的可行性^[28]。

综上所述,在当前乳化沥青混合料的研究中,一方面,乳化沥青-集料混合乳液在破乳前后,不同地域集料其物理、化学性质均有所不同,集料与沥青会发生不同程度的吸附,进而导致破乳速度有不同变化,故多数研究的出发点以集料本身为研究对象,侧重于集料的碱值、表面构造、物理参数等指标对乳化沥青破乳的影响研究;另一方面,乳化沥青和集料的传质吸附是在瞬间完成,常用的吸附平衡常数、传质速率等参数无法精确测得,如何定量表征这种传质吸附程度的研究较多,目前常用的方法有主观类、胶浆类、沥青混合料类等^[29]。集料的矿物组成、表面化学性质在乳化沥青混合料的研究中更为重要,集料的化学成分和乳化沥青发生吸附的评价研究相对较少。目前常见的集料主要化学成分有 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 CaCO_3 等元素^[18],集料特性对乳化沥青破乳有明显影响的参数有比表面积、表面能、pH 值、碱值等^[30]。

本文以集料主要化学成分代替集料,测得集料

特性参数,通过构建皂液/集料化学成分、乳化沥青/集料化学成分 2 种吸附体系,提出以电导率比值 δ 为评价指标,基于正交试验,分析不同集料化学成分、集料固含量(集料的化学成分质量/皂液质量)、乳化剂含量对电导率比值的影响,进而得到集料化学成分特性与乳化沥青吸附的关联程度。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

1.1.1 沥青材料的选取

本文试验材料为广东茂名 70# 基质沥青,按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)进行性能测试,其基本性能参数如表 1 所示,沥青各项指标均满足要求。

表 1 沥青性能指标要求

Tab. 1 Asphalt performance indexes requirements

试验项目		技术指标	试验结果
针入度(25 ℃, 100 g, 5 s)/0.1 mm		60~80	62
延度(5cm·min ⁻¹ , 10 ℃)/cm		≥ 100	>100
软化点(环球法)/℃		≥46.0	47.5
闪点(COC)/℃		≥ 260	270
蜡含量(蒸馏法)/%		≤ 2.2	1.8
溶解度(三氯乙烯)/%		99.5	99.8
旋转薄膜加热试验	质量损失/%	-0.8~0.8	0.1
	针入度比(25 ℃, 100 g, 5 s)/%	≥ 52.0	66.8
	残留延度(10 ℃, 5 cm·min ⁻¹)/cm	≥ 6	10

1.1.2 集料的选取

试验所选取的集料以石灰岩和玄武岩等的主要化学成分进行替代,即 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 CaCO_3 。

1.1.3 乳化剂的选取

阳离子乳化剂采用十八烷基三甲基氯化铵(STAC),稳定剂采用无水氯化钙,pH 调节剂采用盐酸;阴离子采用十二烷基苯磺酸钠(SDBS),稳定剂采用聚乙烯醇,pH 调节剂采用氢氧化钠。

1.2 试验设备及步骤

1.2.1 乳化沥青制备

采用德国进口小胶体磨进行乳化沥青的制备,如图 1 所示,具体制备流程如图 2 所示。

制备工艺:将沥青倒入容器中,置于 135 ℃烘箱中加热至流动状备用;将 2 种离子型乳化剂和稳定剂按照一定比例溶于 55 ℃的水中,通过加入相应的 pH 调节剂调节至指定值,制成皂液;将皂液置于胶体磨中剪切固定一定时间后,将称量好的沥青加入



图 1 胶体磨
Fig. 1 Colloid mill

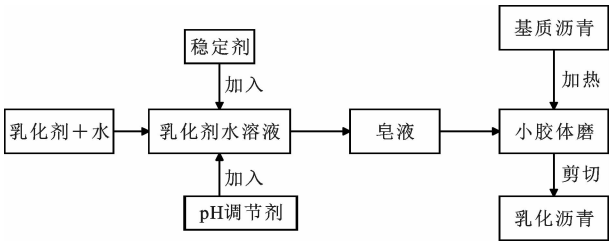


图 2 乳化沥青制备工艺
Fig. 2 Preparation processes of emulsified asphalt

到含有皂液胶体磨中进行剪切和乳化,得到乳化沥青。

具体参数:阳离子型(STAC)乳化沥青乳化剂掺量(质量分数,下同)3.0%~4.0%,皂液温度55℃,油水比5:5,pH=3,剪切时间8min;阴离子型(SDBS)乳化沥青乳化剂掺量3.0%~4.0%,皂液温度60℃,油水比5:5,pH=11,剪切时间8min。

1.2.2 电导率试验

主要设备包括上海 DDSJ-308A 型电导率仪,上海 TG16.5 型高速离心机、超声波清洗机、移液枪、离心管,如图 3 所示。

试验步骤:取试验溶液若干加入到小烧杯中,经过超声波清洗机的超声震荡后,取 25 g 溶液于离心管中并置于离心机中进行离心,如图 4 所示,转速 8 000 r/min,离心时间 15 min。

1.2.3 集料化学成分特性测试

集料化学成分的比表面积通过 V-sorb 2800P 型比表面积分析仪测试,如图 5(a)所示。



(a) 电导率仪



(b) 高速离心机



(c) 超声波清洗机

图 3 电导率试验主要设备
Fig. 3 Main equipments for conductivity test



图 4 移取离心液
Fig. 4 Removal of centrifugal fluid

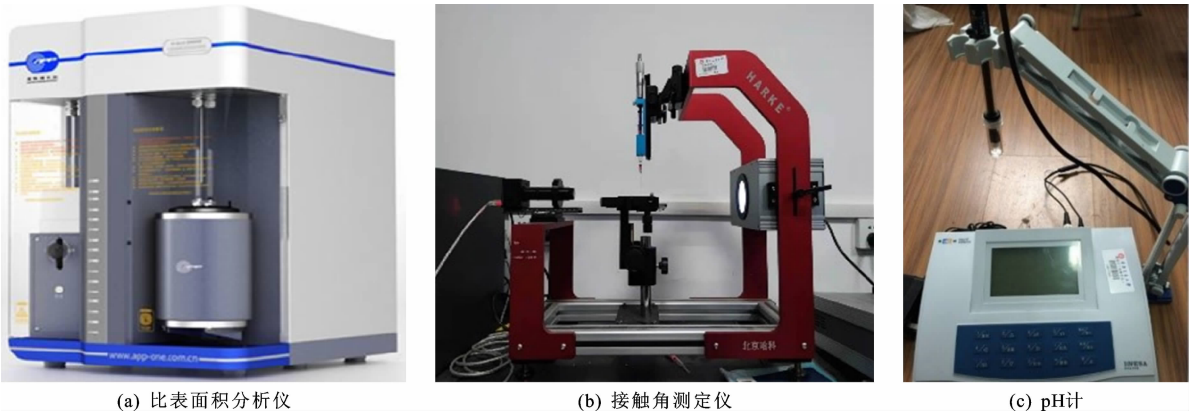


图 5 集料化学成分特性测试设备

Fig. 5 Test equipments for chemical composition characteristics of aggregate

的桥接作用下与集料表面进行吸附,此时离心管上层清液的浓度会发生变化,即会引起电导率的变化。通过测试溶液电导率变化,可以反映乳化沥青的传质吸附程度。各指标测试如下:

(1)原材料电导率的差异性。对不同浓度下的乳化剂(SDBS、STAC)溶液、稳定剂(氯化钙、聚乙烯醇)溶液、pH 调节剂(盐酸、氢氧化钠)溶液进行电导率测试。

(2)剪切和离心试验对皂液电导率的影响。对 STAC 皂液和 SDBS 皂液进行剪切和离心,对试验前后溶液电导率进行测试。

(3)建立皂液/集料、乳化沥青/集料化学成分 2 个吸附体系,采用三因素多水平正交试验分析集料化学成分 A 因素($A_1 \sim A_6$ 水平分别为 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 CaCO_3)、集料固含量 B 因素($B_1 \sim B_3$ 水平分别为 5%、10%、20%)、乳化剂含量 C 因素($C_1 \sim C_3$ 水平分别为 5.6%、6.4%、7.2%)对 2 种体系传质吸附的影响程度,并用极差分析法进行分析。建立 L36(61×32)正交表,设计出三因素多水平的正交试验方案,见表 2,获得 36 组不同水平因素组合下的皂液/集料、乳化沥青/集料化学成分体系电导率数据。

(4)乳化沥青/集料化学成分传质体系灰色关联分析。通过获取的集料化学成分特性数据与电导率比值进行关联,探讨集料化学成分特性与乳化沥青的传质吸附关联程度。

2 结果与分析

2.1 集料化学成分特性

对集料主要化学成分 (SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 CaCO_3) 的特性参数进行测试,结果如

表 3 所示。

表 2 正交试验

Tab. 2 Orthogonal test

序号	集料化学成分 A_i 水平	集料固含量 B_j 水平	乳化剂含量 C_m 水平	序号	集料化学成分 A_i 水平	集料固含量 B_j 水平	乳化剂含量 C_m 水平
1	A_1	B_1	C_1	19	A_1	B_1	C_2
2	A_2	B_2	C_1	20	A_2	B_2	C_2
3	A_3	B_3	C_1	21	A_3	B_3	C_2
4	A_4	B_1	C_1	22	A_4	B_1	C_2
5	A_5	B_2	C_1	23	A_5	B_2	C_2
6	A_6	B_3	C_1	24	A_6	B_3	C_2
7	A_2	B_1	C_1	25	A_2	B_1	C_3
8	A_3	B_2	C_1	26	A_3	B_2	C_3
9	A_1	B_3	C_1	27	A_1	B_3	C_3
10	A_5	B_1	C_1	28	A_5	B_1	C_3
11	A_6	B_2	C_1	29	A_6	B_2	C_3
12	A_4	B_3	C_1	30	A_4	B_3	C_3
13	A_3	B_1	C_2	31	A_3	B_1	C_3
14	A_1	B_2	C_2	32	A_1	B_2	C_3
15	A_2	B_3	C_2	33	A_2	B_3	C_3
16	A_6	B_1	C_2	34	A_6	B_1	C_3
17	A_4	B_2	C_2	35	A_4	B_2	C_3
18	A_5	B_3	C_2	36	A_5	B_3	C_3

表 3 集料化学成分特性

Tab. 3 Characteristic values of aggregate chemical composition

集料化学成分	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	表面能/ ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	pH 值	碱值 ^[30]
SiO_2	1.18	35.14	7.45	0.027
MgO	35.47	36.05	9.41	0.785
Al_2O_3	0.66	64.77	8.92	0.582
Fe_2O_3	2.95	43.12	8.58	0.504
CaO	12.03	25.52	11.45	0.881
CaCO_3	0.51	54.93	8.41	1.000

由表 3 可知: CaCO_3 具有较大的极性分量,表

面能较大;5 种集料化学成分都表现为碱性或中性,其中 CaO 碱性最强,是因为其和水发生了化学反应,生成了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$;由于碱值的测定是用 CaCO_3 消耗的 H^+ 浓度与测定溶液中 CaCO_3 消耗的 H^+ 浓度进行对比,所以 CaCO_3 的碱值为 1。

2.2 皂液组成成分电导率

皂液是由乳化剂、稳定剂、pH 调节剂共同组成,为分析原材料电导率的差异性,本文设置 10 种浓度的乳化剂溶液,7 种浓度的稳定剂溶液,6 种浓度的 pH 调节剂溶液进行电导率测试,具体试验结果如图 6~图 8 所示。

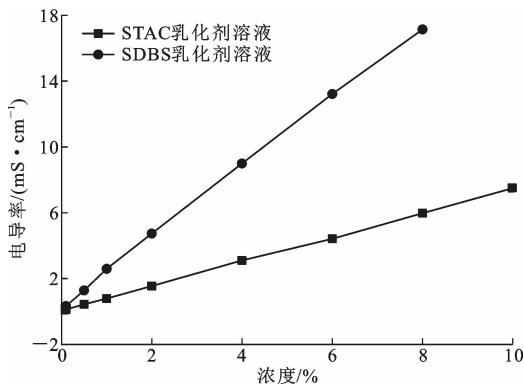


图 6 乳化剂溶液电导率试验结果

Fig. 6 Test results of conductivity of emulsifier solution

从图 6 可知:SDBS 溶液的电导率大于 STAC 溶液的电导率;随着乳化剂含量的增加,SDBS 和 STAC 溶液的电导率均逐渐增大。从图 7 可知, CaCl_2 溶液电导率远大于聚乙烯醇溶液,其原因是 CaCl_2 溶液发生电离,离子浓度增加。从图 8 可知,HCl 溶液和 NaOH 溶液的电导率差异较大,且都随着溶液浓度的增加逐渐增加,NaOH 溶液的电导率总体上小于 HCl 溶液的电导率。

2.3 剪切及离心对皂液电导率影响

由第 2.1 节可知,皂液的不同组成成分之间的电导率差异比较明显,为探讨经过剪切和离心前后皂液电导率的变化情况,分别配置了相同浓度的 STAC 皂液和 SDBS 皂液进行电导率测试,试验结果如表 4 所示。

由表 4 可知:皂液在经过胶体磨剪切前后,阳离子型 STAC 皂液电导率变化幅度为 3.7%,阴离子型 SDBS 皂液电导率变化幅度为 5.8%;与 5 min 离心相比,皂液在经过 15、30 min 离心后,阳离子型 STAC 溶液电导率变化幅度最大为 2.0%,阴离子型 SDBS 皂液电导率变化幅度最大为 2.9%。

综上,阴/阳离子型皂液在经过剪切及离心处理

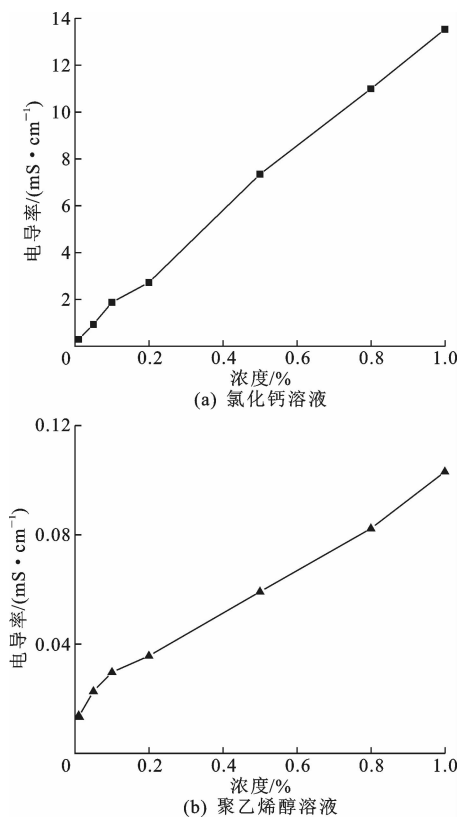


图 7 稳定剂溶液电导率试验结果

Fig. 7 Test results of conductivity of stabilizer solution

后,皂液的电导率变化幅度较小,产生原因是皂液在离心过程中,胶体磨中残留的沥青吸附了一些乳化剂分子造成的。

2.4 两种同体系的电导率变化

2 种体系下的电导率试验结果如表 5 所示。由表 5 可知:

(1)在皂液/集料体系中,STAC 型溶液最大电导率是 6.30 mS/cm,最小电导率值是 2.33 mS/cm;SDBS 型溶液最大电导率是 5.07 mS/cm,最小电导率值是 1.76 mS/cm。

(2)在乳化沥青/集料体系中,STAC 型溶液最大电导率是 4.57 mS/cm,最小电导率是 2.04 mS/cm;SDBS 型溶液最大电导率是 4.32 mS/cm,最小电导率值是 1.59 mS/cm。总体上皂液/集料体系的电导率大于乳化沥青/集料体系。

(3)在同一因素水平下,2 种体系的电导率结果出现了显著差异,其原因分析如下:由于同一因素及水平下的 2 种体系乳化剂用量、集料化学成分的质量一致,若未产生吸附作用,原则上 2 种体系溶液的电导率结果应相近,且沥青本身的电导率很小,故不同的集料化学成分和沥青微粒对乳化剂分子和其他离子产生了不同程度的吸附。

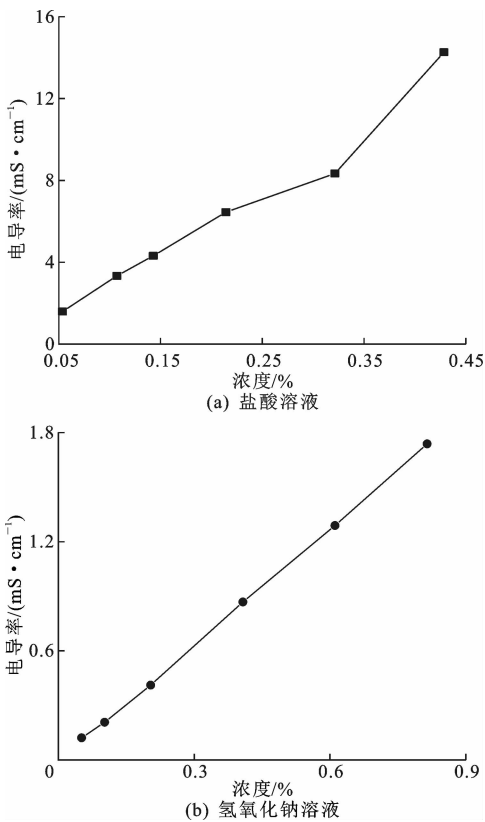


图 8 pH 调节剂溶液电导率试验结果

Fig. 8 Test results of conductivity of pH regulator solution

表 4 剪切、离心后皂液电导率

Tab. 4 Conductivities of soap solutions after shearing and centrifugation

指标	STAC		SDBS	
	电导率/ (mS·cm ⁻¹)	变幅/%	电导率/ (mS·cm ⁻¹)	变幅/%
皂液剪切前	9.510		1.045	
皂液剪切后	9.860	3.7	0.984	-5.8
皂液离心 5 min	7.580		0.749	
皂液离心 15 min	7.530	-0.7	0.745	-0.5
皂液离心 30 min	7.730	2.0	0.727	-2.9

为量化该吸附程度,引入电导率比值 δ

$$\delta=\frac{\alpha(A_iB_jC_m)-\beta(A_iB_jC_m)}{\sigma C_m}$$

式中: α 为皂液/集料体系电导率; β 为乳化沥青/集料体系电导率; σ 为皂液体系电导率。

通过计算,可得 36 组试验数据下的电导率比值,见表 6。将数据导入 SPSS 软件进行极差分析,获取各因素对电导率比值指标的影响规律和趋势,极差分析见表 7。其中: K 为水平因素所对应的试验指标和; k 为 K 的平均值; R 反映该列因素变动时电导率比值的变幅, R 越大说明该因素对电导率比值影响越重要。

表 5 皂液/集料体系、乳化沥青/集料化学成分体系电导率结果

Tab. 5 Electrical conductivity results of soap/aggregate system and emulsified asphalt/aggregate system mS·cm⁻¹

编号	皂液/集料体系		乳化沥青/集料体系	
	STAC	SDBS	STAC	SDBS
A ₁ B ₁ C ₁	6.12	1.99	4.05	1.69
A ₂ B ₂ C ₁	2.33	1.94	2.09	1.70
A ₃ B ₃ C ₁	6.00	1.76	4.33	1.59
A ₄ B ₁ C ₁	5.92	1.92	4.32	1.62
A ₅ B ₂ C ₁	3.32	4.50	2.88	3.30
A ₆ B ₃ C ₁	2.45	2.26	2.07	3.01
A ₂ B ₁ C ₁	2.35	1.94	2.11	3.43
A ₃ B ₂ C ₁	6.20	1.76	4.51	3.52
A ₁ B ₃ C ₁	5.79	1.99	3.47	4.32
A ₅ B ₁ C ₁	3.29	4.29	2.73	3.01
A ₆ B ₂ C ₁	2.60	2.21	2.10	1.80
A ₄ B ₃ C ₁	6.03	1.92	4.19	1.69
A ₃ B ₁ C ₂	6.21	1.85	4.42	1.80
A ₁ B ₂ C ₂	6.06	2.19	3.71	1.87
A ₂ B ₃ C ₂	2.38	2.22	2.18	1.96
A ₆ B ₁ C ₂	2.51	2.50	2.04	1.93
A ₄ B ₂ C ₂	6.30	2.30	4.48	1.77
A ₅ B ₃ C ₂	3.54	5.07	3.00	3.84
A ₁ B ₁ C ₂	6.21	2.20	4.29	1.86
A ₂ B ₂ C ₂	2.47	2.20	2.20	1.96
A ₃ B ₃ C ₂	6.17	2.00	4.47	1.79
A ₄ B ₁ C ₂	6.25	2.33	4.49	1.85
A ₅ B ₂ C ₂	3.44	4.55	2.98	3.43
A ₆ B ₃ C ₂	2.48	2.40	2.12	1.98
A ₂ B ₁ C ₃	2.41	2.50	2.28	2.14
A ₃ B ₂ C ₃	6.15	2.29	2.24	2.04
A ₁ B ₃ C ₃	5.89	2.61	2.28	2.11
A ₅ B ₁ C ₃	3.44	4.94	3.18	3.52
A ₆ B ₂ C ₃	2.60	2.79	2.28	2.10
A ₄ B ₃ C ₃	5.77	2.54	2.24	2.04
A ₃ B ₁ C ₃	6.20	2.21	2.24	2.09
A ₁ B ₂ C ₃	6.18	2.59	2.28	2.04
A ₂ B ₃ C ₃	2.39	2.47	2.24	2.02
A ₆ B ₁ C ₃	2.63	2.78	2.42	2.02
A ₄ B ₂ C ₃	5.97	2.48	4.57	2.06
A ₅ B ₃ C ₃	3.50	5.00	3.15	4.32

可知:集料化学成分是影响溶液电导率比值的最大影响因素。STAC 体系电导率比值指标的影响因素从大到小分别是:集料化学成分、乳化剂含量、集料固含量。在集料化学成分中,Al₂O₃ 是影响 δ 指标的最大因素,Fe₂O₃ 和 SiO₂ 其次,其他化学成分相对来说影响较小。SDBS 体系电导率比值指标的影响因素从大到小分别是集料化学成分、集料固

表 6 电导率比值结果

Tab. 6 Results of conductivity ratios

编号	电导率比值		编号	电导率比值	
	STAC	SDBS		STAC	SDBS
$A_1B_1C_1$	0.299	0.102	$A_1B_1C_2$	0.272	0.106
$A_2B_2C_1$	0.035	0.081	$A_2B_2C_2$	0.039	0.076
$A_3B_3C_1$	0.241	0.057	$A_3B_3C_2$	0.241	0.067
$A_4B_1C_1$	0.232	0.103	$A_4B_1C_2$	0.250	0.150
$A_5B_2C_1$	0.064	0.411	$A_5B_2C_2$	0.065	0.453
$A_6B_3C_1$	0.056	0.159	$A_6B_3C_2$	0.051	0.134
$A_2B_1C_1$	0.034	0.075	$A_2B_1C_3$	0.018	0.107
$A_3B_2C_1$	0.244	0.046	$A_3B_2C_3$	0.544	0.073
$A_1B_3C_1$	0.334	0.098	$A_1B_3C_3$	0.503	0.145
$A_5B_1C_1$	0.082	0.436	$A_5B_1C_3$	0.036	0.414
$A_6B_2C_1$	0.072	0.140	$A_6B_2C_3$	0.045	0.202
$A_4B_3C_1$	0.265	0.079	$A_4B_3C_3$	0.491	0.148
$A_3B_1C_2$	0.254	0.015	$A_3B_1C_3$	0.550	0.034
$A_1B_2C_2$	0.333	0.100	$A_1B_2C_3$	0.542	0.160
$A_2B_3C_2$	0.028	0.082	$A_2B_3C_3$	0.020	0.130
$A_6B_1C_2$	0.067	0.180	$A_6B_1C_3$	0.030	0.222
$A_4B_2C_2$	0.259	0.167	$A_4B_2C_3$	0.194	0.122
$A_5B_3C_2$	0.077	0.386	$A_5B_3C_3$	0.049	0.196

表 7 极差分析结果

Tab. 7 Range analysis results

参数	STAC 体系			SDBS 体系		
	A_i	B_j	C_m	A_i	B_j	C_m
K_1	2.284	2.124	1.956	0.711	1.944	1.786
K_2	0.175	2.436	1.938	0.550	2.029	1.915
K_3	2.074	2.356	3.021	0.292	1.682	1.955
K_4	1.690			0.770		
K_5	0.373			2.297		
K_6	0.321			1.037		
k_1	0.381	0.177	0.163	0.119	0.162	0.149
k_2	0.028	0.203	0.162	0.092	0.169	0.160
k_3	0.346	0.196	0.252	0.049	0.140	0.163
k_4	0.282			0.128		
k_5	0.062			0.383		
k_6	0.053			0.173		
R	0.352	0.026	0.090	0.334	0.029	0.014

表 8 集料化学成分特性与电导率比值灰色关联结果(STAC)

Tab. 8 Grey correlation results of aggregate chemical composition characteristics and conductivity ratios (STAC)

参数	STAC 固含量+乳化剂含量组合类型								
	5%+5.6%	5%+6.4%	5%+7.2%	10%+5.6%	10%+6.4%	10%+7.2%	20%+5.6%	20%+6.4%	20%+7.2%
δ 与 b_1	0.51	0.87	0.52	0.59	0.55	0.78	0.91	0.57	0.51
δ 与 b_2	0.70	0.65	0.61	0.59	0.55	0.72	0.61	0.59	0.71
δ 与 b_3	0.71	0.74	0.72	0.72	0.59	0.71	0.77	0.72	0.74
δ 与 b_4	0.83	0.83	0.76	0.72	0.76	0.64	0.57	0.71	0.78

含量、乳化剂含量。在集料化学成分中,CaO 是影响电导率比值指标的最大因素,CaCO₃ 其次,其他因素影响指标相对较小。

故在集料化学成分、乳化剂含量、集料固含量 3 个因素中,集料化学成分影响最显著。

2.5 集料化学成分/乳化沥青传质体系灰色关联分析

通过第 2.3 节可知,集料化学成分特性与乳化沥青传质之间的具体程度不清。在正交试验中,每种因素水平下,集料固含量、乳化剂含量相同,集料化学成分不同,故可以将该因素下的集料化学成分特性指标和电导率比值进行灰色关联,进而得到其灰色关联程度。

比表面积值记为 b_1 ,表面能值记为 b_2 ,pH 值记为 b_3 ,碱值记为 b_4 ,采用灰色建模软件探讨集料化学成分特性与电导率比值 δ 之间的灰色关联度,见表 8~表 10。

从表 8~表 10 可知:在阳离子 STAC 乳化沥青体系中,电导率比值和 pH 值的综合关联度最高,电导率比值和比表面积的综合关联结果下,出现了较大波动,说明在不同集料固含量、乳化剂含量的条件下,比表面积与电导率比值的灰色综合关联度变化较大;在阴离子 SDBS 乳化沥青体系中,电导率比值和碱值的灰色综合关联度最高,电导率比值和比表面积的灰色综合关联度较小。

3 结 语

(1)测试了集料化学成分特性值(比表面积、表面能、pH 值、碱值等),发现不同的集料化学成分其特性参数差异显著,其中碳酸钙具有较大的表面能参数;5 种集料化学成分都表现为碱性或中性,不同集料化学成分的比较面积、碱值差异明显。

(2)乳化剂、稳定剂、pH 调节剂溶液的电导率数值均随着浓度的增加不断增大。在同等浓度下,SDBS 乳化剂溶液电导率大于 STAC 乳化剂溶液;阳离子型乳化沥青稳定剂 CaCl₂ 溶液大于阴离子型

表 9 集料化学成分特性与电导率比值灰色关联结果(SDBS)

Tab. 9 Grey correlation results of aggregate chemical composition characteristics and conductivity ratios (SDBS)

参数	SDBS 固含量+乳化剂含量组合类型								
	5%+5.6%	5%+6.4%	5%+7.2%	10%+5.6%	10%+6.4%	10%+7.2%	20%+5.6%	20%+6.4%	20%+7.2%
δ 与 b_1	0.51	0.75	0.71	0.65	0.52	0.78	0.76	0.65	0.51
δ 与 b_2	0.71	0.53	0.62	0.61	0.66	0.64	0.66	0.61	0.60
δ 与 b_3	0.67	0.57	0.76	0.75	0.63	0.61	0.62	0.75	0.79
δ 与 b_4	0.84	0.68	0.78	0.76	0.82	0.60	0.58	0.76	0.82

表 10 集料化学特性与电导率比值灰色关联结果

Tab. 10 Grey correlation results of aggregate chemical characteristics and conductivity ratios

参数	δ 与 b_1	δ 与 b_2	δ 与 b_3	δ 与 b_4
STAC	0.62	0.60	0.69	0.61
SDBS	0.56	0.62	0.59	0.68

乳化沥青聚乙烯醇溶液的电导率;pH 调节剂 NaOH 溶液的电导率总体上小于 HCl 溶液。

(3)皂液在经过胶体磨剪切和离心机离心后,试验前后电导率变化不大,剪切和离心对皂液的电导率影响很小。

(4)以电导率比值作为评价参数,基于正交试验和极差分析发现,集料化学成分特性对阴、阳离子型乳化沥青的电导率比值影响程度最大。在阳离子型(STAC)乳化沥青中,Al₂O₃ 影响最大,其次是 Fe₂O₃、SiO₂;在阴离子型(SDBS)乳化沥青中,CaO 影响最大,其次是 CaCO₃。

(5)阳离子型(STAC)乳化沥青中,电导率比值与集料 pH 值具有较高的关联性,在阴离子型(SDBS)乳化沥青中,电导率比值与集料碱值具有较高的关联性。

(6)本文分析了集料化学成分特性在皂液和乳化沥青 2 种体系中的总体吸附效应,并未进行定量吸附关系研究,此外,本文仅讨论了阳离子型和阴离子型乳化沥青(STAC 和 SDBS)与集料化学成分吸附的关联性,下一步可开展阴/阳离子型及非离子型的乳化沥青研究。

参考文献:

References:

[1] 侯芸,董元帅,樊云龙,等. 基于微观角度水性环氧乳化沥青固化机理研究[J]. 公路, 2020, 65(9): 245-250.
HOU Yun,DONG Yuan-shuai,FAN Yun-long,et al. Curing mechanism of water-borne epoxy emulsified asphalt based on microstructure[J]. Highway, 2020, 65(9):245-250.
[2] 刘洪辉,李晓娟. 水性环氧乳化沥青高温流变性能研

究[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版), 2020, 39(10):67-73.

LIU Hong-hui,LI Xiao-juan. High temperature rheological properties of waterborne epoxy emulsified asphalt[J]. Journal of Chongqing Jiaotong University (Natural Science Edition), 2020,39(10):67-73.

[3] KONG L,MO S X,WANG N. High-temperature performance of asphalt mortar using surface and interface theory[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2015,27(8):04014225.
[4] KONG L Y,LUO W L,FENG B,et al. Influence of emulsifier on surface mass transfer based on molecular dynamics simulations[J/OL]. Frontiers in Materials, 2020: 1-12 [2021-04-09]. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00001>
[5] 李传习,龙洁杰,李游,等. 不同活性基团纳米 SiO₂ 环氧胶黏剂的力学性能[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2021,41(1):30-38.
LI Chuan-xi, LONG Jie-jie, LI You, et al. Mechanical properties of epoxy adhesives with nano-SiO₂ modified by different active groups [J]. Journal of Chang'an University(Natural Science Edition), 2021, 41(1):30-38.
[6] HAN S,YAO T,HAN X,et al. Performance evaluation of waterborne epoxy resin modified hydrophobic emulsified asphalt micro-surfacing mixture[J]. Construction and Building Materials,2020,249:118835.
[7] 任瑞波,张正男,赵品晖,等. 沥青路面微表处研究综述[J]. 石油沥青, 2020,34(5):4-8.
REN Rui-bo, ZHANG Zheng-nan, ZHAO Pin-hui, et al. Research review on asphalt pavement micro-surfacing[J]. Petroleum Asphalt, 2020,34(5):4-8.
[8] 郑木莲,范贤鹏,刘富强,等. 复配型水性环氧乳化沥青微表处耐久性[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2020,40(1):68-76.
ZHENG Mu-lian, FAN Xian-peng, LIU Fu-qiang, et al. Durability of compound waterborne epoxy emulsified asphalt microsurfacing[J]. Journal of Chang'an University (Natural Science Edition), 2020, 40(1): 68-76.

- [9] 吴平,王选仓. TiO_2 改性乳化沥青薄层罩面的净化性能[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2017, 38(1): 113-118.
WU Ping, WANG Xuan-cang. Purification performance of thin layer cover of TiO_2 modified asphalt[J]. Journal of Jiangsu University(Natural Science Edition), 2017, 38(1): 113-118.
- [10] 梁娟. 水性环氧乳化沥青混合料薄层罩面路用性能研究[D]. 广州: 广州大学, 2019.
LIANG Juan. Study on pavement performance of waterborne epoxy emulsified asphalt mixture with thin overlay[D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2019.
- [11] 肖军,李旭,郭仪南. 乳化沥青在薄层罩面粘结层的应用研究[J]. 石油沥青, 2020, 34(4): 40-44.
XIAO Jun, LI Xu, GUO Yi-nan. Study on the application of emulsified asphalt in thin overlay bonding layer[J]. Petroleum Asphalt, 2020, 34(4): 40-44.
- [12] 高新文,庞瑾瑜. 冷再生混合料用乳化沥青流变性能[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2018, 38(4): 21-28.
GAO Xin-wen, PANG Jin-yu. Rheological properties of emulsified asphalt for cold recycled mixture[J]. Journal of Chang'an University(Natural Science Edition), 2018, 38(4): 21-28.
- [13] 刘海鹏,蒋应军,胡永林,等. 级配对乳化沥青冷再生混合料强度的影响[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(3): 503-513.
LIU Hai-peng, JIANG Ying-jun, HU Yong-lin, et al. Influence of gradation on strength of emulsified asphalt cold recycled mixture[J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(3): 503-513.
- [14] 孙建秀,刘黎萍,孙立军. 纤维对乳化沥青冷再生混合料疲劳性能的影响[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2019, 43(1): 97-101.
SUN Jian-xiu, LIU Li-ping, SUN Li-jun. Effect of fiber on fatigue performance of emulsified asphalt cold recycled mixture[J]. Journal of Wuhan University of Technology(Transportation Science and Engineering Edition), 2019, 43(1): 97-101.
- [15] 丁新东,曹新明. 乳化沥青和水泥掺量对冷再生混合料性能的影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(2): 459-465.
DING Xin-dong, CAO Xin-ming. Effect of emulsified asphalt and cement content on performance of cold recycled mixture[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(2): 459-465.
- [16] YANG G L, WANG C H, FU H, et al. Waterborne epoxy resin-polyurethane-emulsified asphalt: Preparation and properties[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2019, 31(11): 04019265.
- [17] ZHANG Y J, WU W M, CAO H S, et al. Investigation and evaluation of the emulsified asphalt with waterborne epoxy resin[J]. Key Engineering Materials, 2020, 842: 337-345.
- [18] 孔令云,李金桥,张玉贞,等. 矿粉表面能与其所含化学成分表面能关系模型[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2018, 50(9): 101-107.
KONG Ling-yun, LI Jin-qiao, ZHANG Yu-zhen, et al. Relationship model of surface energy between mineral filler and its chemical compositions[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2018, 50(9): 101-107.
- [19] 孔令云,全秀洁,李朝波,等. 乳化剂在集料化学成分表面吸附行为的分子模拟与试验论证[J]. 化工进展, 2020, 39(8): 3196-3204.
KONG Ling-yun, QUAN Xiu-jie, LI Chao-bo, et al. Molecular simulation and experimental demonstration of adsorption behavior of emulsifier on surface of chemical composition of aggregate[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(8): 3196-3204.
- [20] 李东和,邓玉训,琚贵安,等. 粗集料构造对水泥乳化沥青混合料的影响[J]. 公路, 2019, 64(8): 194-200.
LI Dong-he, DENG Yu-xun, JU Gui-an, et al. Influence of coarse aggregate structure on cement emulsified asphalt mixture[J]. Highway, 2019, 64(8): 194-200.
- [21] 孔令云,唐樊龙,徐燕,等. 集料酸碱性对乳化沥青破乳速度影响[J]. 公路交通科技, 2016, 33(10): 1-6.
KONG Ling-yun, TANG Fan-long, XU Yan, et al. Effect of aggregate acid-base property on emulsion asphalt demulsification speed[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2016, 33(10): 1-6.
- [22] 徐燕. 集料酸碱性对乳化沥青破乳速度影响研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2015.
XU Yan. Study on the influence of aggregate acidity and alkalinity on the demulsification rate of emulsified asphalt[D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2015.
- [23] 张久鹏,贾彦顺,裴建中,等. 集料特性对集料-改性乳化沥青胶浆黏度的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2015, 45(3): 586-590.
ZHANG Jiu-peng, JIA Yan-shun, PEI Jian-zhong, et al. Effects of aggregate characteristics on viscosity of aggregate-modified emulsified asphalt mortar[J].

- Journal of Southeast University(Natural Science Edition),2015,45(3):586-590.
- [24] 胡芙蓉,涂崇志,李仁君,等.不同集料表观特性对沥青-集料黏附性能的影响[J].武汉理工大学学报(交通科学与工程版),2020,44(2):363-368.
- HU Fu-rong, TU Chong-zhi, LI Ren-jun, et al. Influence of apparent properties of different aggregates on asphalt-aggregate adhesion [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Transportation Science & Engineering), 2020, 44(2): 363-368.
- [25] 李美霞,刘晨光.用电导率法研究石油中沥青质沉积问题[J].石油学报(石油加工),1998(4):76-81.
- LI Mei-xia, LIU Chen-guang. Study on deposition of asphaltene by electrical conductivity method[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 1998 (4): 76-81.
- [26] 张龙力,杨国华,孙在春,等.质量分率电导率法研究几种不同渣油的胶体稳定性[J].燃料化学学报,2003,31(2):115-118.
- ZHANG Long-li, YANG Guo-hua, SUN Zai-chun, et al. Study of the colloidal stability of residues through mass fraction normalized conductivity [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31 (2): 115-118.
- [27] 曹芯芯,曹雪娟.基于电导率法对老化沥青胶体稳定性的研究[C]//中国公路学会.2018世界交通运输大会论文集.北京:中国公路学会,2018:222-229.
- CAO Xin-xin, CAO Xue-juan. Study on the stability of aged asphalt colloid based on conductivity method [C]//China Highway & Transportation Society. Proceedings of the 2018 World Transportation Convention, Beijing: China Highway & Transportation Society, 2018: 222-229.
- [28] 孔令云,李朝波,唐樊龙.基于 Logistics 模型的离心电导率法评价乳化沥青破乳状态[J].公路交通技术,2019,35(3):26-30.
- KONG Ling-yun, LI Chao-bo, TANG Fan-long, et al. Evaluation of emulsified asphalt emulsion breaking condition by centrifugal conductivity method based on Logistics model [J]. Technology of Highway and Transport, 2019, 35(3): 26-30.
- [29] 孔令云,唐樊龙,徐燕,等.紫外光谱法评价乳化沥青破乳过程[J].长安大学学报(自然科学版),2017,37(6):17-23.
- KONG Ling-yun, TANG Fan-long, XU Yan, et al. Evaluation of emulsified asphalt demulsification process by UV spectrum method [J]. Journal of Chang'an University (Natural Science Edition), 2017, 37(6): 17-23.
- [30] 孔令云.集料特性及其对集料/乳化剂体系传质影响研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2017.
- KONG Ling-yun. Study on characteristics of aggregate and its effect on mass transfer of aggregate/emulsifier system [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2017.