

# 再生橡胶改性沥青湿法工艺的研究

宋冬平, 韩菁, 李晓林, 孙宗涛

[浦林成山(山东)轮胎有限公司, 山东 荣成 264300]

**摘要:** 利用废旧轮胎再生橡胶改性沥青制备橡胶沥青混合料(RTR-MBS)。介绍RTR-MBS的生产工艺、现有技术规范、储存及其应用。再生橡胶改性沥青的湿法工艺分为“湿法-高粘度”和“湿法-无搅拌”工艺。高粘度RTR-MBS应用于开级配沥青路面层时,路面具有较好的抗氧化性能、耐久性能、耐反射裂缝性能;无搅拌RTR-MBS在低温下的粘度远低于在高温下的粘度,其更适用于密级配沥青路面层。

**关键词:** 废旧轮胎;再生橡胶;沥青;改性;湿法工艺

**中图分类号:** TQ330.56

**文献标志码:** A

**文章编号:** 2095-5448(2022)08-0369-05

**DOI:** 10.12137/j.issn.2095-5448.2022.08.0369



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

随着各国汽车保有量的增大,每年产生数以百万计的废旧轮胎。据统计,2019年我国废旧轮胎产生量约为3.3亿条,折合质量超过1 000万t,且每年产生的废旧轮胎数量还在以6%~8%的速度持续增长<sup>[1]</sup>。这些废旧轮胎的处理成为亟需解决的问题。

20世纪60年代,美国人查尔斯·麦克唐纳研究发现将废旧轮胎的碎屑与沥青混合,反应时间为45~60 min,反应产物能够获得这两种基本成分的特性,产物被称为橡胶沥青,这项技术被称为“湿法技术”<sup>[2]</sup>,这一过程被称为麦克唐纳进程(见图1)。1975年,橡胶粉已被成功加入到沥青中。1988年,美国材料与试验协会(ASTM)将橡胶粉沥青定义为沥青混合料。1991年,美国出台国际地面运输效率法案要求将沥青混合料广泛应用于道路建设<sup>[3]</sup>。目前,诸多研究验证和改进与橡胶沥青路面相关的应用技术。

颗粒化处理是处理废旧轮胎的方法之一,去除钢丝和纤维骨架材料后,再生橡胶颗粒可广泛

**作者简介:** 宋冬平(1996—),男,辽宁鞍山人,浦林成山(山东)轮胎有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎结构设计工作。

**E-mail:** dpsong@prin Chengshan.com

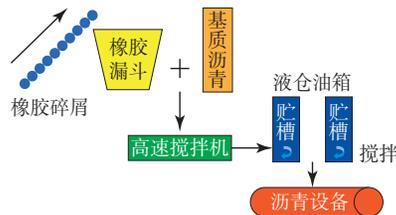


图1 麦克唐纳进程示意

应用于橡胶沥青路面、游乐场和体育场的地板、防震垫和屋面材料等。

废旧轮胎在常温下机械研磨或在较高温度下处理,可得到比表面积较大的橡胶颗粒,以促进其与铺路沥青的相互作用。机械研磨方法的关键步骤是钢丝和纤维的分离,骨架材料分离后可研磨制备粒径为0.5~5 mm的橡胶碎屑。

湿法研磨是通过液体介质(通常为水)将分离钢丝后的废旧轮胎研磨成颗粒,进一步减小橡胶颗粒尺寸。

将橡胶颗粒与沥青混合,可改变原有沥青的特性。本工作介绍利用废旧轮胎再生橡胶改性沥青生产的橡胶沥青混合料(RTR-MBS),还介绍了RTR-MBS的生产、工艺、现有技术规范、储存及其应用,旨在为橡胶沥青在路面建设中的使用提供参考。

## 1 再生橡胶改性沥青的方法

### 1.1 湿法改性

湿法改性是在将粘合剂加入沥青铺面材料之前,采用再生橡胶颗粒对沥青进行改性。自从湿法改性技术发明以来,橡胶沥青在世界各地得到更广泛的应用。

沥青与再生橡胶颗粒之间的相互作用不仅是物理作用,沥青与再生橡胶颗粒的反应由两个同时进行的过程组成,一方面是橡胶颗粒分散到沥青中,另一方面是沥青含有的芳香烃吸附甚至进入橡胶分子链,导致橡胶软化溶胀<sup>[4]</sup>。在高温(160~220℃)下橡胶颗粒分散在沥青中,形成类似琼脂的物质,沥青中含油部分同时减少。

再生橡胶颗粒按粒径可分为4类,即粗糙(6.3~9.5 mm)、中等(600 μm~2 mm)、精细(180~425 μm)、超细(75~150 μm)。再生橡胶颗粒的粒径是决定橡胶分子链解聚速度的重要因素之一。由于比表面积较大、粒径较小的再生橡胶颗粒溶胀速度较快,因此可提供更高的粘度。影响沥青粘度的因素为再生橡胶颗粒的用量和粒径、混合温度和时间。除了粘度之外,表面微观结构也会对再生橡胶颗粒的性能产生影响<sup>[5]</sup>。采用再生橡胶颗粒表面微波辐射方法,对橡胶交联网络进行破坏,可得到具有更高表面活性的再生橡胶颗粒,改善其粘弹性和储存稳定性。

在橡胶和沥青反应过程中,沥青含油部分同时减少,随着橡胶颗粒粒径增大,颗粒间距减小,

相互接触的机会大大增加,橡胶中半固态连续相凝胶结构易形成,粘度增大了数倍<sup>[6]</sup>。橡胶与沥青的反应与时间和温度有关,如果温度太高或时间太长,虽然橡胶在沥青中充分溶胀和分散,但由于其长时间暴露在高温下,橡胶的溶胀会被解聚和脱硫反应代替。一方面,解聚反应会使部分橡胶小分子重新分散至沥青,导致橡胶沥青的复合模量下降,这与橡胶的刚度有关;另一方面,解聚反应将造成沥青粘合剂网络的更大破坏,从而失去改性意义<sup>[7]</sup>。沥青与橡胶之间的相互作用受温度、时间、反应装置、粘合剂性能和再生橡胶特性等因素影响。

RTR-MBS指标如表1所示。在橡胶沥青混合过程中为了控制改性过程而需要监测反应条件及指标。RTR-MBS的性能极其依赖于加工条件,特别是反应温度和时间<sup>[8]</sup>。此外,RTR-MBS必须正确设计施工,才能提供适合预期气候和交通条件的优质路面。

### 1.2 化学改性

化学改性旨在改变沥青与再生橡胶颗粒之间的化学结合。橡胶粉改性沥青的性能示例如表2所示。

采用某些化学物质或活化剂,通过终端混合工艺实现橡胶沥青的性能增强。S. KOCEVSKI等<sup>[9]</sup>采用接枝工艺提高橡胶粉改性沥青的性能,利用丙烯酸本体聚合改性橡胶粉,该过程可提高橡胶粉改性沥青的粘度和失效温度,在橡胶粉表

表1 ASTM D6114—2009中RTR-MBS指标

项 目	RTR-MBS类型			测试方法
	一般均质型	亚均质型	均质型	
177.5℃表面粘度/(mPa·s)	1 500~5 000	1 500~5 000	1 500~5 000	ASTM D2196
25℃针入度(0.1 mm)	25~75	25~75	50~100	ASTM D5
4℃针入度(0.1 mm)	≥10	≥15	≥25	ASTM D5
软化点/℃	≥57.2	≥54.4	≥51.7	ASTM D36
25℃弹性/%	≥25	≥20	≥10	ASTM D5329
闪点/℃	≥232.2	≥232.2	≥232.2	ASTM D93
4℃残留渗透率/%	≥75	≥75	≥75	ASTM D5

表2 橡胶粉改性沥青的性能

项 目	橡胶质量分数(按粘合剂质量计)/%							测试方法
	0	6	9	12	15	18	21	
176℃粘度/(mPa·s)	60	550	800	900	1 500	2 500	6 000	ASTM D2669
25℃针入度(0.1 mm)	48	40	43	44	40	30	27	ASTM D5329
软化点/℃	50	52	58	60	61	63	72	ASTM D36

面产生自由基的化学修饰可提高橡胶粉与沥青的相互作用,实现橡胶粉改性沥青的均匀混合,提高其混合物的储存稳定性。G. YADOLLAHI等<sup>[10]</sup>研究表明,采用多聚磷酸和添加剂实现了硫黄之间的交联,橡胶中的硫元素和沥青中的麦芽烯产生大分子聚合物网络,制备的橡胶粉改性沥青具有在高温下更好的弹性以及在低温下更高的蠕变刚度。K. M. SHATANAWI等<sup>[11]</sup>研究表明,在改性过程中使用活化剂提高了RTR-MBS的贮存稳定性,使用含共轭二烯的聚合物作为交联剂,生产的橡胶粉改性沥青的抗永久变形性能和抗热裂性能提高。

## 2 再生橡胶改性沥青的湿法工艺

湿法工艺一般分为两大类,即“湿法-高粘度”和“湿法-无搅拌”工艺<sup>[12]</sup>。

### 2.1 “湿法-高粘度”工艺

在温度为177 ℃(或190 ℃)、转动粘度阈值保持或超过1 500 mPa·s条件下的再生橡胶改性沥青工艺称为“湿法-高粘度”工艺。改性过程需要用特殊设备(大型固定容器和移动储存罐)连续搅拌,以保持再生橡胶颗粒的均匀分布。相分离是粘合剂的一大问题,因此需要直接在工作现场生产,或者少数采用特殊的螺旋输送机输送到现场。因此,这些混合物通常被称为现场混合物。

橡胶沥青粘合剂可以在任何气候条件下使用,在低温条件下,RTR-MBS的物理和流变性能明显不同于整平沥青,在路面使用温度范围内粘合剂使得橡胶沥青变硬;在高温条件下,粘合剂的加入增大了再生橡胶颗粒的弹性,降低了路面温度敏感性,提高了路面的抗车辙性能和耐疲劳性能<sup>[13]</sup>。

#### 2.1.1 优点与限制

K. E. KALOUSH等<sup>[14]</sup>研究对比常规沥青路面和橡胶沥青路面的养护和使用成本。结果表明,5年后两种路面的养护和使用成本没有太大差别,10年后橡胶沥青路面的养护和使用成本更高。

研究表明<sup>[15-19]</sup>,通过湿法工艺获得的RTR-MBS具有更好的耐疲劳和耐反射裂缝性能、抗永久变形性能、抗氧化性能,由于粘合剂薄膜更厚,可更好地保持抗切屑性能。与传统路面相比,橡

胶沥青路面具有较低的维修费用和噪声<sup>[20-23]</sup>、较高的抗滑性能和较好的夜间可见度<sup>[24]</sup>。

高粘度RTR-MBS可使路面混合物的薄膜厚度增大,而不会过度排水,还可改善路面的耐久性能,这是由于较高的粘合剂含量和弹性提高了RTR-MBS的耐表面疲劳、耐反射裂缝性能以及降温敏感性;由于较厚的粘合剂薄膜和添加的抗氧化剂,可以提高RTR-MBS的耐老化和抗氧化性能;由于较高的粘度、软化点和弹性,路面抗车辙性能提高。此外,高粘度RTR-MBS可以缩短施工时间,也可降低交通噪声。因为橡胶中的炭黑可使路面黑色具有更长久的保持能力,路面标记明显,可提高行驶安全性。

高粘度RTR-MBS不能解决所有的路面问题,如高粘度RTR-MBS不适合用于密闭环境。橡胶沥青材料的选择、设计、生产和施工必须恰当,才能提高路面使用性能。路面结构和排水也必须充分。

由于高粘度RTR-MBS对温度的要求更为严格,必须在较高温度下压实。同时,粗粒级配混合料由于集料结构的石材性质,可能对压实更有抵抗力,如果不在储罐上安装螺旋桨,无法在高温下储存高粘度RTR-MBS。此外,粘合剂不能长期保存,如果混合后存放超过48 h,则可能无法使用。向丽<sup>[25]</sup>发现RTR-MBS必须在生产后数小时内使用,如果超时,即使按照规定的限度添加更多的粘合剂,也不可能达到规定的粘度阈值。

#### 2.1.2 环保效益

尽管湿法高粘度RTR-MBS的生产以及应用仍然存在环境问题,但是其对废旧轮胎的再利用产生了明显的环保效益。美国国家职业安全与健康研究所和联邦公路管理局对多个橡胶沥青项目的烟气排放进行了广泛研究,确定使用橡胶沥青不会增加铺路人员的健康风险。D. JONES等<sup>[26]</sup>研究表明将再生橡胶改性沥青与常温搅拌混合技术结合,由于混合和压实温度大幅度降低,烟气排放量显著减小。

部分橡胶沥青路面达到使用寿命后也可以再回收。B. CELAURO等<sup>[27]</sup>研究表明,采用微波或传统的配比设计技术可以实现橡胶沥青的再生利用。

## 2.2 “湿法-无搅拌”工艺

由于一些混合后的RTR-MBS仍然存在相分离问题,需要使用特殊的螺旋桨或桨搅拌,这种储存稳定的混合物称为末端混合物<sup>[28]</sup>。为改善相分离的问题,在20世纪80年代中期RTR-MBS的无搅拌技术首次被使用。无搅拌技术是湿法加工的一种形式,在炼油厂或仓储和配送点将废料与热沥青混合,再运输到沥青厂或作业场地使用。该技术的本质是使用粘合剂替代改性剂生产可储存的改性沥青。这些粘合剂通常被称为终端混合物,尽管其也可以在沥青设备上现场混合。“湿法-无搅拌”技术不需要特殊设备,即使在储存过程中也能保持改性后再生橡胶颗粒均匀分散在粘合剂中。

在无搅拌RTR-MBS生产中,有两个主要因素需要关注,一是流变性能,二是粘合剂在橡胶沥青中的兼容性或存储稳定性。文献表明,流变性能在生产过程早期就形成了,而粘合剂在橡胶沥青中的兼容只需几个小时就能稳定下来<sup>[29-31]</sup>。C. THODESEN等<sup>[32]</sup>使用多次蠕变预恢复试验评价了几种橡胶沥青粘合剂和无搅拌RTR-MBS,结果表明,在不同的载荷和温度范围内,无搅拌RTR-MBS具有较小的蠕变和较高的恢复率。M. ATTIA等<sup>[33]</sup>研究了应用于铺路的高性能终端共混物的生产,发现通过准确调节加工条件,可以平衡其流变性能和存储稳定性;在高剪应力下,将胶粉(质量分数为5%)和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(质量分数为2%)掺合沥青,最终产品具有粘合剂稳定性;此外,建议通过降低储存温度来提高粘合剂的稳定性。

## 3 结语

(1) 高粘度RTR-MBS和无搅拌RTR-MBS的主要区别在于粘度和储存稳定性。无搅拌RTR-MBS在低温下的粘度远低于在高温下的粘度;无搅拌RTR-MBS使用改进的粘合剂,其储存温度可以显著降低,不需要高温。

(2) 高粘度RTR-MBS在开级配沥青路面层使用时,路面层的高空隙率使得集料涂层具有更厚的橡胶层,从而使得沥青混合料具有高粘合剂含

量(质量分数为7%~9%)和较好的抗氧化性能,耐久性能提高,耐反射裂缝性能增强。密级配热拌工程采用高粘度RTR-MBS时,这些优点会弱化,因为密级配不能很好地适应再生橡胶颗粒的粒径,RTR-MBS需要以较低的橡胶含量(质量分数约为10%)生产。

(3) 在密级配沥青路面,无搅拌RTR-MBS是最合适的。粘合剂的加入保证了橡胶颗粒的均匀分散,在混合物中注入更多粘合剂,沥青混合料具有更好的耐疲劳性能和耐反射裂缝性能。

(4) 在沥青混合料中使用“湿法-无搅拌”工艺,不需要特殊设备,可节约生产成本,环保效益好。

## 参考文献:

- [1] 史一锋. 砥砺前行中的我国轮胎行业发展状况及展望[J]. 轮胎工业, 2020, 40(12): 707-713.
- [2] 冯海平. 橡胶沥青、橡胶沥青设备技术及应用[C]. 第9届全国沥青路面应用技术研讨会暨橡胶沥青应用现场会论文集. 南京: 中国公路学会, 2009: 7-18.
- [3] KUENNEN T. Asphalt rubber makes a quiet comeback[J]. Better Roads, 2004, 74(5): 32-38, 40, 42.
- [4] 马涛. 复合吸水膨胀橡胶颗粒在二氧化碳中膨胀性能的研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(7): 521-524.
- [5] 汪振双, 王宝民, 苏昊林, 等. 橡胶颗粒对再生混凝土耐久性影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2015, 47(6): 109-112.
- [6] MCATEE B, GUSTAFSSON M, BLOMQUIST G, et al. Physico-chemical analysis of airborne tire wear particles[J]. Toxicology Letters, 2009, 189: 205.
- [7] 任园. 反应型橡胶改性沥青混合料性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2015.
- [8] PRESTI D L, AIREY G, PARTAL P. Manufacturing terminal and field bitumen-tyre rubber blends: The importance of processing conditions[J]. Procedia-Social and Behavioral Sciences, 2012, 53: 485-494.
- [9] KOCEVSKI S, YAGNESWARAN S, XIAO F, et al. Surface modified ground rubber tire by grafting acrylic acid for paving applications[J]. Construction and Building Materials, 2012, 34: 83-90.
- [10] YADOLLAHI G, MOLLAHOSSEINI S H. Improving the performance of crumb rubber bitumen by means of poly phosphoric acid (PPA) and vestenamer additives[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(7): 3108-3116.
- [11] SHATANAWI K M, BIRO S, GEIGER A, et al. Effects of furfural activated crumb rubber on the properties of rubberized asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2012, 28(1): 96-103.
- [12] ZHOU H, HOLIKATTI S, VACURA P. Caltrans use of scrap tires

- in asphalt rubber products: A comprehensive review[J]. *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*, 2014, 1(1): 39–48.
- [13] 谭忆秋,符永康,纪伦,等. 橡胶沥青低温评价指标[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2016, 48(3): 66–70.
- [14] KALOUSH K E, ZBOROWSKI A, ABOJARADEH M, et al. Cracking characteristic of asphalt rubber mixtures[C]. *Cracking in Pavements: Mitigation, Risk Assessment and Prevention*. Limoges, 2004: 485–492.
- [15] 史新亮. 废旧轮胎橡胶路面混凝土性能研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2009.
- [16] CANESTRARI F, PASQUINI E, SANTAGATA F A, et al. Asphalt Rubber: Policy disclosure in Italy[C]. *Asphalt Rubber 2009 Conference (2009国际橡胶沥青大会) 论文集*. 南京: 中国公路学会、国际橡胶沥青路面协会、江苏省交通运输协会, 2009: 967–988.
- [17] 李波,王静,曹贵,等. 废旧胶粉特性对橡胶沥青高温性能的影响机理[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2017, 25(2): 347–355.
- [18] 李晓燕,平路,汪海年,等. 基于国内外试验方法的橡胶沥青性能测试[J]. *交通运输工程学报*, 2015, 15(1): 10–17.
- [19] 谢国梁. 橡胶粉/SBS复合改性沥青应力吸收层技术研究[D]. 西安: 长安大学, 2020.
- [20] 冯明林,冯正翔,郑伟,等. 橡胶沥青性能试验及影响因素分析[J]. *交通科学与工程*, 2020, 36(1): 33–37, 55.
- [21] 肖飞鹏,王涛,王嘉宇,等. 橡胶沥青路面降噪技术原理与研究进展[J]. *中国公路学报*, 2019, 32(4): 73–91.
- [22] 何亮,凌天清,马育,等. 温拌橡胶沥青宽路用温度域流变特性[J]. *交通运输工程学报*, 2015, 15(1): 1–9.
- [23] PASQUINI E. Advanced characterization of innovative environmentally friendly bituminous mixtures[D]. *Agraria: Università Politecnica delle Marche*, 2009.
- [24] 何亮,黄晓明,马育,等. 橡胶改性沥青储存稳定性试验研究[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2011, 41(5): 1086–1091.
- [25] 向丽. 废橡胶粉/SBS复合改性沥青的机理和性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2011.
- [26] JONES D, WU R, BARROS C, et al. Research findings on the use of rubberized warm-mix asphalt in California[C]. *Asphalt Rubber Conference Proceedings*. Munich: Asphalt Rubber, Roads of the Future, 2012: 121–123.
- [27] CELAURO B, CELAURO C, PRESTI D L, et al. Definition of a laboratory optimization protocol for road bitumen improved with recycled tire rubber[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 37: 562–572.
- [28] LI S, YANG F, LIU Z H. Optimization on additives of SBS and CTR for Interlayer asphalt in rigid-flexible composite pavement[J]. *Journal of Testing and Evaluation*, 2018, 46(2): 593–601.
- [29] 黄彭,吕伟民,张福清,等. 橡胶粉改性沥青混合料性能与工艺技术研究[J]. *中国公路学报*, 2001, 14(z1): 6–9.
- [30] 邓爱民,季翠华,张庆杰. 路面裂缝修复用环氧-沥青乳液粘合剂的研究[J]. *沈阳理工大学学报*, 2010, 29(5): 68–71.
- [31] 马峰,李晓彤,傅珍. 生物粘合剂在废旧沥青材料再生应用中的研究进展[J]. *材料导报*, 2015, 29(13): 95–97.
- [32] THODESEN C, BIRO S, KAY J. Evaluation of current modified asphalt binders using the multiple stress creep recovery test[C]. *Asphalt Rubber 2009 Conference (2009国际橡胶沥青大会) 论文集*. 南京: 中国公路学会、国际橡胶沥青路面协会、江苏省交通运输协会, 2009: 475–491.
- [33] ATTIA M, ABDELRAHMAN M. Enhancing the performance of crumb rubber-modified binders through varying the interaction conditions[J]. *International Journal of Pavement Engineering*, 2009, 10(6): 423–434.

收稿日期: 2022-02-02

## Study on Wet Process of Recycled Rubber Modified Asphalt

SONG Dongping, HAN Jing, LI Xiaolin, SUN Zongtao

[Prinx Chengshan (Shandong) Tire Co., Ltd, Rongcheng 264300, China]

**Abstract:** Rubber-asphalt mixture (RTR-MBS) was prepared by modification of asphalt with recycled rubber from waste tires. The production processes, existing technical specifications, storage and application of RTR-MBS were introduced. The wet processes of recycled rubber modified asphalt included high-viscosity wet process and non-stirring wet process. When the high-viscosity wet processed RTR-MBS was used in the open-graded asphalt pavement layer, the pavement had good oxidation resistance, durability and reflective crack resistance. The viscosity of non-stirring wet processed RTR-MBS at low temperature was much lower than the viscosity at high temperature, and it was more suitable for the dense-graded asphalt pavement.

**Key words:** waste tire; recycled rubber; asphalt; modification; wet process