

玉米秸秆油对老化沥青流变性能的影响及其再生效果研究

程培峰,白月*,李艺铭,张展铭

(东北林业大学 土木工程学院,黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要:玉米秸秆油作为生物油的一种,具有低碳可再生的优势,同时还有能恢复老化沥青性能潜力。为进一步促进玉米秸秆油在道路工程中的应用,该文通过室内试验探究玉米秸秆油作为一种再生剂对老化沥青流变性能的影响,并对其再生效果进行分析。在此基础上,利用红外光谱试验与凝胶渗透色谱试验,揭示玉米秸秆油再生剂的再生机理。结果表明:玉米秸秆油的加入,改变了老化沥青的组分比例,并在一定程度上恢复了沥青胶体结构的稳定性,对老化沥青起到稀释及调和作用,从而恢复老化沥青的物理及流变性能,但恢复效果受玉米秸秆油掺量的影响;当玉米秸秆油掺量为20%时,其对老化沥青性能的再生效果最为显著。

关键词:道路工程;玉米秸秆油;再生沥青;流变性能;再生效果;资源利用

中图分类号:U414

文献标志码:A

Effect of Corn Stover Oil on Rheological Properties of Aged Asphalt and Its Regeneration Effect

CHENG Peifeng, BAI Yue*, LI Yiming, ZHANG Zhanming

(College of Civil Engineering, Northeast Forestry University, Harbin, Heilongjiang 150040, China)

Abstract: Corn stover oil, as a kind of bio-oil, is low-carbon and renewable. At the same time, it may restore the performance of aged asphalt. In order to further promote the application of corn stover oil in road engineering, this study explored the effect of corn stover oil as a kind of regeneration agent on the rheological properties of aged asphalt through laboratory experiments and analyzed the regeneration effect. On this basis, the regeneration mechanism of corn stover oil regeneration agent was revealed by using an infrared spectroscopy test and gel permeation chromatography test. The results show that the addition of corn stover oil changes the proportion of aged asphalt components and restores the stability of the asphalt's colloidal structure to a certain extent, and it can dilute and blend aged asphalt to restore the physical and rheological properties of aged asphalt. However, the regeneration effect is affected by the addition amount of corn stover oil. When the addition amount of corn stover oil is 20%, it has the most significant effect in restoring aged asphalt performance.

Keywords: road engineering; corn stover oil; recycled asphalt; rheological property; regeneration effect; resource utilization

0 引言

随着中国路网的不断完善,早期修筑的路面逐

渐进入大中修阶段。旧路的铣刨所产生的废旧沥青混合料,不仅会导致资源的浪费,还会占用大量土地,从而引起较为严重的环境问题。如能对这些废

收稿日期:2024-08-12(修改稿)

基金项目:黑龙江省交通运输厅科技项目(编号:43220060)

作者简介:程培峰,男,博士,教授.E-mail:chengpeifeng@nefu.edu.cn

*通信作者:白月,女,硕士研究生.E-mail:1299039439@qq.com

旧混合料加以有效利用,不仅可以解决由此所导致的环境污染和资源浪费的问题,还能降低养护与维修成本,具有显著的经济与社会效益。因此,如何提高废旧沥青混合料的回收利用效率,减少新沥青材料的用量,实现路面的可持续发展已成为当前道路工程领域的研究热点。现有研究表明:加入再生剂可对废旧沥青的性能进行恢复,并减少新沥青的用量^[1]。目前,常用的沥青再生剂主要由石油类化合物与树脂类化合物混合制备而成,其成本相对较高。随着生物质材料的发展,生物质作为一种清洁可再生能源利用潜力巨大,尤其是农业废弃物,2021年中国农作物秸秆理论资源量为8亿t,但能源化利用率仅占16%^[2-3]。丁湛等^[4-5]、耿九光^[6]研究表明:各类农作物秸秆能够通过水热液化工艺在不同的催化剂下转化为秸秆生物油,可以增加老化沥青中轻质组分的含量,降低老化沥青的黏稠度,从而使老化沥青性能恢复至未老化沥青水平。现阶段,生物油作为一种再生剂对废旧沥青进行再生处理已经逐渐得到了应用^[7];杨乾隆等^[8-9]将糠醛裂化油作为沥青再生剂,发现糠醛裂化油可有效恢复老化沥青的流变性能,但再生沥青混合料的水稳定性较差;Hu等^[10]将玉米秸秆水热液化得到的产物作为改性剂加入基质沥青中,发现可提升其高温性能,且玉米秸秆水热液化产物与沥青之间的混合状态良好;Raouf等^[11]将玉米秸秆、橡树粉及柳枝稷进行处理后所得到的生物重油加入沥青中,发现掺入生物重油的沥青温度敏感性与基质沥青相比较差,但其流变性能与基质沥青相近。若将其应用于再生沥青路面研究领域,不仅可提高秸秆能源化利用价值,助力实现“双碳”目标,而且对改善中国秸秆资源低效利用现状具有积极的作用。

尽管现阶段已经针对玉米秸秆油改性沥青进行了大量研究,但关于玉米秸秆油作为再生剂对老化沥青性能影响的研究相对较少。本研究为进一步促进玉米秸秆油在道路工程中的应用,首先通过延时旋转薄膜老化试验模拟了道路沥青实际老化后的状况;其次利用沥青基本性能试验、动态剪切流变试验、低温弯曲梁蠕变试验、红外光谱试验和凝胶渗透色谱试验,分析玉米秸秆油掺量对老化沥青物理及流变性能的影响规律;最后探究了玉米秸秆油对沥青性能影响的机制。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

研究采用的玉米秸秆油主要成分为乙酸、羟基丙酮和乙醛等;为对比玉米秸秆油与传统再生剂对沥青再生效果的差异,选用两种常见的再生剂,废食用油和信拓再生剂(XT-2)作为对照组。研究所选用的玉米秸秆油、废食用油和XT-2如图1所示,其主要物性指标见表1。

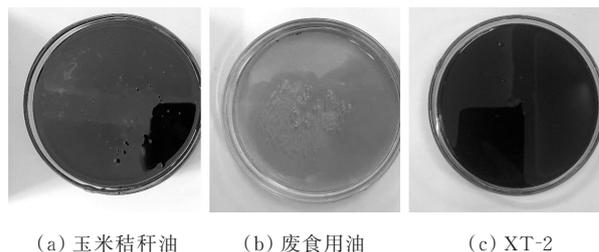


图1 试验所用再生剂

Figure 1 Regeneration agent used for tests

表1 再生剂物性指标

Table 1 Physical property indicators of regeneration agent

再生剂	颜色	状态	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	pH 值	黏度/ ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)
玉米秸秆油	黑色	黏稠液态	0.89	5.50	0.05
废食用油	黄色	流动液态	1.25	3.87	0.29
XT-2	黑色	流动液态	0.97	6.71	0.18

试验选用AH-90[#]基质沥青,其基本物理性能指标按《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTGE20—2011)进行测试;利用旋转薄膜烘箱,在163℃温度下对基质沥青进行255 min的老化,得到模拟服役5~7年的老化沥青^[12];基质沥青与老化沥青主要技术指标见表2。

1.2 再生沥青制备

首先将玉米秸秆油放入100℃的烘箱中加热15 min,去除玉米秸秆油中所含有的水分,然后将一定比例的玉米秸秆油(10%、15%、20%、25%、30%,按沥青质量分数计)加入老化沥青中;相关文献表明:废食用油和XT-2的最佳掺量均为4%^[13]。因此,对照组的废食用油和XT-2用量选为4%。

再生沥青的制备方法如下:先利用搅拌机在150℃、1 000 r/min的条件下对加入不同再生剂(玉米秸秆油、废旧食用油)的老化沥青进行预搅拌,使

其初步分散在老化沥青中;然后采用高速剪切机在 150 ℃、3 000 r/min 的条件下对沥青进行剪切,剪切时间为 20 min,从而使再生剂充分与老化沥青共混。研究采用的沥青技术指标如表 3 所示。

表 2 AH-90[#]基质沥青与老化沥青技术指标
Table 2 Technical indicators of AH-90[#] matrix asphalt and aged asphalt

沥青类型	针入度/ (0.1 mm)	5 ℃延度/ cm	软化点/ ℃	135 ℃黏度/ (Pa·s)
基质沥青	82.1	7.6	46.7	0.39
老化沥青	61.4	5.1	50.1	0.51

表 3 沥青简称
Table 3 Abbreviations for asphalt

沥青名称	沥青简称
10% 玉米秸秆油再生沥青	C1
15% 玉米秸秆油再生沥青	C2
20% 玉米秸秆油再生沥青	C3
25% 玉米秸秆油再生沥青	C4
30% 玉米秸秆油再生沥青	C5
4% 废食用油再生沥青	W1
4% XT-2 再生沥青	X1
老化沥青	A1
AH-90 [#] 基质沥青	M1

1.3 试验方法

按照试验规程对加入不同比例玉米秸秆油的老化沥青进行 25 ℃针入度、软化点及 5 ℃延度试验,分析玉米秸秆油的加入及其掺量对老化沥青物理性能的影响。

采用 MCR302 型号动态剪切流变仪分别对基质沥青、老化沥青和再生沥青进行温度扫描(TS)和多重应力蠕变恢复试验(MSCR),探究玉米秸秆油对老化沥青高温流变性能的影响规律。温度扫描所采用的温度为 35~85 ℃,加载频率为 10 rad/s。为控制变量,各组试验均采用控制应变为 12% 的加载模式。MSCR 的试验温度为 58 ℃、64 ℃、70 ℃,利用低温弯曲梁流变仪(BBR)在 -12 ℃、-18 ℃、-24 ℃下测得沥青的蠕变劲度模量 S 和蠕变速率 m ,分析玉米秸秆油对老化沥青低温流变性能的影响。

为研究玉米秸秆油对老化沥青化学组分和官能团的影响,分别对基质沥青、老化沥青和再生沥青进行红外光谱分析。具体测试步骤如下:先用二硫化碳(CS_2)溶解沥青试样,调配出 5% (质量浓度)的液

体;再将调配出的液体滴在溴化钾(KBr)晶片上, CS_2 挥发后,就对沥青试样薄膜进行红外光谱测试。测试的扫描次数为 64 次,扫描波数为 4 000~400 cm^{-1} 。

为研究玉米秸秆油对老化沥青分子量变化的影响,分别对基质沥青、老化沥青和再生沥青进行凝胶渗透色谱分析。凝胶渗透色谱试验采用 Agilent 1100 型 GPC 试验仪。流动相为四氢呋喃(THF),流速为 1.0 mL/min,所用样品的质量浓度为 1.0~2.0 g/L,进样量为 100 μL 。

2 结果与讨论

2.1 基本物理性能

再生沥青的基本物理技术指标试验结果如表 4 所示。

表 4 再生沥青的基本物理技术指标
Table 4 Basic physical and technical indicators of recycled asphalt

技术指标	针入度/(0.1 mm)	5 ℃延度/cm	软化点/℃
C1	69.8	13.0	51.1
C2	70.8	19.0	51.9
C3	76.0	26.0	53.0
C4	69.0	10.0	51.6
C5	68.4	9.3	51.3
W1	159.3	45.0	42.0
X1	80.1	11.0	50.4

由表 2 和表 4 可知:老化后沥青的针入度减小,延度减小,而软化点增加,说明老化会使沥青的变形能力减弱。且老化对于沥青针入度和延度的影响要高于软化点,这说明在一定的老化程度下,老化对沥青针入度和延度的影响相比于软化点更加明显^[14]。因此,后续分析中主要以针入度和延度为评价指标分析老化及再生对沥青性能的影响。废食用油再生沥青的针入度为 159.3 (0.1 mm),延度为 45 cm,废食用油对针入度影响过大,不满足抗变形要求。XT-2 再生沥青的针入度为 80.1 (0.1 mm),延度为 11 cm,XT-2 也能有效地恢复老化沥青的性能。玉米秸秆油的加入会使老化沥青的针入度和延度增加,且针入度和延度的变化随其掺量的增加呈先增大后减小的趋势;当玉米秸秆油掺量为 20% 时,对老化沥青针入度的影响最为显著,与老化沥青相比,其针入度提高了 23.8%;其延度值提高了 410%。加入玉米秸秆油后,针入度与延度均随玉米秸秆油掺量的增加呈先增大

后减小的趋势。这说明玉米秸秆油的加入对老化沥青起到了一定软化作用,使老化沥青的性能得到了一定的恢复,但值得注意的是玉米秸秆油的掺量不宜过大。这是由于玉米秸秆油主要是由乙酸、羟基丙酮和乙醛等组成,将其加入老化沥青中后,老化沥青的轻质组分得到了一定补充,从而使其性能得到改善,然而过量的玉米秸秆油则会导致组分平衡被打破,性能出现降低趋势。当玉米秸秆油掺量为20%时,其对老化沥青的基本物理技术指标改善效果最好,再生沥青的基本物理性能最佳。因此推荐20%掺量的玉米秸秆油为最佳掺量。

2.2 高温流变性能

复数剪切模量 G^* 可以评价沥青的高温流变性能, G^* 越大, 沥青的高温抗变形能力越好, 抗车辙能力越强^[15-17]。再生沥青的 G^* 如图2所示。

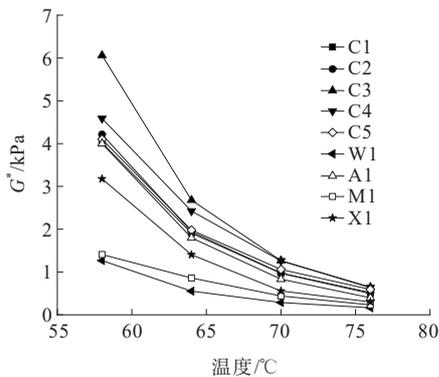


图2 再生沥青复数剪切模量

Figure 2 Complex shear modulus of recycled asphalt

由图2可知:随着试验温度升高,再生沥青的 G^* 呈逐渐减小的趋势,当试验温度超过70℃后,再生沥青 G^* 的减小趋势变缓。对比不同掺量的玉米秸秆油再生沥青可以发现,随着玉米秸秆油掺量的增加,再生沥青的 G^* 呈先增大后减小的趋势。当玉米秸秆油掺量为20%且试验温度为58℃时,再生沥青的 G^* 达到最大值6 kPa。这是因为随着玉米秸秆油的增加,老化沥青的轻质组分得到补充。当玉米秸秆油掺量过多时,沥青组分平衡被打破。因此,20%掺量玉米秸秆油对老化沥青的高温性能改善效果最佳,其高温稳定性最好。58℃时,20%掺量的玉米秸秆油再生沥青的 G^* 达到6.0 kPa,相对于基质沥青提升了330.3%。这表明加入玉米秸秆油后,老化沥青的 G^* 能够恢复至基质沥青水平。改善了老化沥青高温稳定性和抗变形能力。此外,与基质沥青相比,废食用油

再生沥青和XT-2再生沥青的 G^* 分别降低了0.14 kPa、增加了0.78 kPa;而20%掺量的玉米秸秆油再生沥青的 G^* 远大于基质沥青、废食用油再生沥青与XT-2再生沥青。这说明玉米秸秆油对老化沥青的高温性能再生效果远好于废食用油与XT-2再生沥青。

相位角 δ 可以用来评价沥青的黏弹性,相同温度下,沥青 δ 越大,其弹性恢复能力越差,越容易产生永久变形;而 δ 越小,沥青的不可恢复变形越小^[18-19]。再生沥青的相位角试验结果如图3所示。

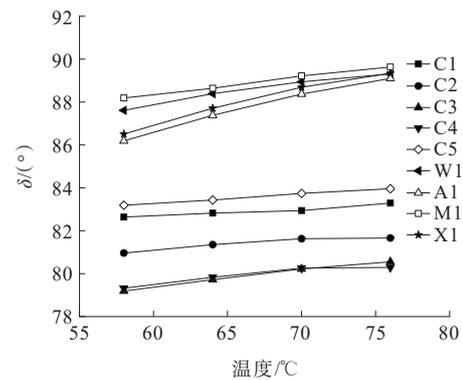


图3 再生沥青相位角

Figure 3 Phase angle of recycled asphalt

由图3可知:沥青的 δ 随温度的增加而增大,这是由于温度升高轻质组分减少沥青的黏性增加所致,当温度超过70℃后,再生沥青的 δ 变化趋于平缓。同时,随着玉米秸秆油掺量的增加,再生沥青的 δ 先减小后增大。这是由于玉米秸秆油的加入对老化沥青起到稀释以及调和作用,可以有效地改善再生沥青的弹性成分比例。20%玉米秸秆油再生沥青的相位角达到最小值;废食用油再生沥青与XT-2再生沥青的相位角远大于20%玉米秸秆油再生沥青的相位角。由此可知,20%掺量的玉米秸秆油再生沥青在高温环境下性能较好。

车辙因子 $G^*/\sin \delta$ 能够评价沥青的高温稳定性, $G^*/\sin \delta$ 越大,高温下的抗剪切变形能力越强,高温性能越好。沥青的 $G^*/\sin \delta$ 结果如图4所示。

由图4可知: $G^*/\sin \delta$ 随温度的增加而减小,这是因为高温使沥青变软,降低了沥青的抗车辙能力。随着玉米秸秆油掺量的增加,再生沥青的 $G^*/\sin \delta$ 先增加后减小,玉米秸秆油改变了老化沥青中的各部分组分,在一定掺量前,老化沥青的高温性能有所改善。20%掺量玉米秸秆油再生沥青的 $G^*/\sin \delta$ 达到峰值,远大于老化沥青与基质沥青,58℃时,20%玉

米秸秆油再生沥青的 $G^*/\sin \delta$ 为 6.10 kPa, 老化沥青的 $G^*/\sin \delta$ 为 4.00 kPa, 基质沥青的 $G^*/\sin \delta$ 为 3.60 kPa, 废食用油再生沥青的 $G^*/\sin \delta$ 为 1.30 kPa, XT-2 再生沥青的 $G^*/\sin \delta$ 为 2.76 kPa, $C3 > A1 > M1 > X1 > W1$ 。20% 玉米秸秆油再生沥青的 $G^*/\sin \delta$ 大于老化沥青、基质沥青、废食用油再生沥青与 XT-2 再生沥青的 $G^*/\sin \delta$, 废食用油再生沥青与 XT-2 再生沥青的 $G^*/\sin \delta$ 低于基质沥青, 抗变形能力较差。因此, 基于 $G^*/\sin \delta$ 指标评价, 20% 掺量玉米秸秆油再生沥青的抗车辙性能较好。

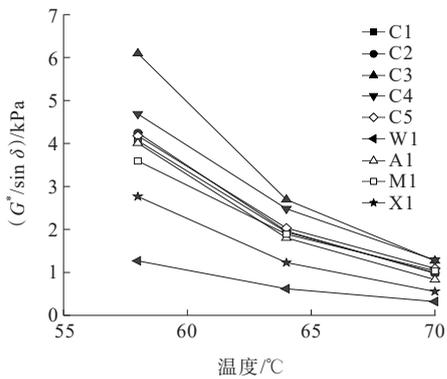


图 4 再生沥青车辙因子

Figure 4 Rutting factor of recycled asphalt

2.3 弹性恢复能力

蠕变恢复率 R 和不可恢复蠕变柔量 J_{nr} 是通过 MSCR 试验得到的。 $R_{3.2}$ 代表 $G^*/\sin \delta$ 在 3.2 kPa 时的弹性恢复能力, 它反映了沥青在受到负载或应力后的恢复能力。 $J_{nr,3.2}$ 代表 $G^*/\sin \delta$ 在 3.2 kPa 时由不可恢复的应变和施加的应力计算出的不可恢复蠕变柔量, $J_{nr,3.2}$ 越低, 说明沥青的硬度越高, 抗车辙能力越好。

相关文献表明^[20-21]: $R_{3.2}$ 与 $J_{nr,3.2}$ 的关系图可以用来表示沥青的弹性特性, 如图 5 所示。

从图 5 可以看出: 随着玉米秸秆油掺量增加, $R_{3.2}$ 先增大, 在掺量为 20% 时达到峰值, 当掺量为 25% 时开始出现减小趋势; $J_{nr,3.2}$ 先减小, 在掺量为 20% 时出现最小值 171.3 Pa, 当掺量为 25% 时逐渐增大; 玉米秸秆油再生沥青的 $J_{nr,3.2}$ 为老化沥青的 77.1%。说明与老化沥青相比, 玉米秸秆油使老化沥青的弹性特性得到了改善, 20% 掺量玉米秸秆油的改善效果最佳。废食用油的 $R_{3.2}$ 远小于老化沥青, $J_{nr,3.2}$ 远大于老化沥青; 与老化沥青相比, 废食用油没有改善老化沥青的弹性特性, XT-2 再生沥青的 $R_{3.2}$ 与 $J_{nr,3.2}$ 值与

20% 玉米秸秆油的 $R_{3.2}$ 与 $J_{nr,3.2}$ 值相近, XT-2 也能有效改善老化沥青的弹性特性。

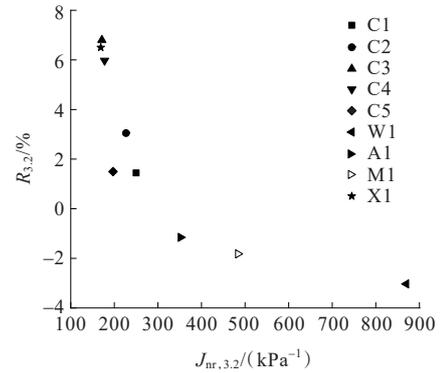


图 5 再生沥青 $R_{3.2}$ 与 $J_{nr,3.2}$ 关系图

Figure 5 Relationship between recycled asphalt $R_{3.2}$ and $J_{nr,3.2}$

2.4 低温流变性能

劲度模量 S 和蠕变速率 m 能够反映沥青在低温条件下的流变特性, S 值可以表征沥青抵抗荷载的能力, m 值可以表征劲度模量随时间的变化率。同一温度条件下, 沥青材料 S 值越小, m 值越大, 说明沥青的低温抗裂性越好。再生沥青的 S 和 m 试验结果如图 6、7 所示。

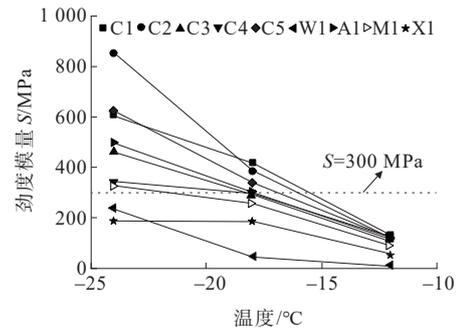


图 6 再生沥青劲度模量

Figure 6 Stiffness modulus of recycled asphalt

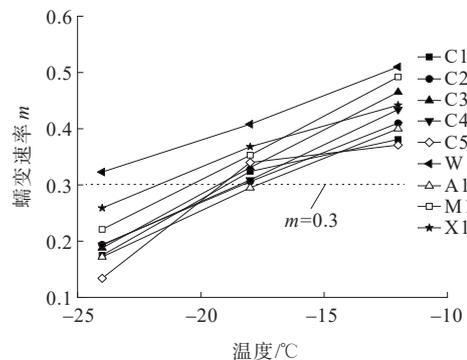


图 7 再生沥青蠕变速率

Figure 7 Creep rate of recycled asphalt

由图6、7可知:随着玉米秸秆油掺量的增加,再生沥青的S值先增大后减小,在-12℃时,20%玉米秸秆油再生沥青的S值达到最小值114.7 MPa,小于其他掺量玉米秸秆油再生沥青,表明-12℃时20%掺量玉米秸秆油的加入对老化沥青的低温抗裂性能改善较好。但是不同掺量的玉米秸秆油再生沥青的S值均能够在-12℃下满足规范要求,废食用油再生沥青与XT-2再生沥青的S值在-12℃、-18℃和-24℃下都不满足规范要求(为保证沥青路面充足的低温抗裂性能,沥青的劲度模量 $S < 300$ MPa,蠕变速率 $m \geq 0.3$),而再生沥青的 m 值则呈现相反趋势。

综上所述,通过对各组再生沥青进行流变性能研究,当玉米秸秆油掺量为20%时,再生沥青的高温稳定性、低温抗裂性比较突出。因此,研究推荐玉米秸秆油作为再生剂,最佳掺量为20%。玉米秸秆油再生沥青的性能优于废食用油再生沥青与XT-2再生沥青,废食用油再生沥青的高温流变性能相对较差。因此,研究推荐玉米秸秆油作为再生剂,最佳掺量为20%,后续微观试验分析以玉米秸秆油再生沥青为主。

2.5 最佳掺量验证

配对样本T检验用于检验配对数据是否存在显著性差异,通过对比分析20%玉米秸秆油再生沥青与基质沥青,采用针入度、软化点、延度与相位角等

26组样本,验证20%玉米秸秆油再生沥青的各项性能能否有效恢复至基质沥青水平,具体步骤如下:

(1) 正态性检验

对数据进行Shapiro-Wilk检验(小数据样本,一般样本数5 000以下),分析20%玉米秸秆油再生沥青的各项性能相对于基质沥青的显著的显著性:若呈现出显著性($P < 0.05$),说明不符合正态分布,通常现实研究情况下很难满足检验;若其样本峰度绝对值小于10并且偏度绝对值小于3,结合正态分布图可以描述为基本符合正态分布,也可改用非参数检验;若不呈现出显著性($P < 0.05$),说明符合正态分布。

(2) 配对样本T检验

通过正态性检验后,可以通过配对T检验判断P值是否呈现出显著性($P < 0.05$)。若呈显著性,根据均值与检验值进行差异分析,描述差异大小。

(3) 效应量化分析

若配对样本T检验呈现显著性,也可借助效应量化分析对差异性进行量化分析。Cohen's d 值表示效应量大小。0.20以下表示效应过小,0.20~0.50表示效应偏小,0.50~0.80表示效应较大,0.80以上表示大效应。

表5为样本配对差值的描述性统计和正态性检验结果,包括均值、标准差等,用于检验数据的正态性。

表5 配对差值正态性检验结果

Table 5 Paired difference normality test results

项目	样本量	平均值	标准差	偏度	峰度	S-W 检验	K-S 检验
20%玉米秸秆油	4	2.66	2.43	1.33	1.44	—	—
基质	4	0.74	0.52	0.73	-0.79	—	—
20%玉米秸秆油配对基质	4	1.93	1.91	1.48	1.99	0.867(0.280)	0.27(0.85)

注:()数据代表显著性水平。

20%玉米秸秆油配对基质样本 $N < 5 000$,采用S-W检验,显著性P值为0.280,水平上呈现显著性,拒绝原假设,因此数据不满足正态分布,其峰度(10.816)绝对值大于10并且偏度(-3.279)绝对值大于3。可以结合正态分布直方图(图8)作进一步分析。

图8为20%玉米秸秆油、基质的差值数据正态性检验的结果,正态图基本上呈现出钟形(中间高,两端低),说明数据虽然不是绝对正态,但是基本可接受为正态分布。

表6为模型检验的结果,包括平均值、标准偏差、

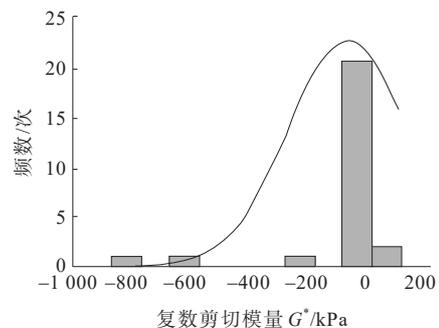


图8 20%玉米秸秆油-基质正态性检验直方图
Figure 8 20% corn stover oil-matrix normality test histogram

t 值、自由度、显著性 P 值等。

配对样本 T 检验的结果显示:基于变量20%玉米秸秆油配对基质,显著性 P 值为0.14,水平上不呈现显著性,不能拒绝原假设,说明20%玉米秸秆油配对基质之间不存在显著性差异,因此20%掺量的玉米秸秆油可以有效恢复老化沥青的各项性能至基质沥青水平。

表6 配对样本 T 检验结果

Table 6 Paired sample T test results

配对变量	平均值±标准差			t	df	P	效应量
	配对1	配对2	配对差值(配对1-配对2)				
20%玉米秸秆油配对基质	2.66±2.42	0.74±0.52	1.92±1.90	2.02	3	0.14	1.01

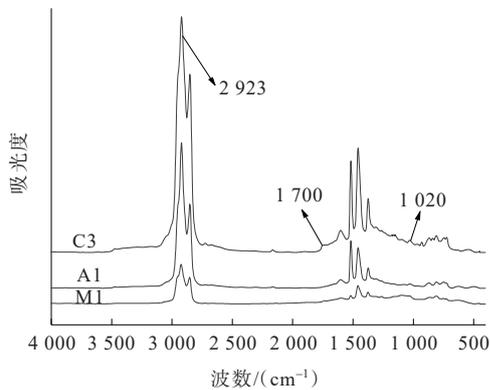


图9 沥青红外光谱

Figure 9 Infrared spectra of asphalt

由图9可知:沥青在经过老化作用后,其峰值位置未发生变化,只是峰的振动面积变化,在 1700 cm^{-1} 和 1020 cm^{-1} 处的峰值变大,这是由于在老化的过程中,沥青的芳香分转换为沥青质。沥青经过老化之后重质组分相对含量增大,因此导致图中 1700 cm^{-1} 处的羰基($\text{C}=\text{O}$)和 1020 cm^{-1} 处的亚砷基($\text{S}=\text{O}$)官能团处具有更高的峰值。

通过计算图中基质沥青、老化沥青和再生沥青的官能团峰面积的大小,评定玉米秸秆油的再生效果。沥青官能团峰面积如表7所示。

表7 沥青官能团峰面积

Table 7 Functional group peak area of asphalt

沥青简称	S=O	C=O
M1	13.4	—
A1	17.6	11.3
C3	15.1	12.7

3 再生沥青微观分析

3.1 红外光谱分析

通过红外光谱试验与凝胶渗透色谱试验从微观角度进一步分析玉米秸秆油的再生效果。图9为20%玉米秸秆油再生沥青、老化沥青及基质沥青3种沥青的红外光谱图。

由表7可知:玉米秸秆油再生沥青在 1020 cm^{-1} 处的官能团峰面积为15.1,小于老化沥青在 1020 cm^{-1} 处的官能团峰面积17.6,玉米秸秆油使老化沥青在 1020 cm^{-1} 处的官能团峰面积减小,再生沥青中无新的特殊峰生成,这可能是由于再生剂掺入老化沥青后仅起到了“润滑”沥青质的物理作用,未与老化沥青发生化学反应。因此,玉米秸秆油再生剂对老化沥青进行了稀释以及组分比例调和^[22],同时起到了提高老化沥青性能作用,但是当掺量过多时,可能由于稀释过度,物理性能开始有下降趋势。

3.2 凝胶渗透色谱分析

沥青的分子量、分子量分布状态能够影响沥青的基本性能。探究沥青的分子量分布可以帮助了解沥青的特性,试验结果如图10所示。图中: M_w 为重均分子量; M_n 为数均分子量。

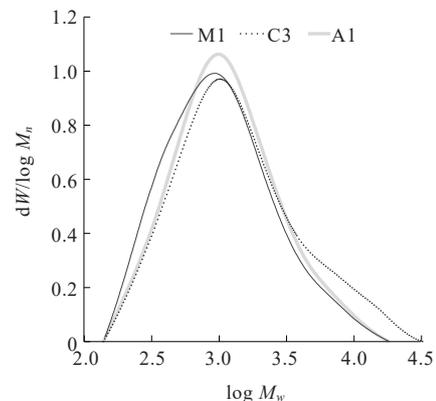


图10 沥青分子量分布图

Figure 10 Molecular weight distribution of asphalt

由图10可见:经过延时旋转薄膜老化的沥青分子量分布曲线与未老化的基质沥青相比,分子量分

布曲线峰值的位置更低,分子量分布曲线逐渐右移,分子量分布更宽,在分子量大于 $10^{3.5}$ 时变化最为明显,老化沥青分子量主要为 $10^{2.1} \sim 10^{4.5}$,基质沥青分子量分布主要为 $10^{2.1} \sim 10^{4.3}$ 。这表明沥青分子在老化过程中经历了氧化、聚合或其他反应,产生了分子量更大的材料。玉米秸秆油再生沥青的分子量分布图极为相似,分子量主要为 $10^{2.1} \sim 10^{4.3}$,对比老化沥青,分子量分布曲线峰值位置变高,沥青分子量分布范围收窄,分子量分布曲线逐渐左移。这表明玉米秸秆油的加入,使老化沥青的小分子物质的相对含量增多,大分子物质的相对含量减少,改变沥青的分子量分布从而使老化沥青性能发生变化,得到有效改善。

按照流出时间与分子尺寸可以将GPC试验得到的沥青相的凝胶渗透色谱曲线分为13部分与3个分子区间,关系见表8。

表8 曲线分布与分子区间关系

Table 8 Relationship between curve distribution and molecular interval

区间	分布
大分子(LMS)区	1~5部分
中分子(MMS)区	6~9部分
小分子(SMS)区	10~13部分

沥青流出谱图如图11所示,沥青分子量计算结果见表9。

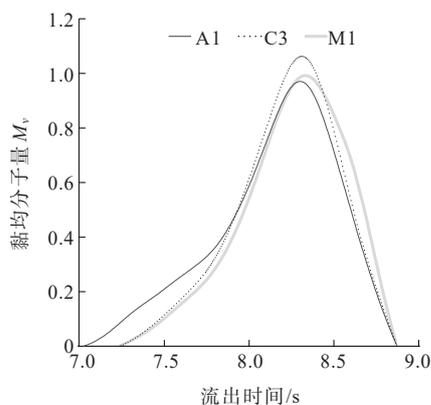


图11 沥青流出谱图

Figure 11 Asphalt outflow spectrum

由图11和表9可知:沥青经过延时旋转薄膜老化之后,SMS与MMS减少,由39.1%和49.1%降至38.7%和47.2%,而LMS由11.8%增多至14.1%;加入玉米秸秆油之后,SMS与MMS分别由38.7%和47.2%增多至39.0%和47.8%,而LMS分别减少至

表9 沥青分子量计算结果

Table 9 Molecular weight calculation results of asphalt

沥青简称	沥青分子	相对含量/%
M1	LMS	11.8
	MMS	49.1
	SMS	39.1
A1	LMS	14.1
	MMS	47.2
	SMS	38.7
C3	LMS	13.2
	MMS	47.8
	SMS	39.0

13.2%。验证了玉米秸秆油的加入,使老化沥青的小分子和中分子物质的相对含量增多,大分子物质的相对含量减少,从而使老化沥青性能得到有效改善。沥青的老化和恢复并不意味着所有小分子物质(SMS)和大分子物质(LMS)之间的转换,它们只随老化程度和恢复效果成比例波动。沥青大分子峰面积 A_{LMS} 与大分子峰面积 A_{LMS} 加小分子峰面积 A_{SMS} 的比例可用于测量结合物的分子量差异 P_{LMS} 。计算公式如下^[23]:

$$P_{LMS} = \frac{A_{LMS}}{A_{LMS} + A_{SMS}} \quad (1)$$

所有样品的LMS峰面积的比例见表10。

在原始沥青结合料老化后,LMS的比例显著增加。这是因为沥青老化过程中发生的氧化反应会将SMS转化为LMS,导致LMS的峰面积增加。这一结果也符合老化沥青黏度更大的事实。在老化沥青中加入玉米秸秆油后, P_{LMS} 有所恢复,这是因为玉米秸秆油的主要成分是乙酸,由于其分子量较低,可以用作SMS的补充,但仍远未达到基质沥青的水平。此外,沥青再生前后的 P_{LMS} 值的比值 R 可以用来判断恢复效果(表10), R 值越接近100%,分子量越接近原始沥青,沥青再生效果越好,因此,由表10可知,玉米秸秆油能够改善沥青组分比例,有效恢复老化沥青的性能。

表10 沥青分子量差异

Table 10 Difference in molecular weights of asphalt

沥青简称	$P_{LMS}/\%$	$R/\%$
M1	23.2	100.0
A1	26.7	115.1
C3	25.3	109.1

4 结论

通过 DSR、BBR、红外光谱试验和凝胶渗透色谱试验,从宏观和微观角度了解玉米秸秆油对老化沥青流变性能的影响。得出以下结论:

(1) 玉米秸秆油可以有效恢复老化沥青的基本物理性能,再生沥青的针入度和延度显著增大,软化点幅度减小。

(2) 玉米秸秆油能够显著改善老化沥青的高温流变性能;与老化沥青相比,玉米秸秆油再生沥青的 G^* 指标提高了 51.5%;玉米秸秆油可以有效地改善老化沥青的低温流变性能;当玉米秸秆油的掺量为 20% 时,对老化沥青性能的再生效果最为显著。因此,推荐玉米秸秆油的最佳掺量为 20%。

(3) 玉米秸秆油加入使老化沥青的小分子和中分子物质的相对含量增多,大分子物质的相对含量减少,从而使老化沥青性能得到有效改善,这说明玉米秸秆油的加入起到了稀释和调和作用。

参考文献:

References:

- [1] 曾蔚,秦永春,王杰,等. 沥青多次再生性能研究[J]. 公路, 2021,66(1): 287-291.
ZENG Wei, QIN Yongchun, WANG Jie, et al. Performance investigation of multiple recycling of asphalt[J]. Highway, 2021,66(1): 287-291.
- [2] 孙晓龙,张奕康,袁俊申,等. 生物沥青的研究现状及发展趋势[J]. 广东工业大学学报,2022,39(2): 105-119.
SUN Xiaolong, ZHANG Yikang, YUAN Junshen, et al. Research status and development trend of bio-asphalt[J]. Journal of Guangdong University of Technology, 2022,39(2): 105-119.
- [3] 王刚,张嘉琪,朱哲,等. 水热液化玉米秸秆制备生物油实验及动力学研究[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2021,52(4): 697-703.
WANG Gang, ZHANG Jiaqi, ZHU Zhe, et al. Experimental study on the preparation of bio-oil from corn straw by hydrothermal liquefaction and kinetics[J]. Journal of Shandong Agricultural University (Natural Science Edition), 2021,52(4): 697-703.
- [4] 丁湛,岳向京,张静,等. 秸秆液化制备生物沥青工艺及性能研究[J]. 应用化工, 2021,50(7): 1776-1779.
DING Zhan, YUE Xiangjing, ZHANG Jing, et al. Processes and performances of bio-asphalt preparation by straw liquefaction[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(7): 1776-1779.
- [5] 丁湛,赵浚凯,蒋修明,等. 基于秸秆液化的生物沥青制备工艺及其性能分析[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2020,44(1): 6-10.
DING Zhan, ZHAO Junkai, JIANG Xiuming, et al. Preparation technology and performance analysis of bio-asphalt based on straw liquefaction[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Transportation Science & Engineering), 2020,44(1): 6-10.
- [6] 耿九光. 沥青老化机理及再生技术研究[D]. 西安: 长安大学, 2009.
GENG Jiuguang. Study on the aging mechanism and recycling technique of asphalt[D]. Xi'an: Chang'an University, 2009.
- [7] 龚明辉. 生物质再生沥青混合料微观特性研究[D]. 南京: 东南大学, 2017.
GONG Minghui. Investigation on micro-properties of bio-rejuvenated asphalt mixture[D]. Nanjing: Southeast University, 2017.
- [8] 杨乾隆. 糠醛裂化油沥青再生剂的开发研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2013.
YANG Qianlong. The development research of furfural cracking oil asphalt regenerant[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2013.
- [9] 杨乾隆,刘富学,伍昕茹. 糠醛裂化油沥青再生剂最佳参加比例确定[J]. 武汉工业学院学报, 2013,32(3): 84-86, 101.
YANG Qianlong, LIU Fuxue, WU Xinru. Determination of optimum mixing ratio of furfural cracking oil asphalt recycling agent[J]. Journal of Wuhan Polytechnic University, 2013,32(3): 84-86, 101.
- [10] HU C C, FENG J Q, ZHOU N, et al. Hydrochar from corn stalk used as bio-asphalt modifier: High-temperature performance improvement[J]. Environmental Research, 2021,193: 110-157.
- [11] RAOUF M A, WILLIAMS R. Determination of pre-treatment procedure required for developing bio-binders from bio-oils[J]. Mid-Continent Transportation Research Symposium, 2009.
- [12] 范世平,朱洪洲,钟伟明. 基于 DSR 试验的生物重油再生沥青流变性能评价[J]. 建筑材料学报, 2022,25(3): 320-326.

- FAN Shiping, ZHU Hongzhou, ZHONG Weiming. Rheological property evaluation of heavy bio-oil recycled asphalt based on DSR test[J]. Journal of Building Materials,2022,25(3): 320-326.
- [13] SHI K, FU Z, SONG R M, et al. Waste chicken fat oil as a biomass regenerator to restore the performance of aged asphalt: Rheological properties and regeneration mechanism [J]. Road Materials and Pavement Design, 2023, 24(1): 191-215.
- [14] 程培峰,李炬辉,寇洪源. 轻质油分再生剂掺量对冷再生沥青混合料性能改善研究[J]. 中外公路, 2019, 39(1): 229-233. CHENG Peifeng, LI Juhui, KOU Hongyuan. Study on performance improvement of cold recycled asphalt mixture with light oil regeneration agent[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2019, 39(1): 229-233.
- [15] 叶向前,邹晓翎,田发富. 紫外老化对SBS-MCR复合改性沥青流变性能影响规律研究[J]. 中外公路, 2022, 42(6): 236-240. YE Xiangqian, ZOU Xiaoling, TIAN Fafu. Study on influence of ultraviolet radiation aging on rheological properties of SBS-MCR modified asphalt[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2022, 42(6): 236-240.
- [16] 冷滨滨,陈美祝,吴少鹏. 废食用植物油再生沥青的物理性能研究[J]. 公路, 2014, 59(2): 175-179. LENG Binbin, CHEN Meizhu, WU Shaopeng. Research on physical properties of recycled asphalt with waste vegetable oil[J]. Highway, 2014, 59(2): 175-179.
- [17] 张强,高学凯,梁春雨. 热再生沥青混合料低温蠕变行为及黏弹性分析[J]. 中外公路, 2022, 42(2): 218-222. ZHANG Qiang, GAO Xuekai, LIANG Chunyu. Creep behavior and viscoelastic analysis of hot recycled asphalt mixture at low temperature[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2022, 42(2): 218-222.
- [18] 季节,马童,任万艳,等. 温拌橡胶沥青降黏作用机理研究[J]. 中外公路, 2022, 42(6): 168-173. JI Jie, MA Tong, REN Wanyan, et al. Mechanism of rubber asphalts viscosity reduction by warm additives[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2022, 42(6): 168-173.
- [19] 王志杰,付其林,黄亮,等. 废机油再生剂对温拌再生沥青混合料性能影响研究[J]. 中外公路, 2020, 40(2): 184-191. WANG Zhijie, FU Qilin, HUANG Liang, et al. Study on effect of waste engine oil rejuvenator on performance of recycled warm asphalt mixture[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2020, 40(2): 184-191.
- [20] XU S D, WU H, SONG W M, et al. Investigation of the aging behaviors of reclaimed asphalt[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 356: 131837.
- [21] SANTOS F B, FAXINA A L, DE AGUIAR SOARES S. Soy-based rejuvenated asphalt binders: Impact on rheological properties and chemical aging indices[J]. Construction and Building Materials, 2021, 300: 124220.
- [22] 孙凤,刘香香,贾晓东. 植物废油再生沥青及其性能研究[J]. 中外公路, 2020, 40(3): 274-277. SUN Feng, LIU Xiangxiang, JIA Xiaodong. Study on recycled asphalt extracted from plant waste oil and its properties[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2020, 40(3): 274-277.
- [23] ZHAO Y C, CHEN M Z, ZHANG X T, et al. Effect of chemical component characteristics of waste cooking oil on physicochemical properties of aging asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2022, 344: 128236.