

植物废油再生沥青及其性能研究

孙凤¹, 刘香香¹, 贾晓东^{2,3}(1. 重庆工程学院 土木工程学院, 重庆市 400056; 2. 重庆交通大学 土木工程学院;
3. 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)

摘要:为了研究植物废油再生沥青的性能,该文采用烘箱老化沥青的方法使其达到预期老化要求,选取植物废油不同掺量进行沥青再生,利用三大指标试验确定了废油掺加量为15%时再生沥青性能最优,在最佳掺量下调和沥青再生,对比分析了沥青老化前后以及再生沥青混合料性能。结果表明:沥青再生前后分子量变化较小,结合 SSNMR 试验发现沥青再生前后仅仅化学电性发生变化,主要电化学位移基本相似;布氏黏度试验表明再生沥青能够有效降低沥青老化的成型压实温度和拌和温度;混合料试验表明,15%废油再生沥青和基质沥青相比稳定度差异较小,流值变大,整体性能一致。植物废油再生沥青具有良好的再生效果。

关键词: 植物废油; 再生沥青; 老化; 性能试验; 再生剂

随着中国交通行业大力发展,道路沥青用量逐年增加,但是随着车辆的增加,重载超载对于沥青路面的破坏愈发严重,道路翻新以及沥青再生是当前道路养护中的主要工作。市面上各种再生剂价格较贵,对于沥青再生无形中提高了造价。现有研究表明,植物废油再生沥青具有一定可行性且废油造价较低,在道路沥青再生中可以降低整体造价,同时能够保持较好的沥青性能,对于沥青再生发展方向无疑指明了一条新的研究方向。

王永刚等分别在试验室将沈铁、北环等公路段的5种废旧道路沥青混合料,采用工业苯作溶剂抽提回收出约占沥青混合料2.06%~2.79%的旧沥青,并根据其理化性质及组成选择适宜的润滑油精制过程中产生的废油作复合再生剂,与所回收旧沥青性质类似的新沥青一起,调配出符合GB 50092—96《重交通道路石油沥青质量标准》要求的AH90和AH70重交通道路石油沥青。该方法简单、易操作,预计可以节约50%以上的铺路沥青;卢强为提高沥青的低温性能且降低改性沥青的成本,采用经济环保的生物废油改性沥青技术。同时采用弯曲梁流变(BBR)试验和单边缺口梁(SEN3B)试验评估了废油对沥青低温性能的影响。结果表明:当添加生物基和精炼废油后,沥青劲度降低, m 值提高,沥青的断裂能增加,表明生物基和精

炼废油提高了沥青的低温性能。此外,沥青混合料的约束试件温度应力试验(TSRST)结果表明,与基质沥青混合料相比,油改性沥青混合料的冻断温度更低,这进一步验证了所选用的油可以提高沥青低温性能。

总结前人经验,该文模拟一定程度的老化沥青,选取市面上的煎炸食物油然后过滤萃取植物废油,将其与老化沥青调配出再生沥青,并确定最佳废油掺量以及对再生沥青的化学性能进行分析,通过混合料试验评价植物废油改性沥青的性能以及混合料的成型压实温度、拌和温度,最终对植物废油再生沥青提供实际的方案指导。

1 试验方案

1.1 试验原料及器材

废植物油取自煎炸食物油(市面回收过滤萃取得来),基质沥青取自中壳牌生产的70#沥青,其性质如表1所示。

表1 基质沥青性质

针入度(25℃, 100 g, 5 s)/ (0.1 mm)	软化点/ ℃	25℃延度/ cm
66.4	47.1	>100

收稿日期:2020-05-10(修改稿)

基金项目:重庆市教委科学技术研究项目(编号:KJ1737455)

作者简介:孙凤,女,工程师. E-mail:sun_feng19890513@163.com

试验器材:多控可调节电炉,可调控温度 0~300 ℃;烘箱,可调控温度 0~120 ℃;沥青布氏旋转黏度计;固体核磁共振测试仪;凝胶色谱仪;马歇尔击实仪;沥青马歇尔稳定度测定仪。

1.2 试验方案

(1) 沥青老化试验方案:将烘箱加热至 80 ℃,基质沥青置于不锈钢铁盘中,同时将沥青厚度保持在(5±1) mm 的范围(利用体积法控制沥青层厚度),每间隔 1 h 搅拌沥青同时在表层洒少许水,控制通风量使其达到 3 L/min,连续加热老化 144 h,使其模拟具有等效压力容器(PAV)老化作用下的沥青老化程度(此老化方式相比 PAV 具有更加符合实际沥青老化的过程)。

(2) 再生沥青制备试验:取废植物油与老化沥青进行调和,依据组分调和理论和针入度恢复原理计算出最佳废油用量(废油的掺加主要提高老化沥青中的轻组分同时依据针入度恢复原理,控制添加量使老化沥青的针入度恢复到基质沥青的水平即可);确定出最佳废油掺加量后,利用电炉控温在(130±3) ℃时加热老化沥青使其呈流动状态,加入废油后剪切搅拌 10 min,速率 3 000 r/min 制备得到改性再生沥青。

2 结果与讨论

2.1 沥青老化再生前后三大指标试验

依据老化前后沥青的三大指标能够确定废油的最佳掺量,试验结果见表 2。

表 2 沥青老化再生前后三大指标

废油掺加量/ %	针入度(25 ℃, 100 g,5 s)/ (0.1 mm)	软化点/ ℃	25 ℃延 度/cm
0(老化沥青)	25.3	65.4	<100
5(废油再生沥青)	35.9	58.6	<100
10(废油再生沥青)	47.8	52.1	<100
15(废油再生沥青)	63.9	46.9	102.3
20(废油再生沥青)	70.1	44.1	118.6

从表 2 可以看出:① 沥青老化后针入度以及延度降低明显,软化点增加,沥青变硬变脆,在温差较大时同时作用荷载,是沥青路面出现病害的根本原因;② 添加不同量的植物废油,随着废油掺量的增加沥青的针入度和延度逐渐增加,软化点基本线性降低,当达到基质沥青软化点时,增加废油软化点降低不太明显;③ 在掺量为 15%和 20%时沥青再生基本已经恢复到基

质沥青的三大指标水平,道路规范规定用于三级以上公路的沥青其软化点应大于 45 ℃,但 20%的掺加量其软化点小于 45 ℃,因此选取 15%掺量作为最佳废油掺量。

2.2 凝胶渗透色谱试验(GPC)

凝胶渗透色谱(GPC)不仅可用于小分子物质的分离和鉴定,而且可用来分析化学性质相同分子体积不同的高分子同系物(依据:聚合物在分离柱上按分子流体力学体积大小被分离开,体积大小与分子大小有关)。

试验采用 GPC 分析老化沥青和再生沥青分子量大小的变化,选取老化 144 h 的沥青和 15%废油掺加量的再生沥青,流动相采用四氯化碳,将沥青溶解于四氯化碳溶液中,沥青与四氯化碳质量比为 1:10,常温 25 ℃下进行试验。试验结果见图 1。

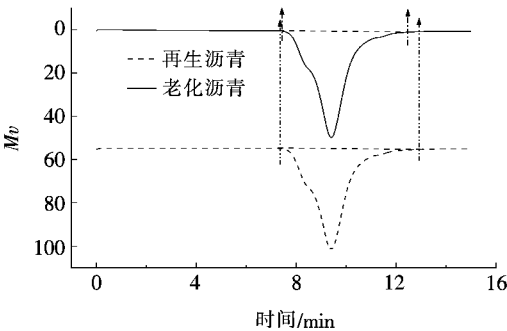


图 1 改性沥青与老化沥青 GPC 谱图

图 1 中横坐标为样品的淋洗时间,在流动相——四氢呋喃开始淋洗前的 7.5 min 基本无电信号响应,表明基本没有物质通过凝胶色谱柱随流动相流出。随着流动相淋洗时间的延长,在第 7.5 min 左右,两个样品均开始产生电信号,并且随着时间增加,电信号迅速增加,约在 9.2 min 时达到最大的电信号,其中再生沥青的电信号高于老化沥青的电信号,大约在 12.5 min 和 13 min 时两组沥青的电信号趋近于 0。通过对比可以看出:再生沥青与老化沥青的相对分子量的变化较小即沥青再生前后小分子化合物以及大分子化合物变化较小,但其电信号响应程度有差别即沥青老化可能产生基团的重新排布或者有新的原子构型出现。

表 3 为再生沥青和老化沥青的相对分子量与分散系数计算结果。由表 3 可知:再生沥青的数均相对分子质量较老化沥青的大但重均分子量较老化沥青少,这是因为沥青老化后,轻组分减少,重组分增加,芳香分、饱和分以及沥青质胶质转变成沥青质沉淀。已有研究表明,数均分子量 M_n 对小分子量的化合物敏感性极强,当小分子含量较多时, M_n 呈现降低趋势;而重均

分子量 M_w 对大分子量化合物敏感性极强,当大分子含量较多时, M_n 呈现增长趋势。结果发现 GPC 谱图信息与相对分子量计算结果一致,小分子化合物含量高的再生沥青有较低的 M_n ,而大分子含量高的老化沥青样品含有较高的 M_w 。此外,通过对多分散系数 D 的计算发现,老化沥青样品的 D 大于再生沥青,表明老化沥青具有更窄的分子量分布,分子量更为集中。

表 3 相对分子量与分散系数计算结果

物质种类	M_n	M_w	D
再生沥青	1 389	2 604	1.87
老化沥青	1 399	2 923	2.09

注: M_n 为数均分子量; M_w 为重均分子量; D 为多分散性系数($D=M_w/M_n$)。

2.3 固体核磁试验(SSNMR)

固体核磁共振技术(SSNMR)是以固态样品为研究对象的分析技术。试验依据:在固体样品中,分子的快速运动将导致核磁共振谱线增宽的各种相互作用(如化学位移各向异性和偶极-偶极相互作用等)平均掉,从而获得高分辨固体核磁谱图。试验过程:将老化 144 h 的沥青和 15%废油掺加量的再生沥青置于铝箔纸托盘中,称取 0.1 g,将试样在烘箱中烘 30 min,保温 100 ℃,烘干水分,再将烘干水分的试样置于仪器中进行测试。检测并分析老化 144 h 的沥青和 15%废油掺加量的再生沥青碳原子核核磁共振(^{13}C NMR),试验结果见图 2,谱图横坐标为化学位移(δ)。

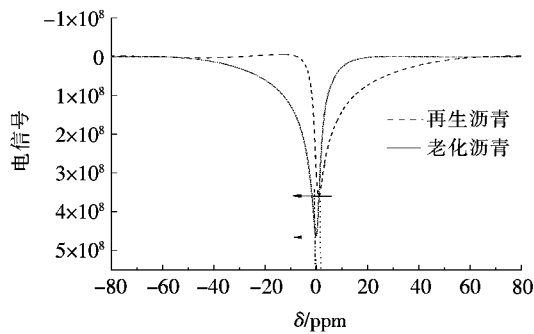


图 2 固体核磁共振谱图

通过 GPC 分析可以发现老化沥青再生前后分子量变化较小,且沥青老化后多以大分子量的物质存在,为了更好地分析沥青再生前后的化学组成,采用固体核磁共振分析碳谱。再生沥青的电化学位移信号为 $-10\sim 60$ ppm,老化沥青的电化学位移为 $-56\sim 22$ ppm,由此可以看出老化沥青更容易在负电化学出现信号即老化沥青中的电子偶极矩呈现负电性较多而再

生沥青呈现的偶极矩正电性较多;再生沥青化学位移 $\delta=2.508$ ppm、老化沥青 $\delta=-0.236$ ppm 处分别有两个独立的主峰,即沥青再生前后主要物质的电化学位移变化不大,新物质生成较少,以基线作为水准先进行积分可以发现再生沥青面积为 74.2 ppm^2 ,老化沥青面积为 89.9 ppm^2 ,相差数值较小即沥青再生前后没有改变沥青的结构主要增加了沥青中的轻组分。由于主要峰位于 2.508 和 -0.236 ppm 处,根据核磁共振碳谱可以得出 δ 小于 50 ppm,主要是脂肪链碳原子,因此可以得出沥青再生前后主要是以脂肪烃的长链组成。

2.4 压实和成型温度试验

在 SHARP 计划中,旋转黏度是沥青的一个重要条件指标,其可以用来确定各种沥青的混合料施工拌和温度和压实温度,同时黏度也是从侧面反映沥青的“软硬”,即黏度越大,沥青越硬;黏度大的沥青在荷载作用下产生较小的剪切变形,弹性恢复性能好,残留的永久塑性变形小,即路面抵抗车辙的能力强。试验结果见图 3。

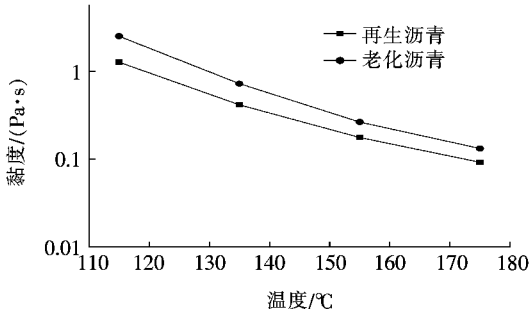


图 3 老化沥青与再生沥青旋转黏度

从图 3 可以看出:① 老化沥青相比再生沥青其黏度增加,随着温度的增加,沥青再生前后的黏度逐渐降低;② 随着温度升高,在半对数坐标系中,沥青老化前后的旋转黏度逐渐降低,且线性关系较为明显。根据 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》T0625—2000 中可知:当使用石油沥青施工时,宜应用黏度为 $(0.17\pm 0.02)\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时的温度作为拌和温度;以 $(0.28\pm 0.03)\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时的温度作为压实成型温度。各老化阶段的拌和温度和压实成型温度见表 4。

表 4 不同老化阶段沥青的拌和温度和压实成型温度

沥青	拌和温度/℃			压实成型温度/℃		
	下限	上限	均值	下限	上限	均值
再生沥青	149	158	153.5	137	146	141.5
老化沥青	158	164	161.0	146	153	149.5

由表 4 可以看出:老化后的沥青相比再生沥青其拌和温度和压实成型温度均增加,主要因为老化后沥青中轻组分转变为重组分即芳香分转变成胶质和沥青质,沥青的分子链段逐渐增加,因此,相同温度下的老化沥青流动性降低,拌和温度和压实成型温度增加,而再生沥青由于掺加了植物废油作为再生剂,其拌和温度降低了 4.8%,压实成型温度降低了 5.7%,即掺加 15%废油再生老化沥青能够有效降低沥青的拌和以及压实成型温度。

2.5 集料级配及混合料性能试验

试验选用级配为 AC-13 混合料配合比,将再生沥青和基质沥青成型马歇尔试件对其混合料进行性能试验,以评价再生沥青的性能。采用规范级配范围内合成级配作为试验各集料质量比。具体选取比例见表 5。混合料级配见图 4。

表 5 混合料质量百分率选取

筛孔/ mm	通过率/%		筛孔/ mm	通过率/%	
	AC-13 (规范值)	AC-13 (试验值)		AC-13 (规范值)	AC-13 (试验值)
16	100	100	0.6	12~28	20.5
13.2	90~100	94.7	0.3	8~20	14.3
9.5	68~85	77.1	0.15	6~15	11.1
4.75	42~64	53.6	0.075	4~7	7.2
2.36	28~50	39.2	矿粉	视级配确定	6.8
1.18	18~38	28.0			

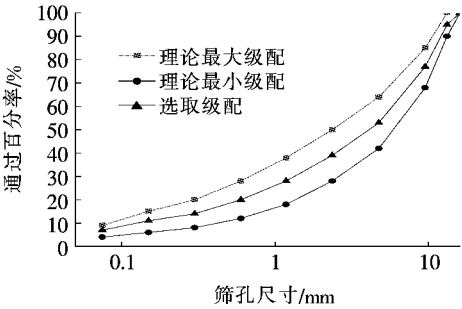


图 4 混合料级配图

由图 4 可以看出:选取的混合料级配满足理论最大级配和最小级配。通过试验得出基质沥青最佳油石比为 4.7%,15%废油的再生沥青最佳油石比为 4.5%。依据前文得出的拌和以及成型压实温度成型马歇尔试件,待 24 h 后脱模进行沥青的马歇尔性能试验,结果见表 6。

从表 6 可以看出:再生沥青相比基质沥青具有更

表 6 沥青再生前后马歇尔性能试验结果

混合料类型	马歇尔		试验条件
	均值稳 定度/kN	均值流 值/mm	
基质沥青混合料	13.46	25.7	混合料试验前将其置于 60℃水浴中保温 30 min
再生沥青混合料	13.14	34.6	

好的流值(即黏流性能),但稳定度较低一些,整体上可以看出沥青再生后与基质沥青混合料相比性能基本保持一致且具有更好的黏流性能,表明废油再生沥青性能较好,同时造价较低。

3 结语

沥青老化后沥青质增加,沥青变硬变脆,加入废油再生剂后沥青能够恢复到基质沥青的水准;掺加废油含量达到老化沥青质量的 15%时,再生沥青的三大指标均能满足试验规程要求;依据组分调和理论以及 GPC 试验发现沥青再生前后分子量变化较小,即沥青老化与再生分子量的改变主要是废油掺加后引起的分子变化,结合 SSNMR 试验验证了沥青老化前后仅仅化学电性发生变化,主要的非电化学位移基本相似;根据布氏黏度试验发现再生沥青能够有效降低沥青老化的成型压实温度和拌和温度;混合料试验发现,15%废油再生沥青和基质沥青相比稳定度差异较小,流值变大,表明植物废油再生沥青具有良好的再生效果。

参考文献:

[1] 敬超,张金喜. 沥青路面性能预测研究综述[J]. 中外公路,2017(5).

[2] 李雪毅,邹晓翎,吁新华. 热风循环式就地热再生沥青路面温度场[J]. 中外公路,2018(2).

[3] 胡阳,王雷,杨婷婷,等. 道路沥青再生添加剂的研究[J]. 应用化工,2010(10).

[4] 张燕,陈美祝,吴少鹏,等. 不同废弃油脂再生沥青的物理性能和结构研究[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版),2017(1).

[5] 夏泽沛. 废油在沥青路面材料中的应用研究进展[J]. 石油沥青,2016(2).

[6] 张金喜,张晗. 餐饮废油生物沥青路用性能的试验研究[J]. 北京工业大学学报,2018(6).

[7] 王永刚,廖克俭,闫锋,等. 废旧沥青混合料再生技术的研究[J]. 石油炼制与化工,2003(9).

[8] 卢强. 利用生物废油改性沥青及其低温路用性能研究[J]. 公路工程,2016(3).