

一种植物油基再生剂对老化沥青性能的影响

畅润田, 王威, 樊长昕, 裴强

(山西省交通科技研发有限公司 新型道路材料国家地方联合工程实验室, 山西 太原 030006)

摘要:该文以废弃植物油为主要原料,与芳烃油以及少量添加剂复配制得一种沥青路面用热再生剂 ZZ-1。试验室对比测试自制再生剂与市购其余两种再生剂的傅里叶红外图谱、热稳定性和对短期老化沥青的再生效果。结果表明:自主研发再生剂闪点、老化前后的质量损失、黏度比等指标均满足规范要求,且再生效果优于市场购置的其余两种再生剂,另外,掺量为5%~6%的再生剂 ZZ-1 即可较好地恢复老化沥青的性能。

关键词:植物油基再生剂; 老化沥青; 恢复效果; 车辙因子

中图分类号: U414

文献标志码: A

随着中国公路建设的飞速发展,每年需要翻修的沥青路面随之迅速增长。如果大量经翻挖、铣刨的沥青混合料被废弃,会污染环境、浪费资源,而且开采新石料会破坏生态环境,因而废旧沥青混合料的资源化应用意义重大。废旧沥青混合料再生利用技术可以100%利用旧沥青混合料,节约能源和资源,大幅降低沥青路面服役周期成本,其中再生剂是施工中较为关键的材料。目前,市面上大多数再生剂以轻质油为主要成分,与抗老化剂、软沥青、增塑剂等材料复配而得。再生剂能够补充老化沥青的轻质组分,保证沥青各组分比例更合理,用于废旧路面翻修施工时,可与老化沥青相互融合,恢复老化沥青路用性能,提升老化沥青与集料的裹覆效果^[1-3]。到目前为止,市面上再生剂品类较为单一,大多通过在芳烃油中添加少量助剂搅拌而得。

废弃的植物油经历高温后含有大量有毒有害物质,极大损伤人体,若经下水管冲流而下,严重污染水源,且浪费资源。该文以过滤提纯处理后的废弃植物油为主要原料,自主研发得一种沥青再生剂,实验室对比测评自研再生剂与市购两种不同再生剂的性能指标,包括旋转薄膜烘箱老化前后再生剂的质量和粘度变化、对老化沥青三大指标的恢复效果等。最后结合动态剪切流变试验(DSR)中车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 以及相角 δ 随温度和加载频率的变化规律,进而确定出再生剂 ZZ-1 在工程应用中的最佳掺量范围。另外,自

主研发再生剂真正实现变废弃植物油为道路用原料,环保效益非常显著,同时可大幅降低合成成本,且其制备过程简便快捷,无需高温加热工序,加之其主要原料为植物油,经济和环保效益非常显著。

1 试验

1.1 试验原料

废弃植物油 Z, 芳烃油-36, 稳定剂 D, 抗老化剂 P, 增塑剂 W, 中海 AH-70[#] 基质沥青, 再生剂 P1, 再生剂 P2。

1.2 再生剂制备

再生剂 ZZ-1 组成及比例: 芳烃油-36 : 废弃植物油 Z : 增塑剂 W : 抗老化剂 P : 稳定剂 D = 42 : 47 : 6 : 3 : 2。

加工工艺: 50 °C 芳烃油-36 加入废弃植物油 Z 中, 搅拌均匀后加入增塑剂、抗老化剂、稳定剂。

1.3 再生沥青制备

制备工艺: 依照 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》制备老化沥青; 将老化沥青加热到 130 °C, 倒入相应质量的再生剂, 搅拌均匀, 得再生沥青。

1.4 性能测试

再生剂性能指标、基质沥青、再生沥青常规指标: 依照 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试

收稿日期: 2021-05-29(修改稿)

基金项目: 山西省科技成果转化引导专项(编号: 201804D121023); 山西省应用基础研究计划项目(编号: 201901D211552, 20210302124661); 山西交控集团项目(编号: 19-JKKJ-49)

作者简介: 畅润田, 女, 硕士, 高级工程师, E-mail: 285477504@qq.com

验规程》测试;傅里叶红外图谱测试时,在预先压制的KBr片上涂抹一层相应再生剂,在红外灯下烘烤30 min,测试前KBr取本底值。

再生沥青流变性能:复数模量、车辙因子、相位角随频率与温度的变化关系曲线。采用美国DSR(DHR-1)仪器,采用直径为25 mm的平板,板间距离为1 100 μm 。试样安放好在待测温度下保持20~30 min后进行测试。

2 结果与讨论

2.1 再生剂结构分析

自制再生剂ZZ-1及两个对比样的傅里叶红外图谱如图1~3所示。其中ZZ-1与P2特征峰位置较为一致,均包括以下植物油特征峰:3 009、2 925、2 854 cm^{-1} 处饱和烷烃基C-H的伸缩振动,1 746 cm^{-1} 处C=O,1 464、1 377 cm^{-1} 亚甲基弯曲振动峰,1 238、1 163、1 099 cm^{-1} 处甘油三酯C-O的伸缩振动峰,726 cm^{-1} 碳链骨架振动峰,表明对比样P2与自制再生剂均属于以植物油基为主的产品。而对比样P1中含有代表油品类物质官能团烷烃基C-H的伸缩振动、碳链骨架振动峰,除此以外748、881 cm^{-1} 处存在较为明显的标志芳环C=C伸缩振动的吸收峰,综合运动黏度指标,分析认为P1为纯石油基类再生剂。

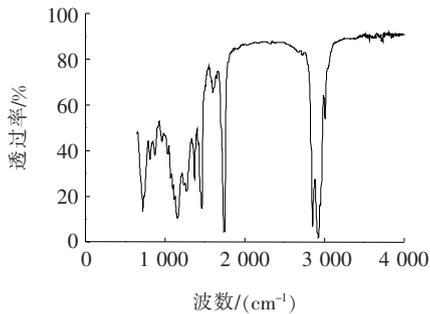


图1 自制再生剂的傅里叶红外图谱

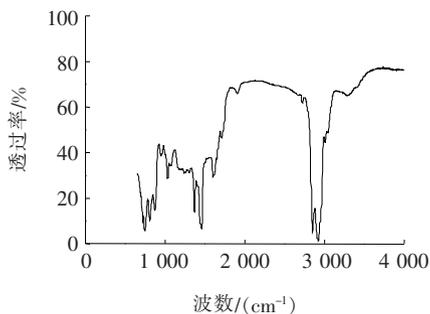


图2 对比样P1的傅里叶红外图谱

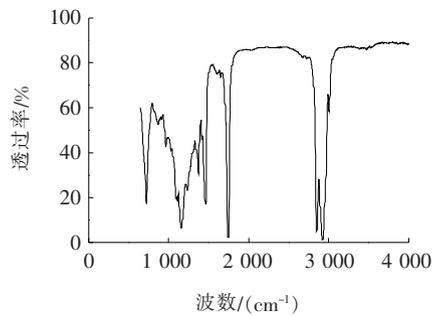


图3 对比样P2的傅里叶红外图谱

2.2 再生剂性能比较

再生剂作为一种老化沥青添加材料,合适的黏度和渗透性能能够保证其与旧沥青更好地融合,实现集料均匀裹覆、集料之间黏合良好,另外,再生剂闪点高低也是评价材料储存和使用安全性的重要指标^[4]。表1为3种再生剂样品的基本参数。3种再生剂的闪点值均满足技术要求,再生剂ZZ-1闪点略高于其余两种再生剂,说明其安全性能最高^[5]。黏度指标不仅可以展示再生剂产品自身的流动和渗透浸润性能,也能够表征产品中轻质组分含量,黏度太大或者太小均会对再生效果产生不利影响^[6]。60 $^{\circ}\text{C}$ 运动黏度数值显示:3种再生剂均属于RA-1型(黏度范围为50~175 mm^2/s),作为植物油基再生剂,ZZ-1的黏度64 mm^2/s ,低于P2,即自研再生剂在施工中更易实现喷洒均一的效果。旋转薄膜烘箱试验前后质量损失和黏度比能够准确地衡量再生剂抗老化性能,二者值越大,表明再生剂高温分解和组分挥发越严重,抗老化性能越差^[4,7],3种再生剂中,再生剂P1的高温抗老化最差,而自主研发再生剂ZZ-1老化前后质量损失率极低,且其老化前后的黏度比最小,说明在高温条件下该再生剂性能较为稳定,相应抗老化性能最好。

表1 不同再生剂性能比较

再生剂种类	闪点/ $^{\circ}\text{C}$	60 $^{\circ}\text{C}$ 黏度/ ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	薄膜烘箱 前后黏度比	薄膜烘箱质 量损失率/%
ZZ-1	233	64	1.18	0.04
P1	221	154	2.34	2.89
P2	226	87	1.79	1.88
技术要求	≥ 220	50~175	≤ 3	$\leq 4, \geq -4$

2.3 再生剂再生效果比较

以基质沥青性能指标为基准,综合分析3种再生剂对老化沥青的再生效果,其中掺量均为6%。沥青老化过程中,伴随着轻组分挥发和油分向胶质沥青质

转变,体系中组分的变化,导致针入度和软化点升高,延度急剧降低^[8]。不同再生剂对老化沥青的再生效果比较见表 2。

表 2 不同再生剂对老化沥青的再生效果比较

沥青种类	针入度/ (0.1 mm)	延度/cm		软化点/ ℃
		10 ℃	15 ℃	
基质沥青	72	35	>100	48
老化沥青	41	6.4	26.3	57.5
再生沥青 ZZ-1	84	83	>100	44
再生沥青 P1	69	60	>100	47
再生沥青 P2	61	35	>100	47

由表 2 可知,3 种再生剂加入老化沥青中,针入度和延度上升,软化点下降,即 3 种再生剂对老化沥青均可发挥再生作用。另外,相同掺量条件下,再生剂 ZZ-1 可以保证再生沥青的针入度上升到 84(0.1 mm),远高于基质沥青,说明该再生剂可以有效激发老化沥青的活性,较好地溶解老化沥青,且充分补充老化沥青的轻质组分,加入再生剂 P1 得到相应再生沥青针入度能够恢复到基质沥青的水平,而再生剂 P2 相应的再生沥青针入度为 61(0.1 mm),说明该掺量条件下,再生剂 P2 无法足量补充老化沥青的轻质组分。另外,再生剂 ZZ-1 和 P1 相应再生沥青 10 ℃延度较基质沥青有明显的提升,尤其是再生剂 ZZ-1,10 ℃延度可达 83 cm 以上,表明该再生剂保证再生效果的同时能够极大地提升沥青的延展性能,再生剂 P2 制备的再生沥青指标与基质沥青基本一致,说明同样的掺量条件下,再生剂 ZZ-1 对老化沥青的再生效果最好,再生剂 P2 的再生效果相对较差。成本方面,自研再生剂 ZZ-1 合成成本约为 4 000 元/t,远低于市场购置再生剂售价(8 000 元/t 以上)。因而,自研再生剂能够兼顾确保施工安全性、提升路面性能和降低施工成本等。

2.4 再生剂掺量对再生效果的影响规律

自主研发再生剂 ZZ-1 在掺量 6% 时即可保证再生沥青针入度和延度指标高于基质沥青,因此针对短期老化沥青,试验测试了再生剂的掺量对再生效果的影响规律,试验数据如图 4、5 所示,其中再生剂掺量分别为 3%、4%、5%、6%、7%。由图 4、5 可知,随着再生剂掺量的增加,老化沥青的针入度随再生剂掺量增加呈明显上升趋势,软化点随之大幅下降,说明再生剂的加入可以有效降低老化沥青的硬度,且数据显示,再

生剂掺量达到 5% 时,再生沥青的针入度已经达到 70(0.1 mm),而此时软化点为 48.5 ℃,较基质沥青高 0.5 ℃。因而,对于短期老化沥青,再生剂 ZZ-1 掺量为 5% 左右,即可保证较好的再生效果。

再生剂 ZZ-1 可以显著提升老化沥青的延展性能,且随着再生剂掺量的增加再生沥青延度提高幅值更加明显,说明该再生剂可以较好地恢复老化沥青的性能,同时显著提升老化沥青的韧性和延展性能。当再生剂掺量达到 5% 时,10 ℃延度 59 cm,明显高于基质沥青 35 cm,15 ℃延度为 91 cm,略低于基质沥青,但仍有较大的恢复效果。

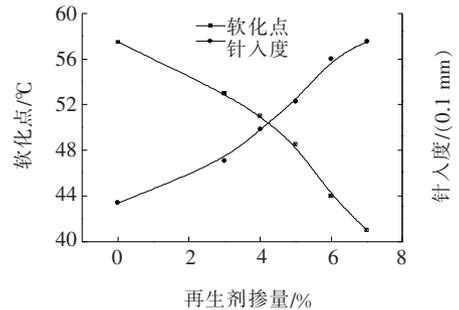


图 4 老化沥青软化点和针入度随再生剂掺量增加的变化规律

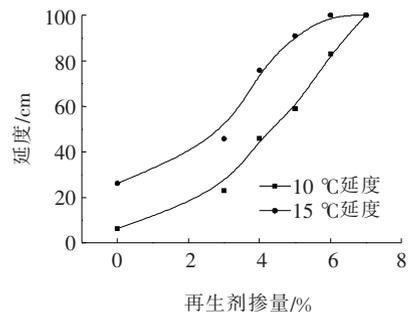


图 5 老化沥青延度(10 ℃和 15 ℃)随再生剂掺量增加的变化规律

综合分析,对于短期老化沥青而言,再生剂 ZZ-1 掺量为 5%~6% 即可保证较好的再生效果,因而,在实际应用中,可依据测试结果、施工成本以及工程实际情况等多方面因素适当调节再生剂掺量。

2.5 再生沥青流变性能

为了更加精准地评价路面受荷载和温度的影响情况,美国 SHRP 计划引入车辙因子($G^* / \sin \delta$),用来表征沥青路面的抗永久变形能力,其值越大,相应沥青路面的抗车辙能力越强^[3]。图 6、7 分别为基质沥青、老化沥青以及再生剂掺量 5% 和 6% 条件下再生沥青的车辙因子随温度和频率的变化关系曲线,其中,温度和

加载频率范围分别为 $30 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $0.1 \sim 100 \text{ rad/s}$ 。所有沥青样品在高温和低频区 $G^*/\sin\delta$ 达到最小,这与实际沥青路面的应用性能一致,即温度越高,加载频率越大,沥青的抗变形能力越差。老化后,由于沥青中轻组分减少,体系变硬,因而相同温度和频率下,老化沥青的 $G^*/\sin\delta$ 较基质沥青更高^[3,9]。再生剂的加入能够明显降低老化沥青的 $G^*/\sin\delta$,说明再生剂可以基本恢复基质沥青的性能,另外,当再生剂掺量为 $5\% \sim 6\%$ 时,再生沥青 $G^*/\sin\delta$ 均可以保持在基质沥青相应曲线上、下较小幅值内波动。

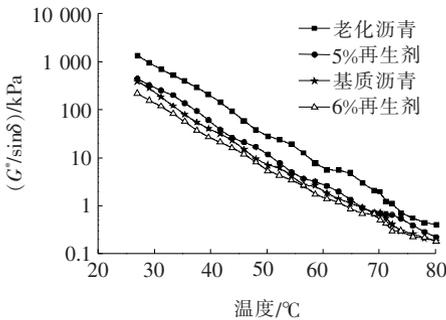


图6 不同沥青车辙因子随温度的变化曲线

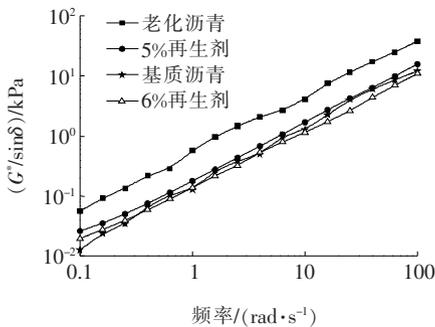


图7 60 °C条件下,不同沥青车辙因子随频率的变化曲线

图8为沥青相位角 δ 随温度的变化关系曲线。 δ 越大,材料结构中链段运动越困难,形变滞后于外力变化,相应沥青路面弹性恢复能力差^[10]。老化沥青中,起黏性作用的轻组分减少,体系刚性增强,沥青材料对外力的缓冲程度较小,因而 δ 相应较小。再生沥青中轻组分得到补充,受压缩能力显著增强,体系中存在较大的变形缓冲空间,因而其 δ 值较老化沥青大^[11]。由图8可知,再生剂掺量为 5% 和 6% 时,相应的相位角曲线并无明显差异,几乎与基质沥青重合,另外,在高温区,曲线更容易产生变异点,这是由于再生沥青黏性组分增多,体系的流动性更强的缘故。

图9为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,不同沥青的相位角随加载频率的变化关系曲线。由图9可知,基质沥青和老化沥青在测试频率范围内先呈增大趋势,达到极值后 δ 减

小,因为一定范围内,行车速度越大,对路面造成的破坏程度越严重,当荷载频率持续增大,路面材料体系内部的弛豫时间短暂,形变恢复越快,因而相位角又呈减小趋势。对于再生沥青而言,轻组分的增加,致使其软化点大幅降低,当温度超过 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,沥青几乎处于黏流状态,因而相应相位角值较大,尤其是当再生剂掺量为 6% 时,加载频率范围内相位角值接近 90° ,即此时再生剂中轻组分能够对老化沥青起到较好的融合和浸润效果,使体系呈均一黏弹状态。

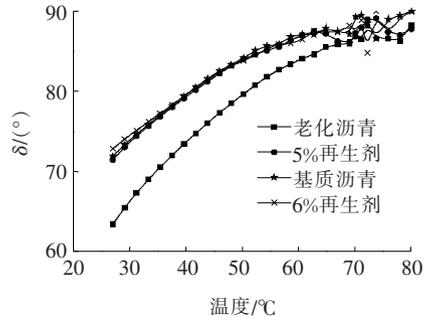


图8 不同沥青相位角随温度的变化曲线

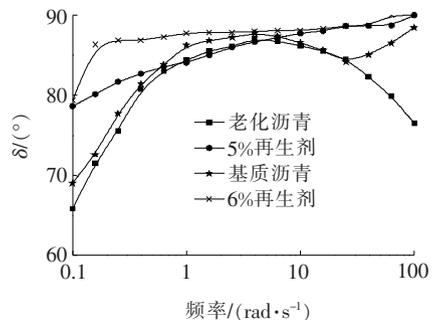


图9 60 °C条件下,不同沥青相位角随频率的变化曲线

3 结论

(1) 将回收的废弃植物油经过过滤提纯,与芳烃油以及少量添加剂复配制得一种沥青路面用热再生剂ZZ-1。与市购两种再生剂相比,自研再生剂同时具有较高的热稳定性和施工安全性。

(2) 自研再生剂能够显著提升老化沥青的延展性,综合沥青流变行为曲线可得,当其掺量为 $5\% \sim 6\%$ 时,即可保证较好的老化沥青再生效果。

(3) 成本方面,再生剂ZZ-1合成成本远低于市购再生剂售价,可大幅降低路面翻修成本。另外,再生剂ZZ-1的推广应用能够实现废弃植物油的资源化应用,资源环境效益显著。