

生物柴油-塑料裂解蜡复合改性温拌沥青 高温性能研究

魏巧¹ 李传强^{2*} 凌天清³ 陈臣¹ 葛豪¹

(1.重庆交通大学土木工程学院,重庆400074;2.重庆交通大学材料科学与工程学院,重庆400074;
3.重庆交通大学建筑与城市规划学院,重庆400074)

摘要 生物柴油和废塑料的再利用对环境保护具有重要意义。为了研究生物柴油-塑料裂解蜡复合改性剂对沥青性能的影响,采用三大指标、动态剪切流变(DSR)、多应力蠕变(MSCR)和布氏旋转黏度(RV)实验,通过针入度、软化点、延度、车辙因子、弹性恢复率、不可恢复蠕变柔量和黏度等指标,评价不同配比和掺量的生物柴油和塑料裂解蜡对沥青的改性效果。结果表明,掺入生物柴油后,沥青的软化点和恢复率减小,高温性能下降。塑料裂解蜡改性后,沥青的车辙因子增大,高温性能得到提升。合适掺量的生物柴油-塑料裂解蜡复合改性沥青满足温拌标准,具有良好的高温性能。根据实验结果,掺加1.5%生物柴油+5.0%塑料裂解蜡复合改性沥青综合性能相对最佳。

关键词 道路工程,温拌剂,生物柴油,塑料裂解蜡,高温性能

中图分类号 U414

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0154-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.035

High temperature performance of biodiesel-plastic cracking wax compound modified warm mix asphalt

Wei Qiao¹ Li Chuanqiang² Ling Tianqing³ Chen Chen¹ Ge Hao¹

(1.School of Civil Engineering,Chongqing Jiaotong University,Chongqing 400074;
2.School of Materials Science and Engineering,Chongqing Jiaotong University,Chongqing 400074;
3.School of Architecture and Urban Planning,Chongqing Jiaotong University,Chongqing 400074)

Abstract The reuse of biodiesel and waste plastics is of great significance to environmental protection. In order to study the effects of the biodiesel-plastic cracking wax compound modifier on the properties of asphalt, the three major indexes, dynamic shear rheological (DSR), more stress creep (MSCR) and brinell rotary viscosity (RV) test, were used. Through the penetration, softening point, ductility, rutting factor, elastic recovery rate, irrecoverable creep compliance, and viscosity etc. indexes, the effects of different proportion and content of biodiesel to plastic cracking wax on asphalt modification were evaluated. The results shown that the softening point and recovery rate of asphalt decreased and the high temperature performance decreased with the addition of biodiesel. After compound modification of plastic cracking wax, asphalt rutting factor increased and high temperature performance was improved. The biodiesel-plastic cracking wax compound modified asphalt with appropriate content met the standard of warm mixing, and had good high temperature performance. According to the test results, the composite modified asphalt with a content of 1.5% biodiesel and 5% plastic cracking wax had the best comprehensive performance.

Key words road work, temperature mixing agent, biodiesel, plastic cracking wax, high temperature performance

随着经济发展和人口增长,全球环境污染十分严重,烟气污染日益突出^[1]。热拌沥青在路面铺设时会消耗大量的能量,造成温室效应,产生有害气

体,带来严重的空气污染^[2]。有效减少能量消耗和污染物排放是人类面对的严峻挑战。温拌沥青相较于热拌沥青能够有效降低黏度,使沥青具有较低的

基金项目:中国博士后面上项目(2015M572643XB);重庆市科委基础科学与前沿技术研究项目(cstc2017jcyjAX0310);重庆市教委科研项目(KJ1705124);重庆市博士后科研项目特别资助(Xm2015075);广西道路结构与材料重点实验室开放课题(2017gxjgclkf-002)

作者简介:魏巧(1995-),女,硕士研究生,主要研究方向为新型路面材料。

联系人:李传强(1983-),男,博士,副教授,主要研究方向为新型路面材料。

施工温度,进而减少能量消耗和污染物排放^[3]。目前,温拌剂常采用国外引进的 Evotherm 和 Sasobit。但进口温拌剂成本较高,因此,国内许多学者开始了自制温拌剂的研究^[4-8]。

我国餐饮业产生大量的废弃食用油,若不进行有效处理会对环境造成负面影响。为了更好地回收利用废弃油脂,研究者们将加工前后的废弃食用油应用于道路沥青研究中。目前,油类改性剂用以改善沥青的性能研究已经取得一些成果。Portugal 等^[9]采用布氏黏度实验验证了新旧玉米油作为沥青温拌剂的可行性,发现玉米油对沥青具有降黏效果,通过多应力蠕变恢复实验分析了不同掺量(1%、2%、3%)的新旧玉米油对沥青性能的影响,认为玉米油降低了沥青的高温性能。Sun 等^[10]通过动力黏度的研究,发现废弃食用油提炼的生物柴油可以降低沥青混合料的施工温度。并进一步通过三大指标实验对生物柴油改性沥青进行研究,证明生物柴油降低了沥青的软化点,提高了沥青的针入度和延度。Wen 等^[11]利用废弃食用油对沥青进行改性,通过流变实验发现添加生物油不利于沥青的高温性能。Maharaj 等^[12]通过车辙因子测试也得出相同的结论。Fini 等^[13]从猪粪中提取油分,发现提取油可以提高沥青的低温性能,但不利于沥青高温性能,多聚磷酸(PPA)复合改性后提高了沥青的高温性能。Peralta 等^[14]研究发现,通过橡胶复配植物残渣制备的生物沥青可显著提高高温性能。

油类改性剂具有降低沥青黏度的作用,但不利于沥青的高温性能^[15-17]。相关研究表明,塑料聚合物可以改善沥青的高温性能^[18-19]。基于以上分析,本研究选用废弃食用油经硫化处理后得到的生物柴油作为改性剂,并掺入自制塑料裂解蜡,以期改善生物柴油改性沥青的高温性能。本研究通过布氏旋转黏度、三大指标(针入度、软化点和延度)、温度扫描和多应力蠕变恢复实验(MSCR)对生物柴油-塑料裂解蜡复合改性沥青进行性能研究,为温拌沥青提供新思路。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

基质沥青采用壳牌 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),测得其三大指标,具体技术指标见表 1。生物柴油(简称油)由地沟油提炼而成,购自于重庆环卫集团。考虑到废塑料存在热存储稳定性差的问题^[20],塑料

裂解蜡(简称蜡)采用废弃塑料在无氧条件下高温裂解成的高分子化合物。

表 1 基质沥青的基本技术指标

技术指标	实测值	JTG F40—2004
针入度/(0.1mm)	63	60~80
软化点/℃	53	≥43
15℃ 延度/cm	>100	≥40

针入度试验仪(SYD-2801F),上海昌吉地质仪器有限公司;软化点试验器(SYD-2806E),上海昌吉地质仪器有限公司;延度试验仪(SYD-4508C),上海昌吉地质仪器有限公司;沥青动态剪切流变仪(DHR-2 型),美国 TA 公司;布氏旋转黏度仪(NDJ-1F),上海昌吉地质仪器有限公司。

1.2 样品的制备

首先将生物柴油与塑料裂解蜡混合,然后将基质沥青加热呈熔融态,与生物柴油-塑料裂解蜡复合改性剂混合,在 150℃ 温度环境下手动搅拌均匀,混合过程约 15min。采用不同掺量的生物柴油和塑料裂解蜡制备生物柴油-塑料裂解蜡复合改性沥青。其中,生物柴油掺量分别为 1.0%(wt,质量分数,下同)、1.5%、2.0%,塑料裂解蜡掺量分别为 3.0%、4.0%、5.0%、6.0%。

2 结果与讨论

2.1 生物柴油掺量对沥青黏度的影响

本研究通过生物柴油实现沥青的降黏效果,在 135℃ 下,采用布氏旋转黏度对不同生物柴油掺量的沥青进行实验,结果如表 2 所示。

表 2 生物柴油掺量对沥青黏度的影响 mPa·s

方案	0	1	2	3	4	5
掺量	0%	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%	1.0%油+5.0%蜡
黏度	425	305	222	150	096	224

由表 2 可见,沥青的黏度随生物柴油掺量的增加而减小,说明生物柴油可有效降低沥青的黏度。根据规范《沥青混合料改性添加剂第 6 部分:温拌剂》(JT/T 860.6—2016)要求,温拌沥青在 135℃ 时的黏度较基质沥青需降低 30% 以上,即 135℃ 时黏度需小于 297mPa·s。其中方案 2、方案 3 和方案 4 的生物柴油改性沥青黏度可满足温拌沥青标准。因此,本试验设计生物柴油掺量为 1.0%、1.5%、2.0%。为论证掺入蜡对沥青黏度的影响,设计了方

案 5,即在 1.0%油基础上掺入 5.0%蜡,得到的生物柴油-塑料裂解蜡复合改性沥青黏度为 224mPa·s。与方案 2 黏度相近,表明蜡的掺入对沥青黏度无明显影响。

2.2 三大指标实验

通过沥青三大指标实验,得到生物柴油和塑料裂解蜡的掺量对沥青针入度、软化点和延度的影响,结果如图 1 所示。

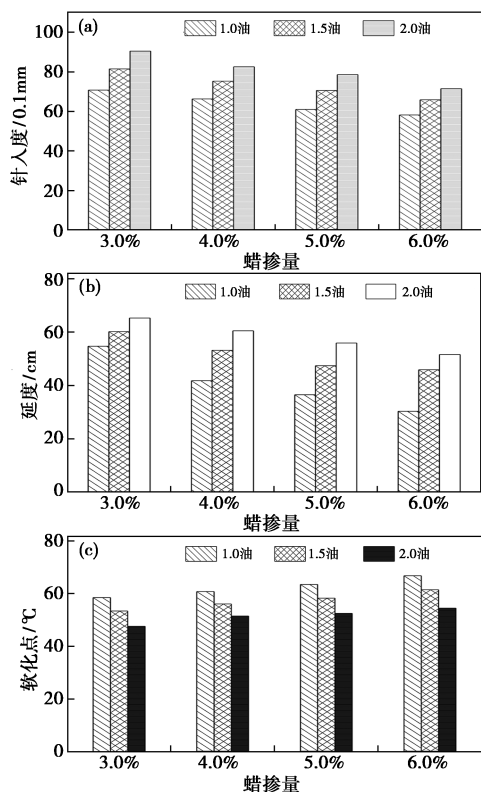


图 1 生物柴油-塑料裂解蜡复合改性沥青三大指标实验
[(a)针入度;(b)延度;(c)软化点]

由图 1(a)可知,当塑料裂解蜡固定掺量时,沥青的针入度随油掺量的增加而增大;生物柴油掺量一定时,针入度随蜡掺量的增加而减小。其中,2.0%油+3.0%蜡的改性沥青的针入度达到最大值 90.5(0.1mm),较基质沥青增加了 27.5(0.1mm);1.0%油+6.0%蜡的改性沥青的针入度达到最小值 58.2(0.1mm),较基质沥青降低了 4.8(0.1mm)。

由图 1(b)可以看出,当塑料裂解蜡固定掺量时,沥青的延度随油掺量的增加而增大。当生物柴油掺量为 2.0%时,沥青延度达到最大 66.3cm。塑料裂解蜡的掺入降低了沥青延度,其掺量在 6.0%时,延度最小降至 30.3cm。

如图 1(c)所示,当塑料裂解蜡固定掺量时,油掺量越高,沥青软化点越低,油掺量从 1.0%增加到

2.0%时,沥青软化点降低 15%~18%。原因是生物柴油增加了沥青中的轻质组分,小分子物质增多,沥青流动性增强,使沥青的高温性能降低。沥青软化点随塑料裂解蜡掺量的增加出现上升趋势,蜡掺量从 3.0%增加到 6.0%后,软化点提高了 14%~15%,使沥青高温性能明显提高。

2.3 高温性能分析

2.3.1 温度扫描实验

通过温度扫描实验对不同掺量的生物柴油-塑料裂解蜡复合改性沥青的流变性能进行分析,结果如图 2 所示。通过实验测得 70# 基质沥青 PG 等级为 64。

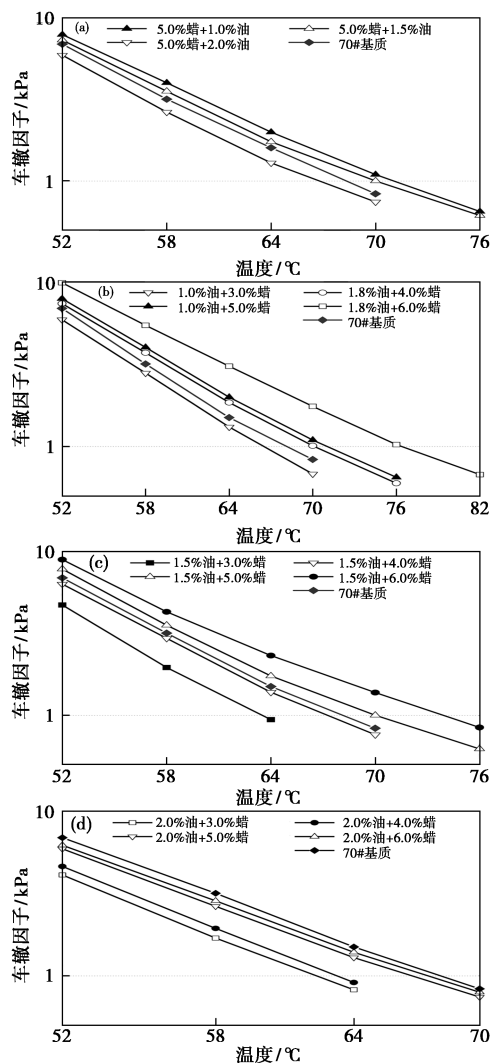


图 2 温度对不同配方生物柴油-塑料裂解蜡复合改性沥青车辙因子的影响
[(a)5%蜡+油;(b)1.0%油+蜡;(c)1.5%油+蜡;(d)2%油+蜡]

沥青作为感温性的粘弹性材料,低温时呈现较大弹性,高温时呈现较大粘性。车辙因子反映了沥

青的抗变形能力,车辙因子越大,沥青的抗车辙能力越好。由图2可知,不同配方的生物柴油-塑料裂解蜡复合改性沥青的车辙因子随温度的变化呈现出相同的变化趋势,即车辙因子均随温度的增加而减小。

由图2(a)可以看出,在同一蜡掺量(5.0%)下,沥青车辙因子随油掺量的增加而减小,即生物柴油会对沥青高温抗车辙性能造成不利影响。其原因在于,生物柴油或生物柴油与沥青反应后的产物中轻质组分增加,从而使沥青的流动性增强,高温抗车辙能力降低。

由图2(c)、(d)可以看出,当生物柴油掺量一定时,沥青的车辙因子随蜡掺量的增加而增大。说明蜡的掺入可以改善沥青的高温性能,且掺量越大沥青高温性能改善越明显。这是因为蜡的分子量较大,加入沥青后,使沥青相对分子质量改变,沥青中芳香分和饱和分的含量相对减小,从而改善沥青的高温性能。以温度为70℃为例,当沥青中油掺量固定为1.0%[图2(b)],蜡掺量分别为4.0%、5.0%和6.0%时,沥青的车辙因子均大于1.0kPa。其中,蜡掺量为6%时,沥青的车辙因子明显大于其他掺量时,这说明沥青高温性能受到油、蜡之间交互作用的影响;油掺量在1.5%[图2(c)],蜡掺量在5.0%和6.0%时的沥青车辙因子均大于1.0kPa;油掺量在2.0%时[图2(d)],不同蜡掺量的车辙因子均低于1.0kPa。

由图2中的实验结果可见,1.0%油+4.0%蜡、1.0%油+5.0%蜡、1.0%油+6.0%蜡、1.5%油+5.0%蜡和1.5%油+6.0%蜡,这5组复合改性沥青的高温车辙因子优于70#基质沥青,PG分级由64提升达到70。

2.3.2 MSCR 实验

通过MSCR实验,对生物柴油-塑料裂解蜡复合改性沥青的高温性能进行进一步分析。MSCR实验是利用动态剪切流变仪,分别在0.1kPa、3.2kPa两个应力下进行的蠕变恢复试验,每个应力水平加载包括10次循环,一次循环包括1s加载、9s恢复。每次加载时到达峰值应变(ϵ_1),应力卸载后应变恢复到 ϵ_{10} ,通过计算得到不可恢复蠕变柔量(J_{nr})和弹性恢复率(R)两个指标,它们的计算公式分别见式(1)和式(2)。

$$J_{nr}(\sigma, N) = \frac{\epsilon_{10}}{\sigma} \quad (1)$$

$$R(\sigma, N) = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{10}}{\epsilon_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中, J_{nr} 为不可恢复蠕变柔量, kPa^{-1} ; R 为弹

性恢复率,%; σ 为应力, kPa ; N 为循环周期,次; ϵ_1 为峰值应变,%; ϵ_{10} 为第10个周期时的应变,%。

图3为不同应力下沥青的 J_{nr} 值和 R 值,由图可见,当应力水平从0.1kPa上升到3.2kPa时,沥青的 R 明显降低, J_{nr} 则增大。这是因为荷载增加导致沥青产生更多的永久变形。同一温度(60℃)和相同应力水平下,生物柴油-塑料裂解蜡复合改性沥青的 J_{nr} 和 R 随油、蜡掺量的变化而变化。同一蜡掺量下,随着油掺量的增加,沥青的 J_{nr} 增大, R 则降低;而同一生物柴油掺量下,随着蜡掺量的增加,沥青的 J_{nr} 降低, R 则增大。其中,在0.1kPa应力水平下[图3(a)],不同配方的改性沥青中有6组(1.0%油+4.0%蜡、1.0%油+5.0%蜡、1.0%油+6.0%蜡、1.5%油+5.0%蜡、1.5%油+6.0%蜡和2.0%油+6.0%蜡)较基质沥青具有较大的 R 和较小的 J_{nr} 。在3.2kPa应力水平下[图3(b)],虽然改性沥青的 J_{nr} 增大, R 下降,但改性沥青较基质沥青具有更大的 R 值。表明生物柴油-塑料裂解蜡复合改性沥青较基质沥青表现出更好的弹性恢复能力。

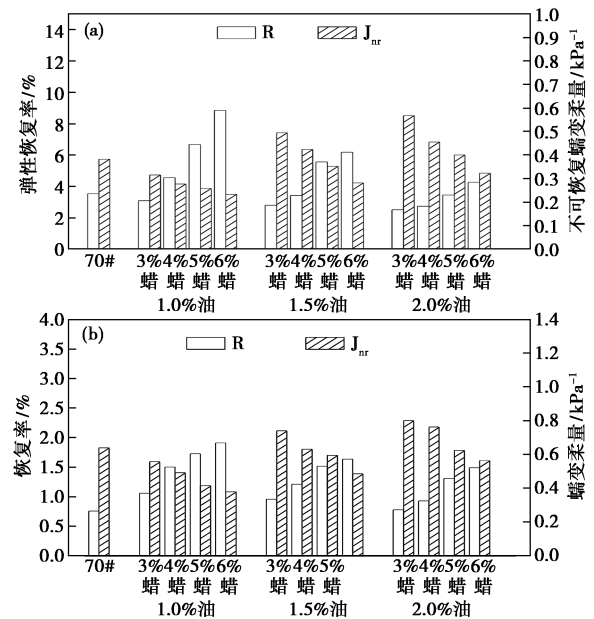


图3 不同应力下改性沥青的 R 值和 J_{nr} 值

[(a)0.1kPa; (b)3.2kPa]

两种(温度扫描实验、MSCR实验)沥青高温性能评价方法得到相同的结论。通过分析 R 值可知,生物柴油的掺入增加了沥青中的黏性成分,使沥青抗变形能力减弱;而塑料裂解蜡的掺入增加了沥青中的弹性成分,使沥青的抗变形能力增强。通过分析车辙因子和 J_{nr} 可知,生物柴油的掺入不利于沥青的抗车辙能力,而塑料裂解蜡可提高沥青的高温性

能。可见,油、蜡之间的相互作用,对沥青的高温性能产生叠加效果。

2.4 拌和压实温度确定

通过高温性能的评价,选择油掺量在 1.0%~1.5%、蜡掺量在 5.0%~6.0% 的改性沥青进行施工温度的确定。将布氏黏度实验测定值绘制成黏温曲线,如图 4 所示。以沥青黏度 $(0.17 \pm 0.02) \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时的温度为沥青混合料的拌和温度范围,沥青黏度 $(0.28 \pm 0.03) \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时的温度为沥青混合料压实温度范围,见图 4 虚线区域。

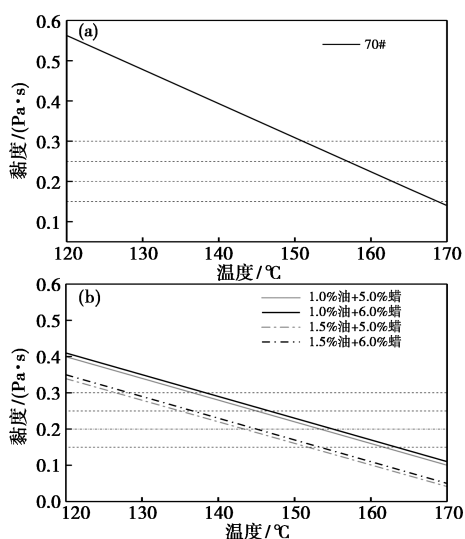


图 4 生物柴油-塑料裂解蜡复合改性温拌沥青黏温曲线
[(a) 基质沥青 70#; (b) 生物柴油-塑料裂解蜡改性沥青]

根据《温拌沥青混凝土》(GBT 30596—2014),温拌沥青的拌和温度相比同类热拌沥青混合料应降低 30℃ 以上。由图 4 可知,基质沥青的拌和温度为 162~169℃ 时,掺入 1.5% 油+5.0% 蜡、1.5% 油+6.0% 蜡的改性沥青的拌和温度分别较基质沥青降低了 32℃、35℃,满足规范要求。综合考虑降温效果和经济性,生物柴油-塑料裂解蜡改性沥青的掺量选用 1.5% 油+5.0% 蜡较合适。

3 结论

本研究以生物柴油降低沥青黏度,以废塑料裂解蜡增加其高温性能,制备生物柴油-塑料裂解蜡复合改性沥青,通过相关实验对沥青的降黏效果和高温性能进行评价,得到如下结论:

(1) 布氏黏度、三大指标、温度扫描和 MSCR 实验结果表明,油掺量过少时,不满足温拌沥青降黏要求;油掺量过多时,则不利于沥青高温性能。因此,油掺量控制在 1.0%~1.5% 为宜。蜡的掺入提高

了沥青的高温性能,当蜡掺量大于 5% 时,沥青的高温性能优于基质沥青。

(2) 黏温曲线表明,油掺量为 1.5% 时,改性沥青混合料拌和温度较基质沥青降低 30℃ 以上;而废塑料裂解蜡对沥青的黏度无明显影响。

(3) 合适的油、蜡掺量既能满足温拌要求,又具有较好的高温性能。推荐 1.5% 油+5.0% 蜡为改性沥青的最佳掺量。

参考文献

- [1] Jambeck J R, Geyer R, Wilcox C, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean[J]. Science, 2015, 347(6223): 768-771.
- [2] Almeida-Costa A, Benta A. Economic and environmental impact study of warm mix asphalt compared to hot mix asphalt[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112(Part 4): 2308-2317.
- [3] 王春, 郝培文, 张庆, 等. 温拌沥青混合料环境与经济效益分析[J]. 环境工程, 2012(s2): 452-455.
- [4] 袁滨, 李晓林, 樊杰, 等. 新型橡胶沥青及沥青温拌剂的开发与研究[J]. 中外公路, 2012, 32(2): 229-233.
- [5] 周天澍, 裴建中, 李蕊, 等. ODA/SM/MAH 三元共聚物降黏剂的制备和性能[J]. 化工进展, 2015, 34(12): 4315-4319.
- [6] 孙忠武, 林璐, 李晓林, 等. 新型胶粉改性沥青降黏剂的研究[J]. 化工新型材料, 2015(3): 21-24.
- [7] 廖国胜, 赵鹏飞, 杨海波, 等. 新型温拌沥青改性剂制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2017(3): 231-233.
- [8] 佟禹, 郭朝阳, 李振, 等. 一种常温沥青及沥青混合料性能研究[J]. 中外公路, 2018, 38(1): 302-305.
- [9] Portugal A C X, Lucena L C F L, Lucena A E F L, et al. Rheological properties of asphalt binders prepared with maize oil[J]. Construction and Building Materials, 2017, 152: 1015-1026.
- [10] Sun Z, Yi J, Huang Y, et al. Properties of asphalt binder modified by bio-oil derived from waste cooking oil[J]. Construction and Building Materials, 2016, 102: 496-504.
- [11] Wen H, Bhusal S, Wen B. Laboratory evaluation of waste cooking oil-based bioasphalt as an alternative binder for hot mix asphalt[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2013, 25(10): 1432-1437.
- [12] Maharaj R, Ramjattan-Harry V, Mohamed N. Rutting and fatigue cracking resistance of waste cooking oil modified trinidad asphaltic materials[J]. The Scientific World Journal, 2015, 2015: 1-7.
- [13] Fini E H, Al-Qadi I L, You Z, et al. Partial replacement of asphalt binder with bio-binder: characterisation and modification[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2011, 13(6): 1-8.

(下转第 163 页)