

文章编号:1672-3961(2024)06-0111-10

DOI:10.6040/j.issn.1672-3961.0.2023.299

基于正交设计的废食用油组分基沥青再生剂性能

万贵稳¹, 潘军凯², 陈美祝³, 王雪霞², 张吉哲^{4*}, 苏衍岭⁵

(1. 山东建筑大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250101; 2. 山东东青公路有限公司, 山东 东营 257092; 3. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 湖北 武汉 430070; 4. 山东大学齐鲁交通学院, 山东 济南 250002; 5. 菏泽市公路事业发展中心, 山东 菏泽 274000)

摘要: 针对废食用油来源和质量不稳定等问题, 进行基于废食用油组分分离、多组分复合改性沥青再生剂设计与性能调控。采用相对分子量分级技术将废食用油过滤、精馏, 获取不同相对分子量的3种组分, 并添加增塑剂、增黏树脂、抗老化剂制备废食用油组分基沥青再生剂, 通过正交试验确定不同黏度水平再生剂的最优材料配比。对再生剂热稳定性和微观性能及再生沥青的流变性能进行综合分析, 结果表明: 相对分子量等级是影响再生剂活化能的主要因素, 随着相对分子量增大, 再生剂热稳定性增强; 再生剂的红外特征峰位置一致, 峰强度存在一定差异, 轻质组分和中质组分再生剂的芳香分特征峰面积是重质组分再生剂的2倍; 最佳质量分数下再生沥青的复数模量大于基质沥青, 相位角小于基质沥青, 再生沥青的流变性能优于基质沥青; 再生沥青的低温连续分级温度低于基质沥青, 低温连续分级温度随废食用油组分相对分子量的增大而升高。

关键词: 沥青; 废食用油; 再生剂; 热稳定性; 流变性

中图分类号: U414 **文献标志码:** A

引用格式: 万贵稳, 潘军凯, 陈美祝, 等. 基于正交设计的废食用油组分基沥青再生剂性能[J]. 山东大学学报(工学版), 2024, 54(6): 111-120.

WAN Guiwen, PAN Junkai, CHEN Meizhu, et al. Performance of waste cooking oil-based asphalt rejuvenators based on orthogonal design [J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2024, 54(6): 111-120.

Performance of waste cooking oil-based asphalt rejuvenators based on orthogonal design

WAN Guiwen¹, PAN Junkai², CHEN Meizhu³, WANG Xuexia², ZHANG Jizhe^{4*}, SU Yanling⁵

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, Shandong, China; 2. Shandong Dongqing Highway Co., Ltd., Dongying 257092, Shandong, China; 3. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China; 4. School of Qilu Transportation, Shandong University, Jinan 250002, Shandong, China; 5. Heze Highway Development Center, Heze 274000, Shandong, China)

Abstract: This study focused on designing and regulating the properties of asphalt rejuvenators by separating components and performing multi-component composite modification of waste cooking oil, aiming to address challenges such as the instability of waste cooking oil sources and quality. The waste cooking oil was first filtered and distilled using equivalent molecular weight classification technology to obtain three different components with different equivalent molecular weights. Plasticizers, viscosity-increasing resins, and anti-aging agents were then added to prepare a waste cooking oil component-based asphalt regeneration agent. An orthogonal experiment was used to determine the optimal material ratio for the regeneration agent at different viscosity levels. A comprehensive analysis of the thermal stability and microstructural performance of the rejuvenator, as well as the rheological properties of the rejuvenated asphalt, reveals that the equivalent molecular weight grade was the primary factor influencing the activation energy of the rejuvenator. The thermal stability of the rejuvenator increased with the increase in equivalent molecular weight. The infrared characteristic peak positions of the rejuvenators were consistent, there were differences in peak intensities. The aromatic fraction characteristic peak areas of the light and medium fraction rejuvenators were twice as large as those of the heavy

收稿日期: 2023-11-27

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFB2603300, 2022YFB2603303)

第一作者简介: 万贵稳(1993—), 女, 山东曹县人, 实验师, 硕士, 主要研究方向为道路建筑材料、废旧沥青路面的再生。E-mail: 13964@sdjzu.edu.cn

* 通信作者简介: 张吉哲(1987—), 男, 山东济南人, 副研究员, 硕士生导师, 博士, 主要研究方向为沥青混合料细观力学、新型路面材料、废旧路面材料再生利用等。E-mail: jizhe.zhang@sdu.edu.cn

fraction rejuvenators. Under the optimal mass fraction, the complex modulus of reclaimed asphalt was greater than that of base asphalt, while the phase angle was smaller than that of base asphalt, which indicated that the rheological properties of reclaimed asphalt were superior to those of base asphalt. The low-temperature continuous grading temperature of the rejuvenated asphalt was lower than that of the base asphalt, and the low-temperature fractionation temperature increased with the equivalent molecular weight of the components of waste cooking oil.

Keywords: asphalt; waste cooking oil; rejuvenator; thermal stability; rheological property

0 引言

沥青路面因行车舒适性好、便于维修和养护而广泛应用于高等级路面,目前我国的高速公路总里程稳居世界第一,在我国高等级路面中,沥青路面占比超95%^[1-3]。自20世纪90年代以来,大量沥青路面已接近或超过设计寿命,面临着重新翻修和改扩建,有大量废旧沥青混合料产生。这些废旧沥青混合料如果得不到合理利用,不仅会对环境造成污染,还会占用大量土地资源^[4-7]。据统计,中国每年废旧沥青混合料产量达数亿吨,但废旧沥青混合料的利用率较低^[8]。将废旧沥青混合料与新沥青、新集料重新拌合,得到满足使用要求的沥青混合料,是一种可行的废旧沥青混合料利用方式^[9-10]。

近年来,国内外对废旧沥青混合料再生展开了深入研究,各国学者在再生剂制备、再生剂最优质量分数确定以及拌合方式优化等方面展开了系统研究^[11]。再生剂主要用于补充沥青在老化过程中缺失的轻质组分,使老化沥青变软。再生剂主要由轻质油分组成,为进一步提高再生剂对老化沥青的再生效果,通常在轻质油分中加入一些改性剂。废食用油因成分与沥青中轻质组分相似,且产量大,价格低廉备受研究者的青睐。文献[12]通过化学方法研究了废食用油作为再生剂的可行性,结果表明,废食用油与石油沥青具有相同的官能团,废食用油在软化沥青方面发挥了重要作用;相较于老化沥青,再生沥青在高温下的疲劳性能有所下降,而中温下的疲劳性能显著提高,这表明废食用油可以作为潜在的老化沥青再生剂。文献[13]采用一种定量化的方法评估废食用油对老化沥青的再生效果,结果表明,废食用油质量占老化沥青质量的9%时可以有效恢复老化沥青的性能,废食用油通过补充小分子物质,降低了老化沥青中大分子物质的比例,从而有效改善了其性能。文献[14]通过分析废食用油组分,将废食用油中的大分子物质作为再生剂对不同老化程度的沥青进行再生,

发现适量分布的大分子物质可有效软化老化沥青,再生沥青表现出优异的高低温流变性能,同时使得老化沥青黏度显著下降,延度提升有限。文献[15]将不同比例的废食用油和欧洲岩沥青分别作为再生剂加入老化沥青中,结果表明,废食用油通过降低蠕变劲度模量和提高蠕变速率改善了沥青的低温抗开裂性能,添加岩沥青可以抵消废食用油对沥青高温性能的不利影响。文献[16]对废食用油再生沥青抗老化性能进行研究,结果表明,再生沥青性能与基质沥青相当,在经过旋转薄膜烘箱试验(rolling thin film oven test, RTFOT)进行短期老化后,其性能迅速下降,随着老化时间延长,沥青的组分状态和性能趋于稳定。文献[17]对废食用油进行酯交换反应从而降低了其酸性,酯化处理后的废食用油酸性显著降低,将处理后的废食用油作为再生剂加入老化沥青中,发现再生沥青的温度敏感性显著降低,抗水损害性能明显提高。文献[18]对废食用油再生沥青性能及其再生机理进行研究,结果表明,废食用油与沥青并未发生化学反应,废食用油可以补充老化沥青的轻质组分并有效恢复其物理性能,但应控制合适掺量(质量分数),过量添加会导致沥青黏度下降。与传统石油基沥青再生剂相比,废食用油老化沥青再生剂具有经济、环保的优势,同时也暴露出许多问题。研究表明,废食用油在提高沥青低温性能的同时,高温性能出现一定程度下降,导致沥青软化点和疲劳性能下降,从而使得再生沥青抗老化性能较差。将废食用油与添加剂灵活组合应用可减少其对沥青高温性能的影响^[19]。废食用油来源广泛,其质量和成分存在较大差异,废食用油对老化沥青的再生效果存在不确定性^[1,19-20]。另外,将废食用油加入老化沥青后会导致沥青混合料的高温稳定性和抗水损害性能下降,增加沥青掉粒和龟裂的风险。为更好地将废食用油应用于沥青再生,需建立完整和标准化的废食用油精制流程,有效控制成品的稳定性并进行针对性改性研究。

开采的原油在未经处理前成分极其复杂,经过

各种加工工艺得到了质量稳定的石油,分馏工艺降低了不同产出地石油质量上的差异性,其主要利用了有机物相对分子量和支链决定沸点原理。近年来为了提高生物柴油的生产质量及效益,也利用了有机物沸点原理对生物柴油按照不同相对分子量进行精馏。本研究拟将废食用油进行过滤、甲酯化,选取生物柴油生产过程中不同温度下的3种产物,将该组分作为再生剂的基础组成部分,旨在从相对分子量层面探究废食用油对老化沥青的再生机理,为废食用油资源化利用与老化沥青高值化再生提供理论与技术支撑。

1 原材料与试验方法

1.1 原材料

1.1.1 沥青

本研究采用 AH-70 沥青,通过薄膜烘箱老化(温度为 $163\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$)和压力老化(压力为 $2.1\text{ MPa} \pm 0.1\text{ MPa}$)获得长期老化沥青,根据文献[21],AH-70 沥青老化前后基本性能如表 1 所示,由表 1 可知,AH-70 沥青性能满足规范要求,其老化后性能已不满足规范要求。

表 2 废食用油不同组分性能指标

Table 2 Performance indicators of different components in waste cooking oil

| 废食用油组分 | 60℃运动黏度/ cSt | 闪点/ ℃ | 饱和分的 质量分数/% | 芳香分的 质量分数/% | TFOT 老化前后 黏度比 | TFOT 老化前后 质量变化/g | 15℃密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) |
|----------|-----------------|------------|----------------|----------------|------------------|---------------------|---|
| 轻质组分 | 49.5 | 197 | 4.20 | 85.60 | 2.10 | -2.55 | 0.892 |
| 中质组分 | 56.2 | 223 | 6.00 | 89.70 | 1.67 | -1.32 | 0.935 |
| 重质组分 | 167.0 | 239 | 3.33 | 20.05 | 1.13 | -0.12 | 0.988 |
| 文献[22]要求 | 50~175 | ≥ 220 | ≤ 30 | 实测 | ≤ 3 | ± 4 | 实测 |

1.1.3 改性剂

为改善废食用油组分对老化沥青的再生性能,向基础油分中加入改性材料增塑剂、增黏树脂、抗氧化剂、光稳定剂。增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯,常温下为无色液体,闪点为 $195\text{ }^{\circ}\text{C}$;增黏树脂为 C9 石油树脂,软化点为 $121\text{ }^{\circ}\text{C}$, $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 黏度为 $172\text{ MPa}\cdot\text{s}$;抗氧化剂和光稳定剂统称为抗老化剂,光稳定剂 770,是一种白色粉末状物质,常温下不易溶于水,熔点低;抗氧化剂 1010,外观为白色粉末状,无污染、耐高温、耐老化、不易挥发。

1.2 废食用油基再生剂制备

将收集到的不同温度的废食用油组分,与增塑剂、增黏树脂(抗氧化剂、光稳定剂)制备不含抗老化剂的再生剂,通过正交试验确定改性剂的最佳配比。根据调研,废食用油中增塑剂的质量分数为 10%、20%、30%,废食用油中增黏树脂的质量分数

表 1 AH-70 沥青老化前后基本性能指标

Table 1 Basic performance indicators of AH-70 asphalt before and after aging

| 沥青类型 | 25℃针入度/ (0.1 mm) | 软化点/ ℃ | 10℃延度/ cm | 135℃动力 黏度/($\text{Pa}\cdot\text{s}$) |
|--------------|---------------------|-----------|--------------|---|
| 基质沥青 | 61.4 | 48.4 | 37 | 0.460 |
| 老化沥青 | 21.9 | 62.5 | 7 | 1.225 |
| 文献[21] 要求 | 60~80 | ≥ 46 | ≥ 20 | ≥ 0.16 |

1.1.2 废食用油组分

废食用油来源于济南某地沟油回收站,从济南各餐馆回收的食物残渣,经过过滤得到废食用油。首先对废食用油甲酯化,选取生物柴油生产过程中不同温度下的3种产物,得到3种不同相对分子量的油分,分别为轻质组分(温度为 $200\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的产物)、中质组分(温度为 $220\sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的产物)、重质组分(温度为 $260\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的产物),轻质组分中 C_{6-12} 的质量分数为 24%、 C_{12-18} 的质量分数为 75%,中质组分中 C_{6-12} 的质量分数为 2%、 C_{12-18} 的质量分数为 95%,重质组分中 C_{12-18} 的质量分数为 33%、 C_{18} 以上的质量分数为 67%。根据文献[22],各组分基本性能指标如表 2 所示。由表 2 可知,中质和重质组分均满足规范要求,轻质组分闪点和黏度不满足规范要求。

分别为 1%、5%、9%,从而进行两因素三水平正交试验设计,正交试验设计表格如表 3 所示。将 9 组再生剂分别对老化沥青进行再生(老化沥青中再生剂质量分数为 5%),以再生沥青的三大指标确定再生剂的最佳配比。

表 3 再生剂(不含抗老化剂)正交试验设计

Table 3 Orthogonal experimental design of regeneration agent (excluding anti-aging agent)

| 序号 | 增塑剂质量分数/% | 增黏树脂质量分数/% |
|----|-----------|------------|
| 1 | 10(A1) | 1(B1) |
| 2 | 10(A1) | 5(B2) |
| 3 | 10(A1) | 9(B3) |
| 4 | 20(A2) | 1(B1) |
| 5 | 20(A2) | 5(B2) |
| 6 | 20(A2) | 9(B3) |
| 7 | 30(A3) | 1(B1) |
| 8 | 30(A3) | 5(B2) |
| 9 | 30(A3) | 9(B3) |

轻质组分正交试验结果与分析汇总如表4~6所示, R 越大表明该因素对试验结果影响越显著,反之,对试验结果影响越小。依据 R , 依次确定各组分最佳组合为 A1B3, 即轻质组分中即轻质组分中增塑剂和增黏树脂的质量分数分别为 10% 和 9%。

表4 轻质组分(不含抗老化剂)正交试验结果

Table 4 Orthogonal experiment results of light components (excluding anti-aging agents)

| 序号 | 25 °C 针入度/ (0.1 mm) | 10 °C 延度/cm | 软化点/°C |
|----|------------------------|-------------|--------|
| 1 | 67.0 | 161.0 | 50.7 |
| 2 | 54.3 | 100.0 | 53.6 |
| 3 | 52.1 | 71.5 | 56.7 |
| 4 | 63.7 | 170.0 | 51.2 |
| 5 | 56.4 | 87.0 | 53.2 |
| 6 | 59.6 | 74.0 | 51.7 |
| 7 | 61.5 | 149.0 | 51.6 |
| 8 | 84.3 | 68.5 | 48.9 |
| 9 | 63.2 | 85.0 | 52.6 |

表5 轻质组分基再生剂(不含抗老化剂)正交试验结果分析

Table 5 Analysis of orthogonal experimental results of light component-based regenerated agents (excluding anti-aging agents)

| 统计参数 | 25 °C 针入度/(0.1 mm) | | 10 °C 延度/cm | | 软化点/°C | |
|--------------------|--------------------|-------|-------------|-------|--------|-------|
| | A | B | A | B | A | B |
| K_1 ^① | 173.4 | 192.9 | 338.5 | 486.0 | 161.0 | 153.5 |
| K_2 ^① | 179.7 | 195.0 | 331.0 | 255.5 | 156.1 | 155.7 |
| K_3 ^① | 209.0 | 174.9 | 302.5 | 230.5 | 153.1 | 161.0 |
| R ^② | 35.6 | 20.1 | 36.0 | 255.5 | 7.9 | 7.5 |

注:① K_i 为同一因素三水平之和; ② $R = \max(K_1, K_2, K_3) - \min(K_1, K_2, K_3)$ 。

表6 轻质组分基再生剂正交试验结果分析汇总

Table 6 Summary of analysis of orthogonal experimental results of light component-based regenerated agents

| 考核指标 | 25 °C 针入度 | 10 °C 延度 | 软化点 |
|---------|-----------|----------|------|
| 因素主次顺序 | A>B | B>A | A>B |
| 正交中较好结果 | A3B2 | A1B1 | A1B3 |

中质组分正交试验结果汇总如表7所示,同理,利用上述轻质组分正交试验分析方法确定中质组分基再生剂最佳配比。根据 R 可知25 °C 针入度中因素 $B>A$, 优选结果为 A2B1; 10 °C 延度中因素 $B>A$, 优选结果为 A2B1; 软化点中因素 $B>A$, 优选结果为 A3B3。综上可确定其改性剂最佳组合为 A2B1, 即中质组分中增塑剂和增黏树脂的质量分数分别为 20% 和 1%。

重质组分正交试验结果汇总如表8所示,参考上述轻质组分正交试验分析方法,根据 R 可知: 25 °C 针入度中因素 $B>A$, 优选结果为 A3B1; 即重质组分中增塑剂和增黏树脂的质量分数分别为 30% 和 1%。10 °C 延度中因素 $B>A$, 优选结果为

A3B3; 软化点中因素 $B>A$, 优选结果为 A3B2。综上确定其最佳组合为 A3B1, 即向重质组分中加入 30% 增塑剂和 1% 增黏树脂。

表7 中质组分(不含抗老化剂)正交试验结果

Table 7 Orthogonal experiment results of medium components (excluding anti-aging agents)

| 序号 | 25 °C 针入度/ (0.1 mm) | 10 °C 延度/ cm | 软化点/ °C |
|----|------------------------|-----------------|------------|
| 1 | 86.9 | 328 | 48.5 |
| 2 | 71.6 | 101 | 45.4 |
| 3 | 58.6 | 116 | 54.3 |
| 4 | 76.3 | 227 | 50.0 |
| 5 | 83.9 | 390 | 48.2 |
| 6 | 74.8 | 197 | 50.2 |
| 7 | 85.2 | 355 | 47.4 |
| 8 | 61.5 | 132 | 52.4 |
| 9 | 55.4 | 114 | 52.9 |

表8 重质组分(不含抗老化剂)正交试验结果

Table 8 Orthogonal experiment results of heavy components (excluding anti-aging agents)

| 序号 | 25 °C 针入度/(0.1 mm) | 10 °C 延度/cm | 软化点/°C |
|----|--------------------|-------------|--------|
| 1 | 35.7 | 10 | 59.4 |
| 2 | 32.7 | 16 | 59.9 |
| 3 | 37.2 | 51 | 57.2 |
| 4 | 37.4 | 14 | 57.8 |
| 5 | 38.5 | 24 | 56.5 |
| 6 | 39.0 | 54 | 56.3 |
| 7 | 41.4 | 82 | 56.8 |
| 8 | 39.4 | 59 | 58.0 |
| 9 | 36.9 | 53 | 60.0 |

废食用油中抗氧化剂和光稳定剂的质量分数设置 3 个水平,分别为 0.4%、0.8%、1.2%,设计两因素三水平正交试验表格,以再生沥青针入度、薄膜烘箱老化前后质量变化及老化前后残留针入度比为指标,用上述试验方法确定抗老化剂的添加量。由正交试验结果可知,3 种不同组分再生剂的最佳配比如表9所示。

表9 废食用油中改性剂的质量分数

Table 9 The mass fraction of the modifier in waste cooking oil 单位:%

| 废食用油组分 | 增塑剂 | 增黏树脂 | 抗氧化剂 | 光稳定剂 |
|--------|-----|------|------|------|
| 轻质组分 | 10 | 9 | 0.4 | 1.2 |
| 中质组分 | 20 | 1 | 0.8 | 1.2 |
| 重质组分 | 30 | 1 | 0.4 | 0.4 |

再生剂的性能受制备方法和工艺参数的影响显著,为了在基础油中有效分散,首先需要将增黏树脂进行破碎处理,按照上述计算得到的配比,将不同相对分子量的废食用油组分加热至 135 °C,逐一加入增塑剂、增黏树脂,搅拌 10 min,再依次加入抗氧化剂和光稳定剂,继续搅拌 10 min,最终制备得到 3 种不同配比的再生剂。

2 试验方法

2.1 黏度试验

再生剂黏度对再生剂性能影响显著,进而影响再生沥青的性能。再生剂黏度过小,其高温稳定性差,黏度过大影响其在沥青中分散的均匀性。使用布氏黏度法对废食用油基再生剂以及商用再生剂在 60 ℃ 下的黏度进行比较分析,首先测试得到再生剂的动力黏度,最终计算出运动黏度,计算公式为:

$$\eta = \nu \cdot \rho, \quad (1)$$

式中: η 为再生剂动力黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; ν 为再生剂运动黏度, mm^2/s ; ρ 为测试温度下的密度, g/cm^3 。

2.2 热重-差示扫描量热试验

沥青的拌合及后期的服役过程都面临高温环境,因此再生剂高温稳定性尤为重要。采用热重-差示扫描量热法对再生剂高温稳定性进行分析。通过测试最终获得再生剂的热失重 TG (thermogravimetry) 和热失重速率 DTG (differential thermogravimetry) 曲线。为确定分解过程的动力学参数,采用 Coats-Redfern 积分法进行积分计算。如果分解时存在多个吸热峰或放热峰,需要进行分段分析,Coats-Redfern 积分法的表达式为:

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}, \quad (2)$$

式中: α 为转化率,%; A 为指前因子, S^{-1} ; E 为活化能, KJ/mol ; R 为气体常数, $8.314/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为反应温度, K ; β 为升温速率, K/min 。

对于活化能 E 来说, $2RT/E \ll 1$, 因此 $2RT/E$ 可以忽略不计, $\ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right]$ 近似等于一个常数, $\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$ 对 $1/T$ 作图, 求其线性回归关系, 根据斜率 k 计算物质的活化能 E , 活化能越大, 表明物质越不易分解, 即越稳定。活化能计算公式为:

$$E = -kR. \quad (3)$$

2.3 四组分试验

为从微观层面上进一步了解再生剂、老化沥青及再生沥青四组分的变化情况, 采用棒状薄层色谱-氢火焰离子分析仪 (TLC-FID) 半定量分析各个组分的具体含量。具体仪器型号为 IATRSCANMK-6, 氢气流速设置为 150 mL/min, 空气流速为 1.8 L/min, 检测时间为 30 s。

2.4 红外光谱试验

通过傅里叶红外光谱得到再生剂、沥青的红外光谱图, 通过吸收峰的强度和位置判断不同官能团

的相对强弱。采用 Nicolet6700 傅里叶变换红外光谱仪, 试验条件为: 扫描波数为 4 000~500 cm^{-1} , 扫描速度为 1 次/s, 最高分辨率为 4 cm^{-1} 。

2.5 动态剪切流变试验

动态剪切流变仪 (dynamic shear rheometer, DSR) 可以测量沥青在不同温度和剪切速率下的流变特性, 具体仪器型号为 MCR101, 对不同再生沥青进行固定频率下的温度扫描试验, 测试温度为 30~80 ℃, 扫描频率为 10 rad/s, 选用 25 mm 直径转子, 样品厚度 1 mm, 应变为 2%, 最终获得沥青的流变学参数: 复数模量 G^* 和相位角 δ 。

2.6 弯曲梁流变试验

采用弯曲梁流变仪 (bending beam rheometer, BBR) 研究沥青在 -24 ℃、-18 ℃、-12 ℃ 下的流变特性, 施加荷载为 (980±50) mN, 持续时间为 240 s, 设备自动计算得到弯曲蠕变劲度模量 S 和蠕变速率 m , 每组试验进行 3 次取其平均值。计算出蠕变劲度模量 S 达到 300 MPa 时的临界温度 $T_{L,S}$ 和蠕变速率 m 达到 0.3 时的临界温度 $T_{L,m}$, 计算公式^[23]为 (4) 和 (5):

$$\lg S = a_1 + b_1 T_S, \quad (4)$$

$$\lg m = a_2 + b_2 T_m, \quad (5)$$

式中: S 为蠕变劲度, MPa; m 为蠕变速率; a_1 、 b_1 、 a_2 、 b_2 为拟合参数; T_S 、 T_m 分别为 S 与 m 的对应温度, ℃。

由 $T_{L,S}$ 和 $T_{L,m}$ 计算获得沥青的连续低温分级温度 T_{LC} , T_{LC} 越低沥青材料越不易产生低温开裂, 即低温性能越好。计算公式为:

$$T_{LC} = \max [T_{L,S}, T_{L,m}]. \quad (6)$$

3 结果与讨论

3.1 黏度

不同再生剂黏度的试验结果如表 10 所示, 商用再生剂黏度高于废食用油组分基沥青再生剂, 表明废食用油基再生剂在老化沥青中的分散性优于商用再生剂, 再生剂的黏度为 50~175 mm^2/s^2 , 均满足规范要求。商用再生剂的黏度最大, 重质组分再生剂略小, 其次是中质组分再生剂, 轻质组分再生剂最小, 由此可知再生剂黏度与相对分子量呈正相关关系。再生剂黏度过大或过小都不利于老化沥青的再生, 再生剂黏度过小, 其稳定性差, 再生剂黏度过大, 其分散性差。

表 10 不同再生剂黏度

Table 10 Viscosity of different rejuvenators

| 再生剂类型 | 轻质组分 | 中质组分 | 重质组分 | 商用再生剂 |
|--------------|------|------|-------|-------|
| 运动黏度/ cSt | 68.6 | 65.5 | 150.0 | 171.0 |

3.2 再生剂热稳定性

通过热重-差示扫描量热法得到再生剂的 TG-

DTG 曲线,如图 1 所示。

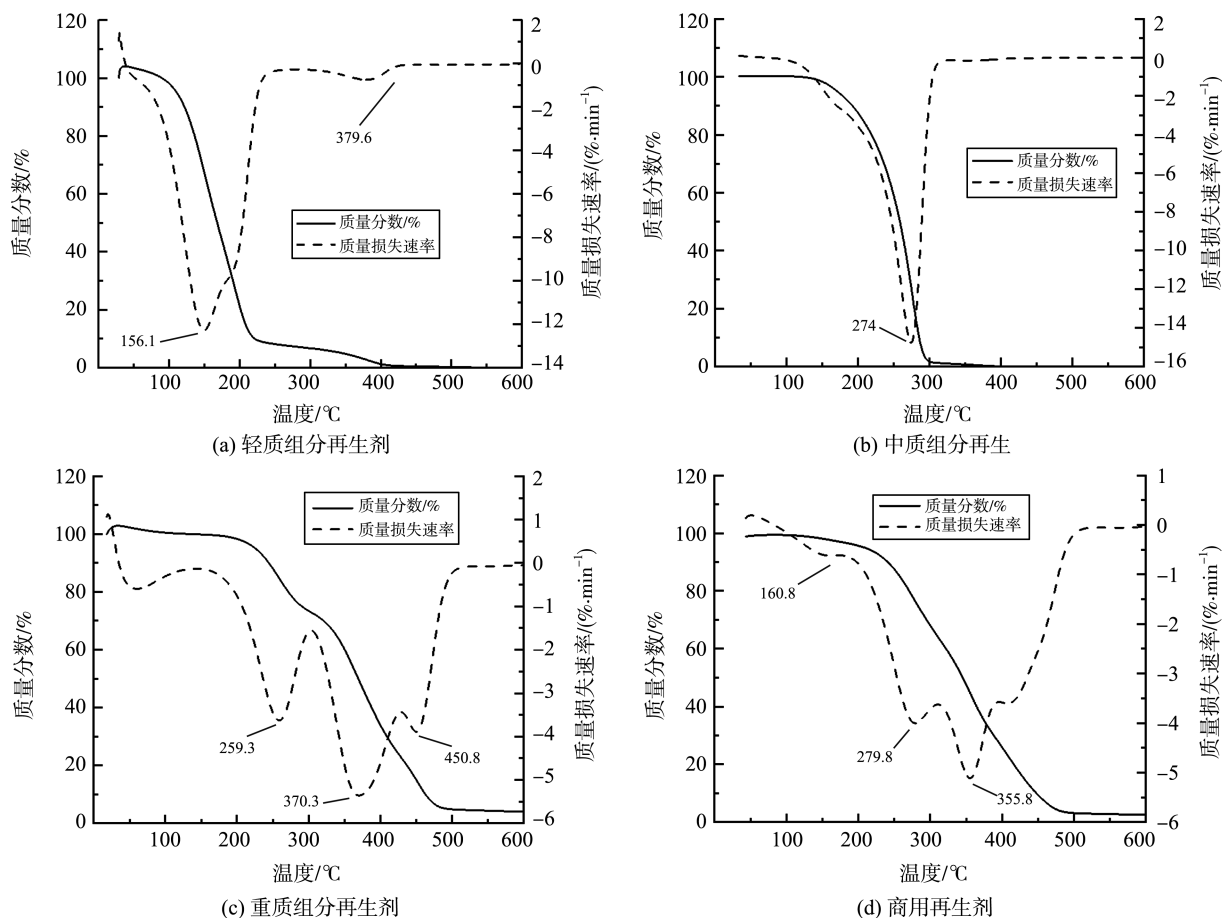


图 1 再生剂热分解时 TG 和 DTG 曲线

Fig.1 TG and DTG curves of rejuvenators during thermal decomposition

由图 1(a)可知,110.1 °C ~ 390.6 °C 是轻质组分基再生剂的分解温度区间。最大热分解速率对应的温度为 157 °C,可用于混合料冷再生或温再生。

由图 1(b)可知,150 °C ~ 329 °C 是中质组分再生剂的分解温度区间,最大热分解速率对应温度为 274 °C。中质组分的初始分解温度高于轻质组分,表明其热稳定性更好。

由图 1(c)可知,145.3 °C ~ 500.3 °C 是重质组分再生剂的分解温度区间,分解分为 3 个阶段。最大热分解速率对应的温度为 370.3 °C,重质组分的分解温度最高,表明其热稳定性最好,在施工过程中不易发生分解。

由图 1(d)可知,105.3 °C ~ 500.3 °C 是商用再生剂的分解温度区间,其分解分为 3 个阶段。最大热分解速率对应温度为 355.8 °C,初始分解温度低于废食用油组分基沥青再生剂,表明 3 种废食用油组分基再生剂稳定性优于商用再生剂。

再生剂的活化能拟合结果如表 11 所示。由表 11 可知:轻质组分第一和第二阶段活化能分别为 36.52 kJ/mol 和 11.47 kJ/mol,表明第二阶段更易分解,轻质组分再生剂相对分子量小,高温下更易分解;中质组分活化能为 59.70 kJ/mol,高于轻质组分,表明中质组分基再生剂热稳定性较轻质组分好,更不易发生分解;重质组分第一阶段的活化能最高,表明再生剂的热稳定性随着相对分子量增大而增强,再生剂的高温稳定性与相对分子量大小呈正相关关系;商用再生剂第一阶段活化能为 24.30 kJ/mol,小于废食用油组分基再生剂,表明废食用油组分基再生剂稳定性优于商用再生剂。

3.3 再生剂四组分分析

根据胶体理论,沥青包含沥青质、胶质、饱和分、芳香分 4 种组分。沥青质和胶质是大分子物质,能够使沥青变硬、变脆;饱和分和芳香分可以分散胶质和沥青质。沥青老化是芳香分缩合形成胶质,进一步形成沥青质,而饱和分质量分数相对稳定。

再生剂四组分质量分数对再生沥青性能影响显著,图2为再生剂四组分试验结果。由图2可知,轻质组分和中质组分再生剂芳香分质量分数明显高于重质组分和商用再生剂,重质组分和商用再生剂的

胶质质量分数高,表明随着相对分子量的增大,芳香分和饱和分质量分数降低,胶质和沥青质大分子物质质量分数增加,再生剂对老化沥青的再生能力降低,这与黏度试验结果一致。

表11 再生剂活化能计算结果

Table 11 Results of regenerated agent activation energy calculation

| 再生剂种类 | 阶段 | 回归方程 | R ² | 活化能/(kJ·mol ⁻¹) |
|-------|------|-------------------------|----------------|-----------------------------|
| 轻质组分 | 第一阶段 | y = -4.392 2x - 2.813 8 | 0.930 4 | 36.52 |
| | 第二阶段 | y = -1.379 9x - 9.563 | 0.934 8 | 11.47 |
| 中质组分 | | y = -1.782 8x + 0.846 2 | 0.982 5 | 59.70 |
| 重质组分 | 第一阶段 | y = -8.052 4x + 0.607 8 | 0.989 3 | 66.90 |
| | 第二阶段 | y = -4.201 8x - 6.738 4 | 0.982 9 | 34.99 |
| | 第三阶段 | y = -4.201 8x - 6.738 4 | 0.982 9 | 39.40 |
| 商用再生剂 | 第一阶段 | y = -2.918 0x - 9.176 4 | 0.996 4 | 24.30 |
| | 第二阶段 | y = -4.340 4x - 6.177 2 | 0.974 3 | 36.10 |
| | 第三阶段 | y = -3.819 9x - 7.032 7 | 0.997 8 | 31.80 |

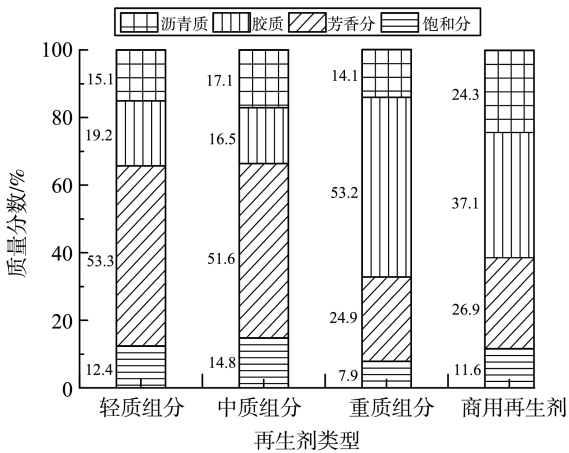


图2 再生剂四组分

Fig.2 Four components of rejuvenators

为进一步揭示再生剂再生机理,通过傅里叶红外光谱仪和棒状色谱可对再生剂结构和组成进行分析。图3为再生剂的红外光谱图。

由图3可知,四种再生剂的红外光谱特征峰一致。水的特征峰是3 647 cm⁻¹,烷烃的特征峰是2 925 cm⁻¹和2 854 cm⁻¹,芳香烃的特征峰是1 364 cm⁻¹和1 465 cm⁻¹,酯的特征峰是1 172 cm⁻¹,亚砷基特征峰是1 064 cm⁻¹,芳香环的特征峰是722 cm⁻¹。表明再生剂中含有水、酯和芳香分物质,存在亚砷基表明再生剂发生了轻微老化,这是由于在其制备过程中温度较高。

再生剂红外特征峰面积计算结果如表12所示。由表12可知,废食用油3种组分基沥青再生剂芳香环特征峰面积明显高于商用再生剂,表明芳香分质量分数高于商用再生剂。亚砷基特征峰是1 064 cm⁻¹,轻质组分基再生剂和中质组分基再生剂峰面积小于重质组分基再生剂,表明再生剂在制备过程中发生了老化且重质组分老化程度相对较严重。芳香烃的特征峰是722 cm⁻¹、1 364 cm⁻¹、1 465 cm⁻¹,其3个特征峰面积之和最大为轻质组分,其次是中质组分,重质组分略小于中质组分,商用再生剂最小,芳香烃质量分数越高表明再生性能越好。随着相对分子量的增大,废食用油组分中芳香分特征峰减小,再生性能降低,再生能力与相对分子量呈负相关关系。

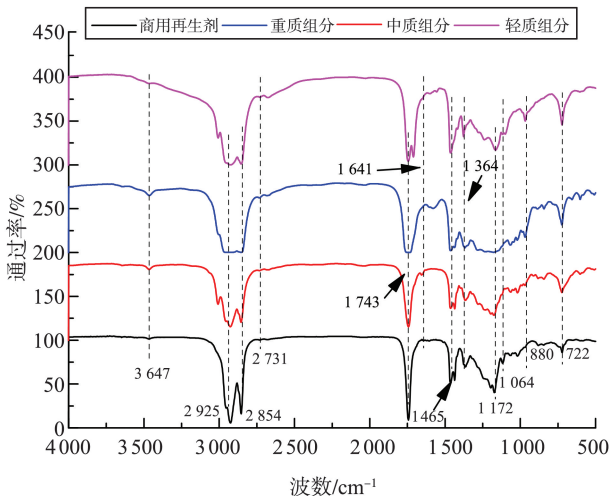


图3 再生剂红外光谱图

Fig.3 Infrared spectra of rejuvenators

3.4 再生剂掺量优选

三大指标是表征沥青物理性能最具代表性的指标,老化沥青针入度随再生剂质量分数变化的试验结果如图4所示。由图4可知,沥青老化后变硬、变脆,针入度明显下降,随着再生剂质量分数增加老化沥青针入度增大,轻质组分、中质组分较重质组分和商用再生剂的增幅更明显,这是由于轻质组分和中质组分相对分子量小、芳香分质量分数高,对老化沥青软化

效果好,再生能力强。针入度过大、过小都会对路用性能产生不利影响,针入度过大导致高温性能降低,针入度过小则容易产生裂缝、坑槽,再生剂最佳质量分数选择对路用性能恢复具有重要意义。以基质沥青针入度为基准,对4种再生剂再生沥青针入度进行回归,由回归方程计算得到再生剂的最佳质量分数。

表12 再生剂红外光谱特征吸收峰面积

Table 12 Characteristic absorption peaks in the infrared spectrum of the regenerating agent

| 波数/cm ⁻¹ | 特征峰 | 峰面积/(AU·cm ⁻¹) | | | |
|---------------------|---|----------------------------|-------|--------|-------|
| | | 轻质 | 中质 | 重质 | 商用 |
| 3 467 | 分子间的氢键,单桥 | 0 | 1.82 | 7.73 | 0.81 |
| 2 925 | 亚甲基 CH ₂ 的伸缩振动 | 88.17 | 23.36 | 15.74 | 16.09 |
| 2 854 | 甲基 C-H 键的伸缩振动 | 23.47 | 7.71 | 32.21 | 11.51 |
| 1 743 | 酯羰基 O=C=O 的伸缩振动 | 28.61 | 29.56 | 135.40 | 19.07 |
| 1 641 | 芳香化合物的碳碳双键 C=C 伸缩振动 | 0.19 | 0.04 | 3.10 | 0 |
| 1 465 | 甲基和亚甲基 C-H 键的面内弯曲振动 | 44.08 | 25.29 | 11.85 | 10.29 |
| 1 364 | 甲基 C-H 键的面内弯曲振动 | 18.11 | 4.79 | 3.34 | 2.98 |
| 1 172 | 酯基 O=C-O 伸缩振动 | 12.38 | 1.10 | 15.63 | 2.84 |
| 1 064 | 亚砷基 S=O 的伸缩振动 | 0.27 | 0.74 | 6.49 | 1.23 |
| 880 | 烃基过氧化物 | 0 | 0.23 | 0.58 | 0.19 |
| 722 | 长链亚甲基-(CH ₂) _n -(n≥4)的面外弯曲振动 | 9.80 | 9.08 | 9.89 | 2.19 |

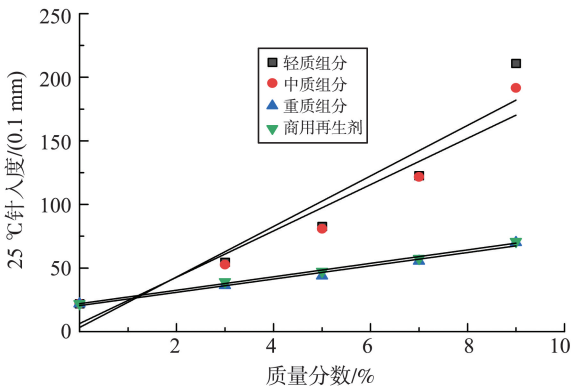


图4 再生沥青针入度

Fig.4 Penetration of regenerated asphalt

不同再生剂再生沥青针入度线性回归结果如表13所示。由表13可知,各再生剂的线性回归系数均大于0.9,相关性好,废食用油各组分的质量分数随着相对分子量的增大而增大,其再生能力随着相对分子量的增大而降低,表明对老化沥青实现再生的主要是废食用油中的轻质油分。

表13 不同再生剂再生沥青针入度线性回归结果

Table 13 Linear regression results of needle penetration of recycled asphalt with different regenerating agents

| 再生剂种类 | 回归方程 | 回归系数 R ² | 最佳质量分数/% |
|----------|--------------------|---------------------|----------|
| 轻质组分基再生剂 | y = 1 986x + 3.15 | 0.903 | 2.9 |
| 中质组分基再生剂 | y = 1 821x + 6.332 | 0.931 | 3.0 |
| 重质组分基再生剂 | y = 521.7x + 20.45 | 0.985 | 7.9 |
| 商用再生剂 | y = 528.8x + 21.97 | 0.994 | 7.5 |

3.5 再生沥青动态剪切流变性能分析

对最佳质量分数下再生剂再生沥青进行性能表征,采用动态剪切流变仪(DSR)分析沥青流变性能,复数模量越大,相位角越小,表明沥青弹性恢复性能越好^[24],老化沥青、再生沥青、基质沥青的复数模量如图5所示。

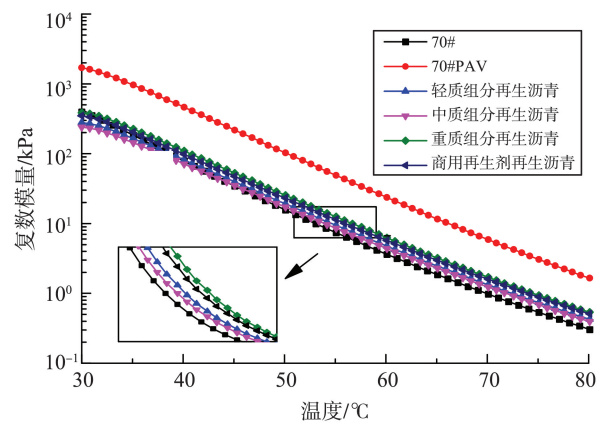


图5 再生剂对老化沥青复数模量影响结果

Fig.5 Effects of rejuvenators on the complex modulus of aged asphalt

由图5可知:沥青老化后,复数模量增加,这是由于老化使沥青中的小分子物质转化为大分子,分子间运动受阻,抗变形能力提高;随着再生剂的加入,复数模量下降,重质组分再生剂在最佳质量分数下的再生沥青复数模量最大,商用再生剂略小于重质组分再生剂,其次是轻质组分再生剂,最后是中质组分再生剂;再生剂可显著降低老化沥青的复数模量,但是再生沥青复数模量仍大于基质沥青,表明再生沥青高温流变性能随着废食用油组分相对分子量的增大而增强。

老化沥青、再生沥青、基质沥青相位角试验结果如图6所示。

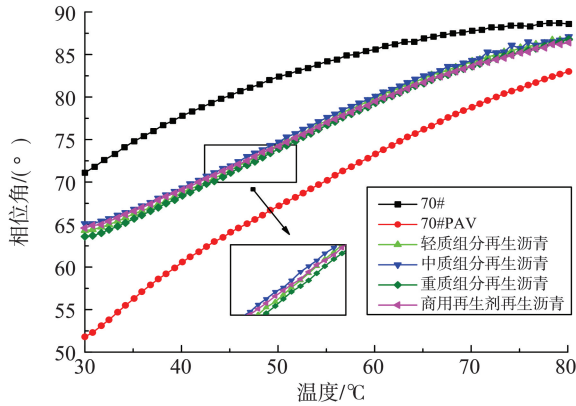


图 6 再生剂对老化沥青相位角影响结果
Fig.6 Effects of rejuvenators on the phase angle of aged asphalt

由图 6 可知:沥青老化后相位角减小,沥青脆性增大;加入再生剂后,相位角明显增大,沥青的黏弹性得到恢复,再生沥青的相位角仍小于基质沥青,重质组分再生沥青的相位角最小,其次是轻质组分再生沥青,商用再生剂的相位角稍大,而中质组分再生沥青的相位角最大;当温度大于 50 °C 时,商用再生剂再生沥青相位角小于轻质组分,表明相位角随着废食用油组分相对分子量的增大而减小,高温流变性能随着废食用油组分相对分子量增大而增强,这与复数模量的试验结果一致。

3.6 再生沥青弯曲蠕变劲度性能分析

沥青的低温流变性能可通过弯曲梁流变仪 (BBR) 进行分析,获得两个关键参数:蠕变劲度模量 S 和蠕变速率 m 。蠕变劲度模量是一定时间和一定温度下应力和应变的比值,蠕变速率是蠕变劲度模量的变化率,蠕变劲度模量越大,蠕变速率越小,沥青越容易开裂,反之则抗开裂性能越好。再生沥青在不同温度下的蠕变劲度模量和蠕变速率如图 7、8 所示。

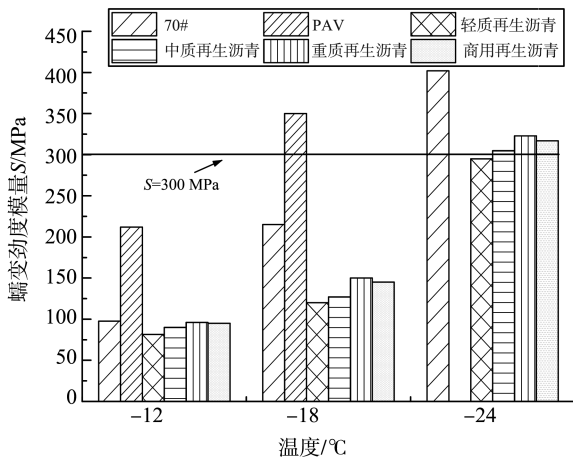


图 7 再生剂对老化沥青蠕变劲度模量影响结果
Fig.7 Effects of rejuvenators on the creep stiffness modulus of aged asphalt

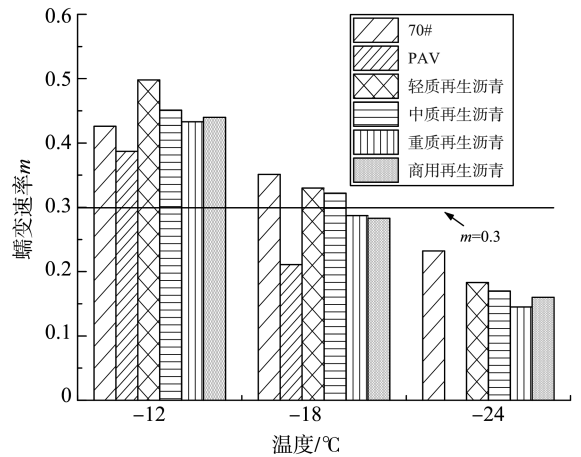


图 8 再生剂对老化沥青蠕变速率影响结果
Fig.8 Effects of rejuvenators on the creep rate modulus of aged asphalt

沥青老化后蠕变劲度模量增大,蠕变速率减小,低温流变性能劣化。蠕变劲度模量随温度降低而增大,蠕变速率随温度降低而减小,低温流变性能变差。根据 SHRP 规定,在实际应用过程中沥青的蠕变劲度模量不应大于 300 MPa;蠕变速率不应小于 0.3。

基质沥青和再生沥青的连续低温分级温度 TLC 如表 14 所示,即满足使用要求的临界温度。由表 14 可知,4 种再生沥青的最低临界温度均大于基质沥青,轻质组分再生沥青具有最低的临界温度,中质组分再生沥青的临界温度高于轻质组分再生沥青,商用再生剂再生沥青的临界温度进一步升高,而重质组分再生沥青在所有再生沥青中具有最高的临界温度。这与再生剂微观性能分析相一致,表明再生沥青的低温流变性能随着废食用油组分相对分子量的增大而降低,对老化沥青实现再生的主要为废食用油中轻质油分。3 种废食用油基再生剂的再生能力由大到小的顺序为轻质组分、中质组分、重质组分,稳定性则与之相反。

表 14 再生沥青低温连续分级温度
Table 14 Low-temperature continuous grading temperature of rejuvenated asphalt

| 沥青 | 70# | 轻质再生沥青 | 中质再生沥青 | 重质再生沥青 | 商用再生沥青 |
|---------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| $T_{Lc}/^{\circ}\text{C}$ | -19.7 | -18.4 | -17.6 | -16.5 | -16.8 |

4 结论

本研究通过对废食用油进行相对分子量分级,与改性剂复配制备老化沥青再生剂,并对再生剂性能和再生沥青性能进行综合分析,主要结论如下。

(1) 通过热重-差示扫描量热法分析再生剂的

热稳定性,结果表明:再生剂相对分子量是影响再生剂热稳定性的主要因素,其热稳定性随着废食用油组分相对分子量的增大而增强。

(2)四组分和傅里叶红外光谱试验表明,3种自制再生剂均具有较好的再生性能,自制再生剂和商用再生剂的红外光谱吸收峰基本一致,但峰强度存在一定差异,芳香分的含量随着废食用油组分相对分子量的增大而减少。

(3)通过对针入度试验结果进行回归确定再生剂最佳质量分数,对最佳质量分数下再生沥青流变性能进行研究,结果表明,再生沥青的高温流变性能随着废食用油组分相对分子量的增大而增强,低温流变性能随相对分子量增大而下降,实现对老化沥青再生的为废食用油中小分子物质。

(4)本研究通过将废食用油进行分级利用,控制不同来源废食用油的变异性,制备得到3种不同相对分子量废食用油基沥青再生剂,从相对分子量层面揭示废食用油再生沥青机理,为废食用油在道路再生领域的大规模利用奠定了基础。

参考文献:

- [1] JAIN S, CHANDRAPPA A. Critical review on waste cooking oil rejuvenation in asphalt mixture with high recycled asphalt[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(32): 77981-78003.
- [2] LÜ S T, LIU J, PENG X H, et al. Rheological and microscopic characteristics of bio-oil recycled asphalt[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 295: 126449.
- [3] CAI Z Y, LIU Q, CAO S X. Real estate supports rapid development of China's urbanization [J]. *Land Use Policy*, 2020, 95: 104582.
- [4] FANG Y, ZHANG Z Q, YANG J H, et al. Composition design of waste vegetable oil-based rejuvenator based on RSM and performance evaluation of rejuvenated asphalt [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2022 (7): 34.
- [5] FANG Y, ZHANG Z Q, SHI J R, et al. Insights into permeability of rejuvenator in old asphalt based on permeation theory: permeation behaviors and micro characteristics[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 325: 126725.
- [6] YANG C, ZHANG J W, YANG F, et al. Multi-scale performance evaluation and correlation analysis of blended asphalt and recycled asphalt mixtures incorporating high RAP content[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 317: 128278.
- [7] 刘启征,李传强,凌天清,等.生物柴油再生沥青胶结料性能[J]. *科学技术与工程*, 2022, 22(33): 14891-14897.
- [8] LIU Qizheng, LI Chuanqiang, LING Tianqing, et al. Properties of biodiesel recycled asphalt binder[J]. *Science Technology and Engineering*, 2022, 22(33): 14891-14897.
- [8] LI D, DING Y J, WANG J J, et al. Multiscale molecular simulations on the rejuvenation of recycled asphalt mixture: an insight into molecular impact of rejuvenators in aged asphalt binders[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 414: 137621.
- [9] ZHAO Y C, CHEN M Z, WU S P, et al. Full-component cascade utilization of waste cooking oil in asphalt materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 404: 133355.
- [10] ANTUNES V, FREIRE A, NEVES J. A review on the effect of RAP recycling on bituminous mixtures properties and the viability of multi-recycling[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 211: 453-469.
- [11] GRILLI A, GNISCI M, BOCCI M. Effect of ageing process on bitumen and rejuvenated bitumen [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 136: 474-481.
- [12] WANG C, XUE L, XIE W, et al. Laboratory investigation on chemical and rheological properties of bio-asphalt binders incorporating waste cooking oil[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 167: 348-358.
- [13] GUO M, LIANG M C, LIU H Q, et al. Optimization and validation of waste bio-oil based high-performance rejuvenator for rejuvenating aged bitumen[J]. *Materials and Structures*, 2023, 56: 99.
- [14] ZHANG X T, CHEN M Z, ZHAO Y C, et al. Influence of macromolecular substances in waste cooking oil on rejuvenation properties of asphalt with different aging degrees[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 361: 129522.
- [15] YAN K Z, LAN H Z, DUAN Z, et al. Mechanical performance of asphalt rejuvenated with various vegetable oils[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 293: 123485.
- [16] 罗浩原,黄晓明.废油再生沥青二次老化后的性能与组分变化[J]. *中国公路学报*, 2021, 34(10): 98-110. LUO Haoyuan, HUANG Xiaoming. Research on change of performance and component of recycled oil regenerated asphalt during secondary aging [J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2021, 34(10): 98-110.