

文章编号:1671-8879(2019)03-0027-09

生物质重油与生物沥青制备及性能

曹雪娟^{1,2}, 刘誉贵^{1,3}, 曹芯芯⁴, 刘攀³, 苗成成¹, 冯云霞¹

(1. 重庆交通大学 材料科学与工程学院, 重庆 400074; 2. 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, 重庆 400074; 3. 重庆市智翔铺道技术工程有限公司, 重庆 400076;
4. 重庆交通大学 土木工程学院, 重庆 400074)

摘要:为了制备生物沥青,缓解道路建设对石油沥青的依赖性,以木屑为生物质原材料,采用热液化方法制备生物质重油,将重油掺至 50[#] 基质沥青中制备生物沥青,部分替代石油沥青。首先,采用红外光谱、扫描电镜、热重分析仪微观表征方法,分析生物质重油的物化性质;然后通过三大指标(针入度、软化点、延度)考察重油掺量对生物沥青基本物理性能的影响;以水煮法评价了生物沥青的黏附性,利用差示量热扫描仪(DSC)、动态剪切流变仪(DSR)分析生物沥青的低温性能、高温性能及蠕变恢复性能。试验结果表明:重油与 70[#] 基质沥青存在相似的化学结构,且有较好的热稳定性,165 ℃时的热分解率仅为 3.6%;重油中存在直径约 3 μm 的球形颗粒生物炭,有利于提高生物沥青的高温性能;随重油掺量的增加,生物沥青的针入度增加,软化点、延度及玻璃化转变温度 T_g 降低,低温性能提升,且能保持较好的黏附性能;当重油掺量(质量分数,下同)为 10% 时,生物沥青的性能与 70[#] 基质沥青最为接近;生物沥青的车辙因子与复数剪切模量介于 50[#] 与 70[#] 基质沥青之间,生物沥青较 70[#] 基质沥青有更好的高温抗永久变形能力与抗剪切性能;平均应变恢复率与平均不可恢复蠕变柔量的计算结果均表明生物沥青的蠕变恢复性能优于 70[#] 基质沥青。

关键词:道路工程;生物沥青;性能试验;生物质重油

中图分类号:U414

文献标志码:A

DOI:10.19721/j.cnki.1671-8879.2019.03.004

Preparation and properties of biomass heavy oil and bio-asphalt

CAO Xue-juan^{1,2}, LIU Yu-gui^{1,3}, CAO Xin-xin⁴, LIU Pan³,
MIAO Cheng-cheng¹, FENG Yun-xia¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;
2. National and Local Joint Engineering Laboratory of Traffic Civil Engineering Materials, Chongqing 400074,
China; 3. Chongqing Zhixiang Paving Technology Engineering Co., Ltd., Chongqing 400076, China;
4. School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: In order to prepare bio-asphalt and alleviate the dependence of road construction on petroleum asphalt. In this paper, sawdust was used as a biomass raw material to prepare biomass heavy oil by thermal liquefaction. Bio-asphalt was prepared by mixing heavy oil into 50[#] matrix asphalt, which could be used to partial replace petroleum bitumen. First, the physical and chemical properties of biomass heavy oil were analyzed by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and thermogravimetric analysis. Then, the effects of heavy oil content on

收稿日期:2019-01-03

基金项目:国家自然科学基金项目(51678098)

作者简介:曹雪娟(1979-),女,四川邻水人,教授,博士研究生导师,E-mail:55901658@qq.com。

the basic physical properties of bio-asphalt were investigated by three major indexes, needle penetration, softening point, and ductility. The adhesion of bio-asphalt was evaluated by using the boiling method. Low temperature performance, high temperature performance, and creep recovery performance of bio-asphalt were analyzed using a differential thermal scanner (DSC) and dynamic shear rheometer (DSR). The results show that heavy oil has a similar chemical structure with the 70[#] matrix asphalt, and it has good thermal stability. The thermal decomposition rate at 165 °C is only 3.6%, and the existence of spherical granular bio-char with a diameter of about 3 μm in heavy oil is beneficial for improving the high-temperature performance of the bio-asphalt. With an increase in the heavy oil content, the needle penetration of bio-asphalt increases, and the softening point, ductility, and glass transition temperature T_g decrease. Further, the low temperature performance of the bio-asphalt is improved, and a good adhesion performance can be maintained. When the amount of heavy oil (mass fraction, the same below) is 10% in the bio-asphalt, the performance of the bio-asphalt is closed to that of the 70[#] matrix bitumen. The rutting factor and complex shear modulus of bio-asphalt are between 50[#] matrix asphalt and 70[#] matrix asphalt, the bio-asphalt has better high temperature resistance to permanent deformation and shear resistance greater than that of the 70[#] matrix bitumen. In addition, the results of the average strain recovery rate R and average unrecoverable creep compliance show that the creep recovery performance of bio-asphalt is better than that of the 70[#] matrix bitumen. 5 tabs, 10 figs, 31 refs.

Key words: road engineering; bio-asphalt; performance test; biomass heavy oil

0 引言

随着中国交通运输行业的不断发展,以沥青路面为主的高等级公路建设持续增加。截至2017年底,中国高速公路里程达 13.65×10^4 km,用于道路建设的沥青材料持续增加,急需寻找石油沥青材料的替代品,缓解道路建设行业对不可再生石油资源的依赖性。生物沥青是近年来开发的一种新型道路胶结材料,由可再生生物质原材料经热裂解或热液化等方法处理,并由发生一系列物理化学反应的生物质重油部分替代石油沥青得到,具有石油沥青的基本性质^[1]。中国是一个生物质资源丰富的国家,大量农林废弃物、动物排泄物的不当处理,造成环境污染和资源浪费,若将废弃生物质用于发展生物沥青,既可实现废弃资源的环保利用,又可为道路胶结材料的开发研究开辟新方向^[2]。

20世纪80年代,欧洲就有了利用农林废弃物制备生物油的示范工厂,但当时并未将生物油用做道路建筑材料。近年来,随着工业技术的发展及环保意识的提升,跨学科研究受到广泛重视,国内研究者逐渐开始关注生物油的路用价值。目前主要利用热裂解和热液化技术将生物质转变为生物油,用于制备生物油的生物质主要包括木

屑^[3-4]、作物秸秆^[5-6]、动物粪便^[7-8]等,但不同原材料制备的生物油具有不同的理化性质^[9-10]。通过对生物油进行气质联用分析,发现生物油组成十分复杂,主要包括酯类、酸类、酮类、芳香烃等物质^[11-13];对比生物油与石油沥青的红外光谱,发现两者存在相同的官能团,化学组成上存在类似结构^[14-15]。

生物油掺入基质沥青中得到生物沥青,能提升基质沥青与集料的黏附性能^[16],降低基质沥青的黏度、针入度、软化点^[16-18],提升基质沥青的延度^[17]。廖晓锋等通过动态剪切流变(DSR)试验发现,生物沥青比基质沥青的复数模量、相位角、车辙因子低,多重应力蠕变恢复率高^[2,19-20]。Mills-Beale等研究表明,生物沥青具有更高的车辙因子,高温抗变形能力优异;其还发现,生物沥青较基质沥青的蠕变劲度更高,低温蠕变性能更优异^[14,16,21]。Lei等发现生物沥青较基质沥青的疲劳性能更好^[22]。Zhu等发现老化生物沥青较老化基质沥青具有更低的羰基和亚砷基出峰强度^[12,16,23]。生物沥青有更好的抗老化性,DSR试验证明老化后生物沥青的高温抗变形能力有明显提升^[14];但高俊锋等研究发现,生物沥青老化后的质量损失较大^[1,16]。Chen等将生物油或生物沥青

用作生物再生剂,研究生物再生沥青及其混合料的性能,研究表明,生物再生剂具有较好的再生性能,能较好地恢复老化沥青的基本物理性能及流变性能等,改变再生沥青的化学组成^[24-25]。目前已有将生物沥青用作胶结材料的沥青路面,通过全寿命周期评价发现,生物沥青的使用能有效降低施工能耗,提升环保效益^[26];但仍有研究发现,生物沥青的实验室性能与实际路用性能存在差异,在外界条件作用下,易出现胶结料黏胎、集料脱落等不良现象^[27]。

本文采用常见的木屑为原材料,利用热液化技术制备出生物质重油,按比例掺入至50[#] 基质沥青

制备生物沥青,评价生物沥青与 50[#] 基质沥青、70[#] 基质沥青的性能异同,为生物资源代替石油资源研究提供参考。

1 原材料性能指标

1.1 基质沥青

本研究涉及到 50[#] 基质沥青与 70[#] 基质沥青,均为道路 A 级石油沥青,技术指标测试参照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011),试验结果如表 1 所示,各技术指标均满足《公路沥青路面施工技术规范》(JTG F40—2004)(简称规范,下同)。

表 1 50[#]与 70[#] 基质沥青技术指标

Tab. 1 Technical indexes of 50[#] and 70[#] matrix asphalt

技术指标		50 [#] 基质沥青		70 [#] 基质沥青	
		试验结果	规范要求	试验结果	规范要求
试验前	针入度(25 ℃,100 g,5 s)/0.1 mm	46.9	40.0~60.0	67.4	60.0~80.0
	软化点/℃	54.8	45.0~58.0	49.1	44.0~57.0
	延度(15 ℃,5 cm·min ⁻¹)/cm	>100	≥80	>100	≥100
	闪点/℃	310	≥260	280	≥260
	密度(25 ℃)/(g·cm ⁻³)	1.050	实测记录	1.032	实测记录
	质量损失率/%	-0.03	≤±0.08	-0.02	≤±0.08
旋转薄膜烘箱(RTFO)试验后	针入度比(25 ℃,100 g,5 s)/%	68.3	≥63.0	63.2	≥61.0
	残留延度(15 ℃,5 cm·min ⁻¹)/cm	15.2	≥10.0	18.5	≥15.0

1.2 生物质重油

以木屑(木质纤维素类生物质)为原材料,采用乙醇-乙二醇混合溶剂,在密闭反应釜内通过热液化技术制备生物油,制备工艺参数包括液固质量比 6:1、催化剂掺量(质量分数,下同)3%、反应温度 250 ℃、停留时间 30 min。液化产物经滤布减压抽滤、200 ℃减压旋转蒸馏得到生物质重油(简称重油,下同),在室温情况下重油为黑色黏稠状液体(图 1),含有一定的生物炭微颗粒,具有一定的流动性,其基本理化性质如表 2 所示。



图 1 重油表观特性

Fig. 1 Apparent characteristics of heavy oil

表 2 重油基本理化性质

Tab. 2 Basic physical and chemical properties of heavy oil

项目		试验结果
元素组成/%	C	68.550
	H	7.176
	O	22.219
	N	0.110
	S	0.841
密度(25 ℃)/(g·cm ⁻³)		1.21
pH		3.2

1.3 生物沥青制备

将重油在 165 ℃ 条件下保温 1 h,按照掺量为 0%、5%、10%、15%、20%加入 135 ℃ 的 50[#] 基质沥青中,然后在 135 ℃ 油浴中以 1 000 r/min 的转速剪切 30 min,即得不同重油掺量的生物沥青。

1.4 表征方法及试验参数

红外光谱测试所用仪器为 Bruker TENSOR II,采用方法为 KBr 压片法;扫描电镜分析仪器为 ZEISS Sigma 300;热稳定性分析仪器为 METTLER TGA / DSC,载气为 N₂,升温速率为 10 ℃/min;生物沥青性能评价方法参照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)。

2 重油物化性质

2.1 红外光谱分析

对重油及 70[#] 基质沥青进行红外光谱分析,比较重油与沥青材料的官能团组成差异,试验结果如图 2 所示,各出峰波数所对应官能团的分析结果如表 3 所示。

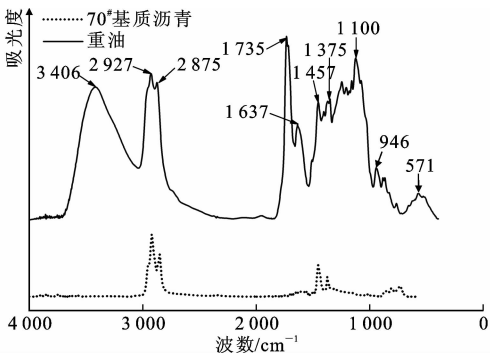


图 2 70[#] 基质沥青与重油的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectrogram of 70[#] matrix bitumen and heavy oil

表 3 官能团分析结果

Tab. 3 Results of functional group analysis

出峰波数/cm ⁻¹	官能团种类
3 406	O—H、N—H
2 927、2 875	C—H
1 735	酯类 C=O
1 637	芳香烃 C=C
1 457、1 375	C-H
1 100	C—O、C—O—C
946	C—H、O—H
700~900	芳烃 C—H
571	C—x

注: x 为未知卤素。

由图 2、表 3 可知,3 406 cm⁻¹ 处为重油中醇类、酚类 O—H 或胺类 N—H 的伸缩振动特征峰,2 927 与 2 875 cm⁻¹ 处吸收峰分别为亚甲基与甲基的 C—H 伸缩振动^[28],1 735 cm⁻¹ 处为重油中酯类 C=O 的特征峰。1 637 cm⁻¹ 处为芳烃 C=C 骨架伸缩振动,表明重油与 70[#] 基质沥青均存在芳香烃类物质^[14,16]。1 457 与 1 375 cm⁻¹ 处为甲基或亚甲基的 C—H 变形振动^[28],1 100 cm⁻¹ 处为重油中醇类或醚类 C—O 伸缩振动^[16],946 cm⁻¹ 附近的双峰为重油中碳碳双键上 C—H 或羧基上 O—H 键的吸收峰。700~900 cm⁻¹ 间,两者均有连续多重峰,为芳烃 C—H 键的变形振动^[14]。571 cm⁻¹ 处的出峰推测为碳原子与 Cl 等卤素原子相连的特征峰。

由红外光谱分析结果可以推断:基质沥青材料

的组成以碳氢化合物为主,具有较高的饱和度;重油组成复杂,主要包括烃类、酯类、芳香烃类等,与沥青材料存在相同官能团和类似化学组成,具有部分替代基质沥青制备生物沥青的理论可行性。

2.2 扫描电镜分析

已有研究表明,生物炭具有增稠作用,可改善沥青材料的温度敏感性、抗车辙变形等高温性能^[29]。故本文在分离液化产物时,选用适当孔径的滤布作为抽滤媒介,使一部分小颗粒生物炭混入生物油中,以缓解油分对生物沥青高温性能的不利影响。

图 3 为重油中生物炭颗粒的微观形貌照片。从图 3 可以看出,液化反应形成的生物炭颗粒外观呈圆球状,质粒均匀,粒径约为 3 μm,表面有大量凹凸结构。生物炭因具有较好的吸附性能,而常用其制备吸附剂,将含有生物炭颗粒的重油掺入到基质沥青中,可促进重油与基质沥青更好地融合,有利于保障生物沥青较好的黏附性能。

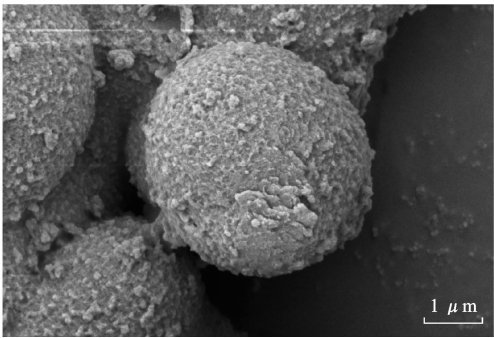


图 3 生物炭 SEM 照片

Fig. 3 SEM photo of biochar

2.3 热稳定性分析

生物沥青存在热稳定性较差的问题。若要将生物沥青用于道路建设中,必须研究重油的热稳定性,保证施工过程中胶结料不会因拌和受热而分解,降低油石比,影响沥青混合料的路用性能。

图 4 为 70[#] 基质沥青与重油在 N₂ 氛围下的热重(TG)曲线。从图 4 可看出,重油在沥青混合料常规拌和温度 165 ℃ 之前的热稳定性较好,质量损失率仅为 3.6%。随温度的升高,重油与 70[#] 基质沥青分别在 165 ℃~450 ℃ 与 300 ℃~500 ℃ 间有较大失重阶梯,此后两者的质量均仅发生微小变化,最终残余率分别为 32.1%、13.3%。重油的残留物可能为生物炭及少部分难分解的大分子聚合物,70[#] 基质沥青的残留物可能为四组分发生热聚反应生成的重组分^[30]与碳残渣。虽然重油的高温热稳定性不如 70[#] 基质沥青,但 165 ℃ 时的热质量损失率远

低于现有研究结果^[1,16],此外单独进行了重油 165 ℃ 条件下的热失重试验,恒温 2 h 后的质量损失率为 4.8%,可保证生物沥青在沥青混合料的拌和过程中有较低的热损失,确保施工的正常进行。

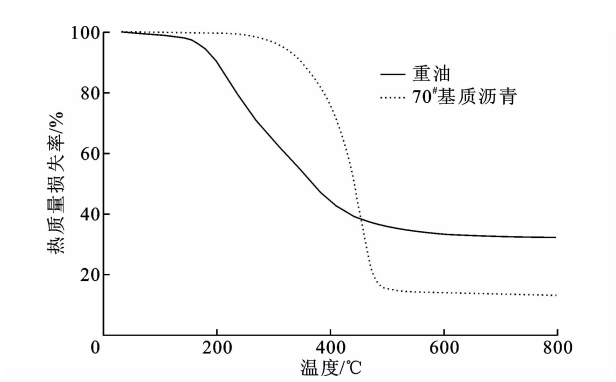


图 4 70# 基质沥青与重油的热重曲线

Fig. 4 TG curves of 70# matrix asphalt and heavy oil

3 生物沥青性能评价

3.1 三大指标

图 5 为不同重油掺量条件下生物沥青的针入度与软化点曲线。从图 5 可看出,随重油掺量的增加,生物沥青的针入度逐渐增加,软化点逐渐降低。当重油掺量约为 10% 时,生物沥青与 70# 基质沥青的针入度与软化点接近。由于生物沥青中含有生物炭颗粒,碳颗粒导致其延度值大幅下降,但这并不能真实反映其低温性能,因此,采用玻璃化转变温度 T_g 研究生物沥青的低温性能,采用改性沥青离析试验研究生物沥青的贮存稳定性,试验结果如表 4 所示。发现随重油掺量的增加,生物沥青上下层的软化点差值逐渐增大,但仍满足规范要求(≤ 2.5),表明生物质重油与石油沥青有较好的相容性。

表 4 软化点差值测试结果

Tab. 4 Test results of softening points difference

重油掺量/%	0	5	10	15	20
上下层软化点差值/℃	0.2	0.9	1.3	1.8	2.2

3.2 黏附性能

图 6 为采用水煮法对生物沥青、50# 基质沥青和 70# 基质沥青与集料黏附性试验结果。通过观察发现,当重油掺量为 20% 时,生物沥青与集料的黏附等级为 4 级,其他各样品的黏附性等级均为 5 级,表明生物沥青具有较好的黏附性能。这是由于当重油掺量越高时,生物沥青中生物炭含量越高,原本与生物炭颗粒相连的重油油分逐渐融入 50# 基质沥青溶凝胶结构中,并包裹在胶团结构表面,生物炭将吸附周围沥青胶结料裹覆在其表面。当生物沥青与集

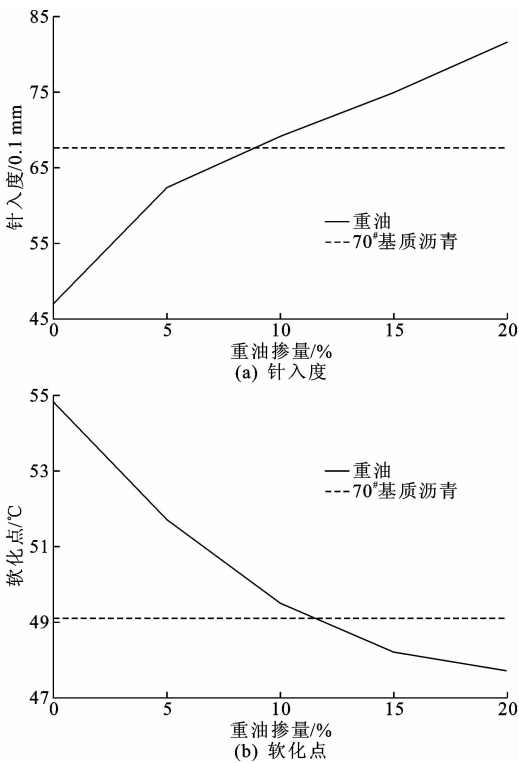


图 5 生物沥青的针入度与软化点曲线

Fig. 5 Curves of needle penetration and softening point of bio-asphalt

料结合时,部分用于包裹生物炭颗粒的沥青胶结料被用于包裹集料,将减少生物炭颗粒表面的沥青胶结料,降低生物炭颗粒与沥青材料的黏附力。在水煮过程中,由于生物炭颗粒与沥青胶结料黏附力的降低,生物炭颗粒在沸水作用下伴随沥青胶结料逐渐脱落,破坏生物沥青整体结构,导致黏附等级降低。所以,在制备生物沥青时,应控制重油掺量低于 20%,确保生物沥青与集料有较佳的黏附性能^[31]。

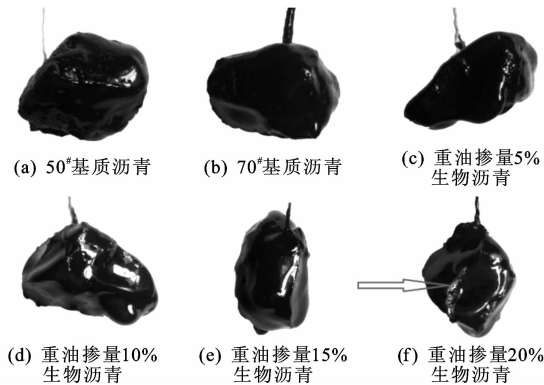


图 6 生物沥青与 50#、70# 基质沥青黏附性试验结果

Fig. 6 Experimental results on adhesion of bio-asphalt, 50# and 70# matrix asphalt

3.3 玻璃化转变温度

非晶态高分子材料在不同温度条件下的分子运

动方式不同,改变温度时,高分子材料会有不同的力学响应而表现出不同的力学状态。玻璃化转变温度 T_g 为非晶态高分子由玻璃态向高弹态转变的温度,常用于评价材料的低温性能,沥青分子总体属于非晶态高分子,可通过差示扫描热量法测定沥青材料的温度-变形曲线,并从玻璃化转变过程的起终点切线确定 T_g ,以评价材料的低温性能。

图 7 为采用差示扫描热量法(DSC)对生物沥青及 50[#]、70[#] 基质沥青的热分析测试结果。可知,随重油掺量的增加,生物沥青的 T_g 逐渐降低,表明重

油的掺入能降低 50[#] 基质沥青的 T_g ,改善低温性能。重油掺量为 10% 的生物沥青与 70[#] 基质沥青有相近的 T_g ,表明此时两者低温性能接近。重油掺量超过 10% 后,生物沥青的 T_g 降幅减小。分析其原因为:重油掺量较低时,包裹沥青胶团结构的重油油分有利于生物沥青由玻璃态向高弹态转变,降低 T_g ;随着重油掺量的提升,生物沥青中生物炭含量逐渐升高,对沥青分子链的运动起阻碍作用,减小生物沥青 T_g 的降低程度,故当重油掺量较高时,生物沥青的 T_g 趋于接近,低温性能差异降低^[31]。

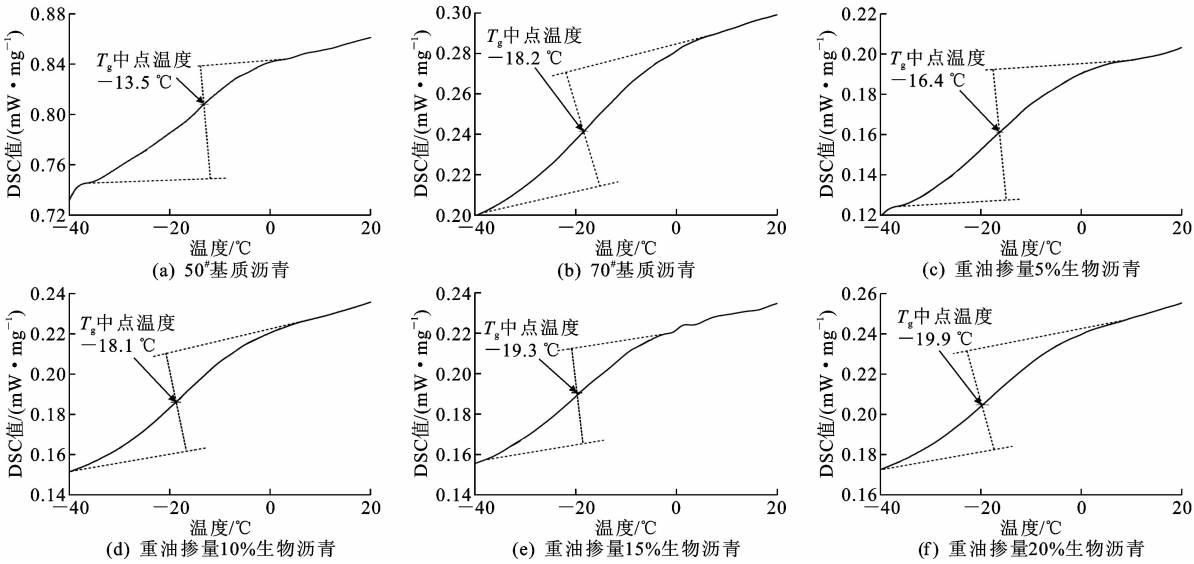


图 7 生物沥青与 50[#]、70[#] 基质沥青热分析测试结果

Fig. 7 Thermal analysis test results of bio-asphalt, 50[#] and 70[#] matrix asphalt

3.4 动态剪切流变性能

3.4.1 温度扫描

DSR 温度扫描可用于评价沥青材料的高温抗永久变形能力。图 8 为 52 °C ~ 82 °C 条件下,生物沥青及 50[#]、70[#] 基质沥青车辙因子变化曲线。

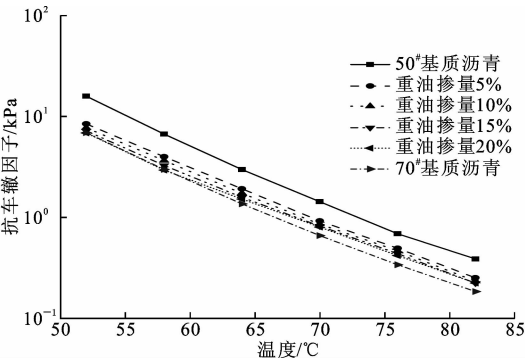


图 8 生物沥青与 50[#]、70[#] 基质沥青的车辙因子-温度曲线

Fig. 8 Curves of rutting factor-temperature of bio-asphalt, 50[#] and 70[#] matrix asphalt

从图 8 可看出,随重油掺量增大和温度升高,各

样品的车辙因子均呈降低趋势,生物沥青的车辙因子基本介于 50[#] 与 70[#] 基质沥青之间。重油掺入到 50[#] 基质沥青中,生物沥青的车辙因子明显降低,表明重油具有降低 50[#] 基质沥青高温抗变形的能力。在较低温度时,70[#] 基质沥青与高重油掺量的生物沥青的车辙因子相近;随温度的升高,生物沥青的车辙因子明显大于 70[#] 基质沥青。分析原因为,随温度的升高,生物沥青胶结料力学性质变差,使得生物炭颗粒的机械性能得以体现,可降低生物沥青的温度敏感性,提高其高温抗变形性能^[31]。

3.4.2 频率扫描

DSR 频率扫描通过不断改变振荡频率分析沥青材料的时间依赖性,对于研究固定频率范围内沥青材料的动态力学性能具有重要的意义。图 9 为 0.1 ~ 100 rad/s 频率范围内,65 °C 条件下生物沥青及 50[#]、70[#] 基质沥青复数剪切模量 G^* 变化曲线。

从图 9 可看出,在试验频率范围内,各样品的 G^* 均呈增大趋势,生物沥青的 G^* 明显低于 50[#] 基

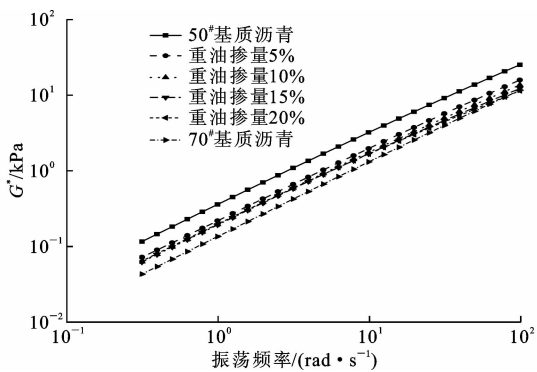


图 9 生物沥青与 50#、70# 基质沥青复数模量曲线

Fig. 9 Curves of complex modulus of bio-asphalt,

50# and 70# matrix asphalt

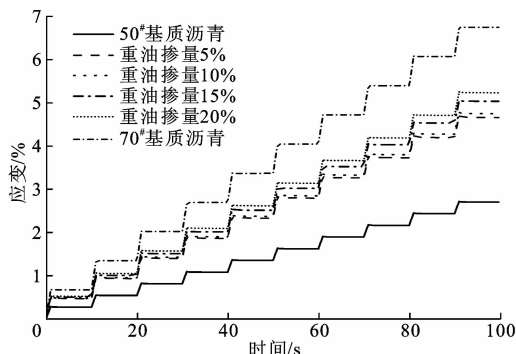
质沥青。较低频率时,生物沥青的 G^* 大于 70# 基质沥青,随振荡频率的增大,生物沥青与 70# 基质沥青的 G^* 差距逐渐降低,在 100 rad/s 时,重油掺量 20% 的生物沥青与 70# 基质沥青的 G^* 相近。其原因是,在 65 ℃ 的高温条件下,沥青材料更趋向于表现出黏性性能。低频时,生物炭固体微颗粒发挥高模量特性,能有效阻碍沥青胶结料的黏性流动,增加弹性性能,表现为生物沥青抗剪切能力的提升,故生物沥青的 G^* 明显大于 70# 基质沥青。随频率的增大,生物炭颗粒抵抗高速剪切的能力降低,而减小了生物沥青与 70# 基质沥青的 G^* 差距^[31]。

3.5 多重应力蠕变恢复性能

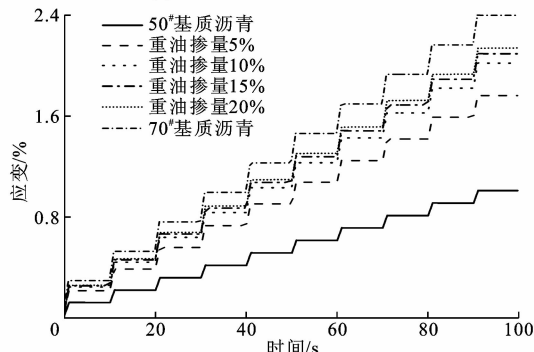
为评价与对比生物沥青及 50#、70# 基质沥青的应力恢复性能,本文开展了 0.1、3.2 kPa 应力下的多重应力蠕变恢复试验(MSCR),试验温度为 65 ℃。图 10 为试验测试结果,表 5 为平均应变恢复率 R 与平均不可恢复蠕变柔量 J_{nr} 的计算结果。

从图 10 可以看出,在同一应力水平下,生物沥青加载产生的应变介于 50# 与 70# 基质沥青之间。基质沥青是一种感温性较强的胶结材料,在高温条件下更多地表现出黏性性能,弹性性能逐渐丧失,蠕变恢复能力逐渐降低,生物沥青在蠕变特性上基本与基质沥青相类似。

通过对各试样的 R 与 J_{nr} 的计算,见表 5,发现各试样仍具有一定的蠕变恢复能力,但恢复率较低。当应力水平为 0.1 kPa 时,生物沥青的 R 随重油掺量增加而逐渐降低,但均高于 70# 基质沥青,在重油掺量不超过 10% 时,生物沥青的 R 也高于 50# 基质沥青;生物沥青的 J_{nr} 介于 50# 与 70# 基质沥青之间,且随重油掺量增加而逐渐增大。当应力水平为 3.2 kPa 时,生物沥青的 R 介于 50# 与 70# 基质沥青之间,但却随重油掺量增加而逐渐增大; J_{nr} 的变



(a) 应力为 0.1 kPa 时的 MSCR 曲线



(b) 应力为 3.2 kPa 时的 MSCR 曲线

图 10 生物沥青与 50#、70# 基质沥青 MSCR 曲线

Fig. 10 MSCR curves of bio-asphalt, 50# and 70# matrix asphalt

表 5 R 与 J_{nr} 的计算结果

Tab. 5 Calculation results of R and J_{nr}

沥青种类	应力 0.1 kPa 下的结果		应力 3.2 kPa 下的结果	
	$R/\%$	J_{nr}/kPa^{-1}	$R/\%$	J_{nr}/kPa^{-1}
50# 基质沥青	5.15	2.70	1.37	3.07
重油掺量 5%	8.26	4.67	0.65	5.36
重油掺量 10%	6.99	4.76	0.68	6.15
重油掺量 15%	4.52	5.04	1.11	6.39
重油掺量 20%	3.70	5.24	1.31	6.41
70# 基质沥青	0.52	6.76	0.20	7.29

化规律与应力水平 0.1 kPa 时一致。

当应力水平为 0.1 kPa 时,重油中的油分对生物沥青蠕变性能起主导作用。随重油掺量的增加,用于裹覆沥青胶团结构的油分逐渐增多,降低沥青大分子间的运动阻力,生物沥青的变形性能逐渐增强,导致 R 逐渐降低, J_{nr} 逐渐增大。此时由于重油中生物炭的存在,使生物沥青的 R 水平整体较高。当应力水平为 3.2 kPa 时,重油中的生物炭对生物沥青蠕变性能起主导作用。较高应力时,生物沥青中的生物炭起主要的承载作用,纤维素类生物炭具有较好的机械性能,有利于胶结材料的弹性恢复,且随重油掺量的增加,生物炭含量逐渐增加,故使得 R 逐渐增大,但 J_{nr} 仍逐渐增大。2 个应力条件下,生物沥青的 R 均大于 70# 基质沥青, J_{nr} 均小于 70# 基

质沥青,表明生物沥青较 70[#] 基质沥青有更好的蠕变恢复性能^[31]。

4 结 语

(1)采用红外光谱分析了重油与 70[#] 基质沥青的官能团组成,发现重油的官能团组成有羟基、烷烃基、酯基、芳环等,而基质沥青官能团组成较为单一,主要包括烷烃基及芳环等,两者存在类似官能团组成结构,离析试验表明两者有较好的相容性。

(2)扫描电镜对重油中生物炭的微观形貌表征发现,生物炭为直径约为 3 μm 的均质球形微颗粒,表面有大量凹凸结构。重油与 70[#] 基质沥青的热重性质测试结果发现,重油的高温热稳定性不如 70[#] 基质沥青,但重油在沥青混合料常规拌和温度(165 $^{\circ}\text{C}$)时的热质量损失率仅为 3.6%,热稳定性较好,可满足沥青路面热拌施工要求。

(3)生物沥青与 50[#]、70[#] 基质沥青的性能评价表明,标号均为 70[#] 的生物沥青较基质沥青有更优异的常规物理性能。三大指标分析发现,重油能增大生物沥青的针入度,降低软化点和延度。水煮法试验发现,生物沥青与集料有较好的黏附性能,除重油掺量为 20%的生物沥青的黏附等级为 4 级外,其他生物沥青的黏附等级均为 5 级。

(4)DSC 测试结果表明,重油能降低生物沥青的 T_g ,提高生物沥青的低温性能。DSR 对生物沥青的高温流变性能测试发现,随重油掺量增加,生物沥青的高温性能逐渐降低,但各生物沥青的高温抗永久变形能力与抗剪切性能均不低于 70[#] 基质沥青。MSCR 试验显示,在不同应力条件下,重油中的油分和生物炭对生物沥青的蠕变恢复性能有不同的影响,但其较 70[#] 基质沥青优异。

(5)本文主要进行胶结料性能评价,缺乏对生物沥青混合料性能研究,同时未评价生物沥青应用的经济效益。下一步将继续研究生物沥青的路用性能,探索生物沥青在实际工程中的应用。

参考文献:

References:

[1] 高俊锋,汪海年,尤占平,等. 路用生物沥青及混合料性能研究[J]. 石油炼制与化工,2017,48(10):46-51.
GAO Jun-feng, WANG Hai-nian, YOU Zhan-ping, et al. Properties of road bio-binder and its mixture [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2017, 48(10):46-51.

[2] 廖晓锋,雷茂锦,陈忠达,等. 生物结合料共混沥青的路用性能试验研究[J]. 材料导报,2014,28(2):144-149.
LIAO Xiao-feng, LEI Mao-jin, CHEN Zhong-da, et al. Experimental research on the pavement performance of bio-binder mixing asphalt [J]. Materials Review, 2014, 28(2):144-149.

[3] MOHAMMAD L N, ELSEIFI M A, COOPER S B, et al. Laboratory evaluation of asphalt mixtures containing bio-binder technologies [J]. Transportation Research Record, 2013(2371):128-152.

[4] LI Q, LIU D, SONG L, et al. Direct liquefaction of sawdust in supercritical alcohol over ionic liquid nickel catalyst: Effect of solvents [J]. Energy & Fuels, 2014, 28(11):6928-6935.

[5] DURAK H, AYSU T. Effects of catalysts and solvents on liquefaction of onopordum heteracanthum for production of bio-oils [J]. Bioresource Technology, 2014, 166:309-317.

[6] GUO X, WANG S, QI W, et al. Properties of bio-oil from fast pyrolysis of rice husk [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(1):116-121.

[7] XIU S N, ZHANG Y H, SHAHBAZI A. Swine manure solids separation and thermochemical conversion to heavy oil [J]. Bioresources, 2009, 4(2):458-470.

[8] FINI E H, KALBERER E W, SHAHBAZI A, et al. Chemical characterization of biobinder from swine manure: Sustainable modifier for asphalt binder [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2011, 23(11):1506-1513.

[9] 李 艳, 谭厚章, 王学斌, 等. 生物质高温热解气、液、固三相产物及碳烟生成特性 [J]. 西安交通大学学报, 2018, 52(1):1-8.
LI Yan, TAN Hou-zhang, WANG Xue-bin, et al. Formation mechanism of three-phase products and soot during the pyrolysis of biomass at high temperatures [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2018, 52(1):1-8.

[10] ELLIOTT D C, WANG H, ROVER M, et al. Hydrocarbon liquid production via catalytic hydroprocessing of phenolic oils fractionated from fast pyrolysis of red oak and corn stover [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(5):892-902.

[11] ZENG C, ZHENG H, LU J, et al. Liquefaction of fir sawdust in supercritical ethanol with dissolved phosphotungstic acid [J]. Bioresources, 2015, 10(4):7738-7751.

[12] ZHU W W, ZONG Z M, YAN H L, et al. Cornstalk

- liquefaction in methanol/water mixed solvents[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 117(1): 1-7.
- [13] 何志霞,纪长浩,徐贵生. 互花米草在乙醇-水体系中直接液化制备生物油[J]. 农业工程学报, 2016, 32(20): 236-241.
- HE Zhi-xia, JI Chang-hao, XU Gui-sheng. Production of bio-oil by direct liquefaction of spartina alterniflora in ethanol-water co-solvent[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(20): 236-241.
- [14] MILLS-BEALE J, YOU Z, FINI E, et al. Aging influence on rheology properties of petroleum-based asphalt modified with bio-binder[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2012, 26(2): 358-366.
- [15] GONG M, ZHU H, PAULI T, et al. Evaluation of bio-binder modified asphalt's adhesion behavior using sessile drop device and atomic force microscopy[J]. Construction & Building Materials, 2017, 145: 42-51.
- [16] YANG X, YOU Z, MILLS-BEALE J. Asphalt binders blended with a high percentage of biobinders; Aging mechanism using FTIR and rheology[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2015, 27(4): 04014157.
- [17] 马峰,富志鹏,沙爱民,等. 天然沥青改性沥青热性质与微观结构研究[J]. 中国公路学报, 2015, 28(6): 12-17.
- MA Feng, FU Zhi-peng, SHA Ai-min, et al. Thermal property and micro structure analysis on asphalt modified with natural asphalt[J]. China Journal of Highway and Transport, 2015, 28(6): 12-17.
- [18] ZENG M, PAN H, ZHAO Y, et al. Evaluation of asphalt binder containing castor oil-based bioasphalt using conventional tests[J]. Construction and Building Materials, 2016, 126: 537-543.
- [19] YANG X, YOU Z. High temperature performance evaluation of bio-oil modified asphalt binders using the DSR and MSCR tests[J]. Construction & Building Materials, 2015, 76: 380-387.
- [20] YANG S H, SUCIPTAN T. Rheological behavior of Japanese cedar-based biobinder as partial replacement for bituminous binder[J]. Construction & Building Materials, 2016, 114: 127-133.
- [21] AFLAKI S, HAJIKARIMI P, FINI E H, et al. Comparing effects of bio-binder with other asphalt modifiers on low temperature characteristics of asphalt[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2014, 26(3): 429-439.
- [22] LEI Z, BAHIA H, TAN Y Q, et al. Effects of refined waste and bio-based oil modifiers on rheological properties of asphalt binders[J]. Construction & Building Materials, 2017, 148: 504-511.
- [23] ZHU H, XU G, GONG M, et al. Recycling long-term-aged asphalts using bio-binder/plasticizer-based rejuvenator[J]. Construction & Building Materials, 2017, 147: 117-129.
- [24] CHEN M, LENG B, WU S, et al. Physical, chemical and rheological properties of waste edible vegetable oil rejuvenated asphalt binders[J]. Construction & Building Materials, 2014, 66(36): 286-298.
- [25] ASLI H, AHMADINIA E, ZARGAR M, et al. Investigation on physical properties of waste cooking oil-rejuvenated bitumen binder[J]. Construction & Building Materials, 2012, 37(12): 398-405.
- [26] WILLIAMS R C, BROWN R C. Bio-oil formulation as an asphalt substitute; US, US9200161 [P]. 2015-12-01.
- [27] GUARIN A, KHAN A, BUTT A A, et al. An extensive laboratory investigation on the use of bio-oil modified asphalt in road construction[J]. Construction & Building Materials, 2016, 106: 133-139.
- [28] SUN D, SUN G, DU Y, et al. Evaluation of optimized bio-asphalt containing high content waste cooking oil residues[J]. Fuel, 2017, 202(4): 529-540.
- [29] ZHAO S, HUANG B, YE X P, et al. Utilizing bio-char as a bio-modifier for asphalt cement; A sustainable application of bio-fuel by-product[J]. Fuel, 2014, 133(5): 52-62.
- [30] 李捷,吴鹏. 贫氧条件下阻燃沥青热重行为研究[J]. 筑路机械与施工机械化, 2017, 34(8): 85-88.
- LI Jie, WU Peng. Study on thermogravimetric behavior of flame retardant asphalt under oxygen-depleted condition[J]. Road Machinery & Construction Mechanization, 2017, 34(8): 85-88.
- [31] 刘誉贵. 生物质制备生物重油及生物沥青研究[D]. 重庆:重庆交通大学, 2018.
- LIU Yu-gui. Study on biological heavy oil prepared by biomass and bio-asphalt [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2018.