

生物质油温拌石油沥青效果评价及机理分析

李宁利^{1,2}, 王思宇¹, 栗培龙^{*2}

(1. 河北工业大学 土木与交通学院, 天津 300401;

2. 长安大学 道路结构与材料交通行业重点实验室, 陕西 西安 710064)

摘要: 以节约能源、保护环境、改进温拌技术水平为目的, 采用价格低廉、绿色环保的生物质油为温拌剂, 对 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青进行温拌, 通过旋转黏度实验及针入度、软化点、10 °C 延度等指标确定温拌效果最佳的生物质油及其最佳掺量范围; 通过动态剪切流变实验和弯曲梁流变实验, 评价最佳生物质油温拌石油沥青的高、低温流变性能; 通过红外光谱实验, 研究 3 种生物质油对石油沥青的作用机理; 通过四组分分析方法, 研究生物质油 A、B、C 降黏效果差异的原因。黏度实验结果表明, 3 种生物质油中, 4% 掺量的生物质油 A 能够使 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青的 135 °C 黏度降低 30% 以上, 降黏效果最佳, 生物质油 B、C 降黏幅度达不到温拌剂要求的 30%, 效果较差; 三大指标实验结果表明, 生物质油 A 对 3 种石油沥青最佳掺量范围为 2%~5%; 流变性能实验结果表明, 生物质油 A 提高了 3 种石油沥青的低温抗裂性能, 降低了高温抗车辙性能; 红外光谱结果表明, 掺加生物质油 A、B、C 后的 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青, 光谱图均未出现新的特征峰, 因此 3 种生物质油与石油沥青混合过程为物理变化; 四组分分析结果表明, 生物质油 A 具有较高含量的饱和分, 削弱了沥青胶团体系的引力场, 增加了沥青胶团的分散度, 从而导致沥青黏度降低, 而生物质油 B、C 饱和分含量较低, 分散胶团的能力差, 降黏效果较差。

关键词: 生物质油; 石油沥青; 温拌效果; 最佳掺量; 流变性能; 作用机理

中图分类号: TQ325

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb202106011

0 引言

沥青是我国路面建设的主要原料, 其混合料生产主要通过热拌进行。热拌沥青混合料(HMA)拌和及压实时温度较高, 能源损失较大, 在路面实际施工建设时还会产生有害气体, 不仅对环境造成了污染, 还损害了施工人员的健康^[1-4]。温拌沥青混合料(WMA)原理是在沥青结合料制备过程中掺入适量温拌剂, 从而使沥青结合料高温黏度降低, 进而使沥青混合料的拌和及压实温度大幅降低, 具有低能耗、低污染的良好特点, 同时 WMA 也能够降低沥青的老化速率, 增加沥青路面的使用寿命, 具有较高社会及经济效益^[5-9]。但是当前研究表明: 有机降黏温拌技术存在两点问题: 其一是温拌剂价格偏高, WMA 的成本比 HMA 大约高 3 美元/t, 提高了沥青路面建

设成本^[10]。其二是温拌沥青的低温性能较差, 吴欣^[11]、李渠源等^[12]、Ameli 等^[13]、乔建刚等^[14]、王志华等^[15]进行了低温流变性能实验, 结果表明, 掺入温拌剂使沥青结合料蠕变劲度 S 升高, 蠕变速率 m 值降低, m/S 减小, 说明温拌剂的掺加降低了沥青结合料的低温性能。蔡石渠^[16]通过实验研究发现, Sasobit 降低了沥青混合料的低温抗裂性能。阳恩慧等^[17]研究发现, Sasobit 温拌剂的掺量一旦超过 3%, 会明显降低沥青结合料的耐低温能力。目前生物质油(通过快速热裂解生物质制备而成)研究领域表明, 生物质油不仅价格低廉, 而且能够改善沥青性能, Sun 等^[18]通过动力黏度研究发现, 废弃食用油提炼的生物质油可以降低沥青黏度及混合料施工温度。Fini 等^[19]采用猪粪制备生物质油, 研究发现生物质油会降低沥青黏度, 提高低

收稿日期: 2021-05-28; 修回日期: 2021-09-25。

基金项目: 天津市企业科技特派员项目(18JCTPJC55800); 长安大学重点科研平台开放基金资助项目(300102210510)。

作者简介: 李宁利(1977-), 女, 副教授, E-mail: lnl808@hebut.edu.cn; 栗培龙*(1980-), 男, 教授, E-mail: lipeilong@chd.edu.cn。

温性能. 高俊锋等^[20]以木屑为原料制备生物质油,研究发现其掺入影响了沥青的高温性能,提高了沥青低温性能及沥青混合料的水稳定性能. 虽然目前关于生物质油研究成果较多,但将生物质油作为温拌剂使用的研究却鲜有涉及.

综上所述,目前有机降黏型温拌剂存在着价格偏高,损害沥青结合料及混合料低温性能的缺点,因此拟采用价格低廉、绿色环保的生物质油作为温拌剂,以节能减排、节约资金、改进温拌技术为目的,对 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青进行温拌,以降黏效果、物理性能评价生物质油的温拌效果;通过动态剪切流变实验和弯曲梁流变实验研究温拌效果最佳的生物质油对 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青的高、低温流变性能的影响,并对掺加生物质油后的石油沥青进行红外光谱、四组分分析方法实验,探索作用机理,以期促进温拌沥青技术的发展.

1 实验部分

1.1 主要原料

(1)生物质油

生物质油 A 原料来源为地沟油,生物质油 B

原料来源为松木,生物质油 C 原料来源为稻壳. 以上 3 种生物质油的技术指标满足《沥青混合料改性添加剂》(JT/T 860.6—2016)要求,见表 1.

表 1 生物质油技术指标
Tab. 1 Technical indicators of biomass oil

种类	颜色	灰分/%	含水率/%	密度/(g·cm ⁻³)
生物质油 A	黑色	0.26	0.09	0.962
生物质油 B	黑色	0.29	0.06	1.041
生物质油 C	黑褐色	0.32	0.35	0.873

(2)石油沥青

90 号伦特石油沥青、70 号京博石油沥青、70 号伦特石油沥青技术指标满足《公路沥青路面施工技术规范》(JTGF40—2004)的要求,见表 2.

1.2 实验内容

1.2.1 布氏旋转黏度实验 采用黏度仪(Brookfield DV-II+Pro 型)对掺加不同生物质油(掺量为 2%、4%、6%、8%、10%)的石油沥青,在 110、120、130、135、140、150、160℃下进行黏度测试,作出黏温曲线,评价生物质油降黏效果.

表 2 石油沥青技术指标
Tab. 2 Technical indicators of petroleum asphalt

石油沥青种类	软化点/℃	25℃针入度/0.1mm	10℃延度/cm	质量损失/%	残留针入度比/%	残留延度/cm
90 号伦特	46.9	88.3	102.6	—0.171	67.23	>8
70 号京博	49.7	67.2	45.2	—0.356	65.49	>6
70 号伦特	50.6	70.5	43.4	—0.273	64.98	>6

1.2.2 常规性能实验 对最佳生物质油、不同掺量(2%、4%、6%、8%、10%)下制备的温拌沥青进行 25℃针入度、软化点和 10℃延度等基本物理指标实验,分析生物质油对 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青常规性能的影响.

1.2.3 动态剪切流变实验 通过动态剪切流变仪(DSR)对 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青,以及最佳掺量范围下,温拌效果最佳的生物质油温拌 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青,进行 52、58、64、70℃的温度扫描实验.

1.2.4 弯曲梁流变实验 通过弯曲梁流变实验(BBR)对 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青,以及最佳掺量范围下,温拌效果最佳的生物质

油温拌 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青,进行—24、—18、—12、—6℃的温度扫描实验.

1.2.5 红外光谱实验 通过红外光谱实验对 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青,以及选定掺量下,掺加生物质油 A、B、C 后的 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青进行官能团信息分析,并研究 3 种生物质油作用机理.

1.2.6 四组分分析实验 通过四组分分析法,对 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青,及掺加选定掺量生物质油 A、B、C 后的 3 种石油沥青进行成分组成分析,将其分成连续的 4 个组分:饱和分、芳香分、胶质、沥青质,通过组分的变化分析 3 种生物质油作用机理.

1.3 试样制备

首先将装有 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青的容器分别放入 135 ℃ 的恒温烘箱中,将沥青烘至流动状态后,取出容器,放置于电磁炉上,然后以生物质油 A、B、C 作为沥青的温拌剂,分别以石油沥青质量的 2%、4%、6%、8%、10%,加入 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青中,剪切机搅拌 20~30 min(剪切速率 2 000 r/min,剪切温度 120 ℃),使生物质油温拌剂均匀地分散于石油沥青中,制备得到不同生物质油、不同掺量的温拌石油沥青。

2 结果与讨论

2.1 布氏旋转黏度结果分析

黏度是评价温拌剂温拌效果的最重要指标,《公路沥青路面施工技术规范》(JTG F40—2004)中规定,当石油沥青黏度为 $(0.17 \pm 0.02) \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时,对应的温度为拌和温度;当石油沥青黏度为 $(0.28 \pm 0.03) \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时,对应的温度为压实温度。若生物质油使得 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青拌和、压实黏度对应的温度越低,

说明生物质油作为温拌剂的降黏效果越好^[21]。不同掺量的生物质油 A、B、C 对 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青的黏度影响如图 1~3 所示。

根据图 1~3 的黏温曲线可知,生物质油 A 的掺量为 4% 时,70 号京博、70 号伦特、90 号伦特温拌沥青比 3 种石油沥青 135 ℃ 黏度分别降低了 36.08%、37.10%、33.56%,降黏效果良好。相同温度及掺量下,掺加生物质油 B 后的 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青比 3 种石油沥青黏度分别提高了 5.59%、3.16%、6.27%,3 种石油沥青黏度不满足《沥青混合料改性添加剂》(JT/T 860.6—2016)规范要求。相同温度及掺量下,掺加生物质油 C 后的 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青,比 3 种石油沥青黏度分别降低了 15.49%、13.32%、9.13%,降黏幅度不满足《沥青混合料改性添加剂》(JT/T 860.6—2016)规范要求。当生物质油 A 掺量小于 2% 时,3 种石油沥青的降黏幅度不满足《沥青混合料改性添加剂》(JT/T 860.6—2016)规范要求,因此生物质油 A 对 3 种石油沥青掺量应大于 2%。

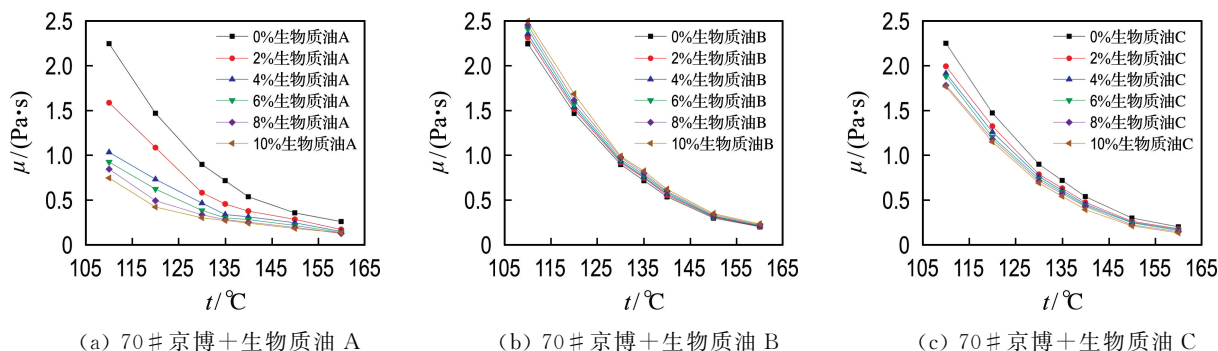


图 1 生物质油 A、B、C 的掺量对 70 号京博黏度影响

Fig. 1 Influence of the contents of biomass oils A, B and C on the viscosity of 70 # Jingbo

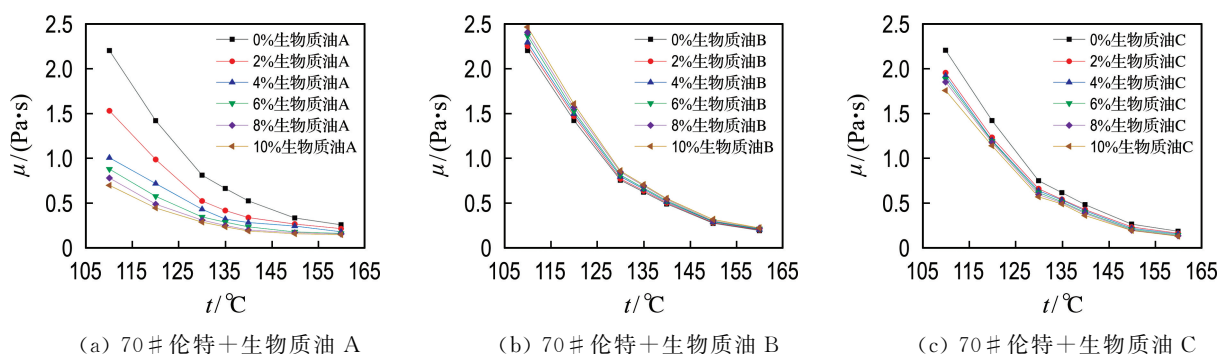


图 2 生物质油 A、B、C 的掺量对 70 号伦特黏度影响

Fig. 2 Influence of the contents of biomass oils A, B and C on the viscosity of 70 # Lunte

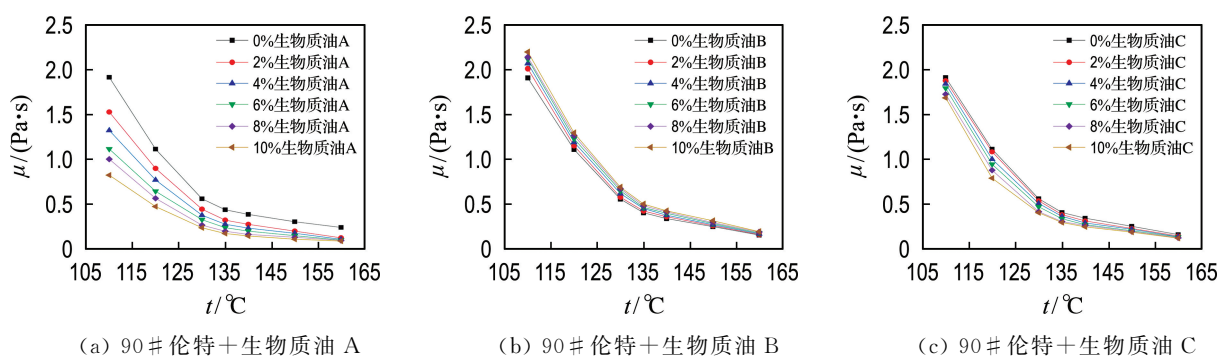


图3 生物质油 A、B、C 的掺量对 90 # 伦特黏度影响
Fig. 3 Influence of the contents of biomass oils A, B and C on the viscosity of 90 # Lunte

2.2 三大指标分析

选用降黏效果最好的生物质油 A, 对 70 # 京博、70 # 伦特、90 # 伦特石油沥青进行温拌, 考虑

25 °C 针入度、软化点、10 °C 延度的变化, 分析生物质油 A 对石油沥青物理性能的影响, 并确定其最佳掺量范围, 结果如图 4、5 和表 3 所示。

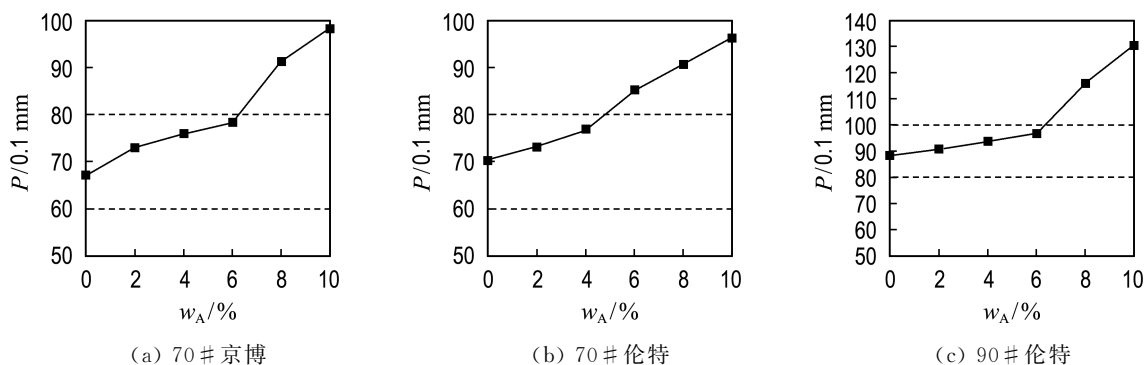


图4 生物质油 A 的掺量对 3 种石油沥青针入度影响
Fig. 4 Influence of biomass oil A content on penetration of three kinds of petroleum asphalts

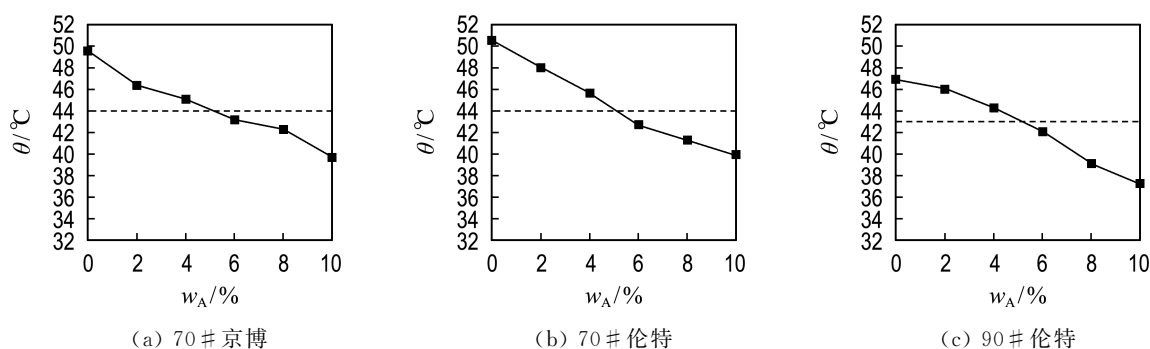


图5 生物质油 A 的掺量对 3 种石油沥青软化点影响
Fig. 5 Influence of biomass oil A content on softening point of three kinds of petroleum asphalts

针入度是反映石油沥青稠度的重要指标, 针入度指标升高, 说明石油沥青稠度降低. 从图 4 可以看出, 随着生物质油 A 掺量的增加, 沥青针入度升高, 说明 3 种石油沥青变软及稠度降低, 针入度升高原因可能是生物质油 A 中的小相对分子

质量物质起到了稀释 70 # 京博、70 # 伦特、90 # 伦特石油沥青的作用, 从而导致稠度下降, 针入度升高^[22]. 当生物质油 A 的掺量大于 6% 时, 70 # 京博、90 # 伦特石油沥青针入度不满足《公路沥青路面施工技术规范》(JTG F40—2004) 要求, 当生

表 3 生物质油 A 的掺量对 3 种石油沥青延度影响

Tab. 3 Influence of biomass oil A content on ductility of three kinds of petroleum asphalts

生物质油 掺量/%	70# 京博 10℃ 延度/cm	70# 伦特 10℃ 延度/cm	90# 伦特 10℃ 延度/cm
0	45.2	43.4	102.6
2	>100	>100	126.4
4	>100	>100	139.7
6	>100	>100	>150
8	>100	>100	>150
10	>100	>100	>150

物质油 A 的掺量大于 5% 时, 70# 伦特石油沥青针入度不满足规范要求, 根据 3 种石油沥青针入度综合分析, 生物质油 A 的掺量应小于 5%。

软化点是反映石油沥青高温稳定性的重要指标, 软化点升高, 说明石油沥青的高温稳定性变好, 从图 5 可以看出, 随着生物质油 A 的增加, 3 种石油沥青软化点下降, 说明沥青高温稳定性变差。当生物质油 A 的掺量超过 5% 时, 3 种石

油沥青软化点不满足《公路沥青路面施工技术规范》(JTG F40—2004) 要求, 因此为了保证温拌沥青的高温稳定性, 生物质油 A 对 3 种石油沥青的掺量应小于 5%。

延度是反映石油沥青低温性能的重要指标, 延度数值升高说明石油沥青的低温抗裂性能变好。由表 3 可以看出, 生物质油 A 的掺加提高了 70# 京博、70# 伦特、90# 伦特石油沥青的延度, 不同掺量的生物质油 A 温拌石油沥青延度均满足《公路沥青路面施工技术规范》(JTG F40—2004) 要求。

综上所述, 通过对三大指标分析结果进行综合考虑, 生物质油 A 温拌效果最佳, 对 3 种沥青的掺量范围为 2%~5%。

2.3 动态剪切流变实验结果分析

相位角 δ 越小, 复合剪切模量 G^* 、车辙因子 $G^*/\sin \delta$ 越大, 则石油沥青的高温性能就越好。因此通过 DSR 实验研究在最佳掺量范围内, 生物质油 A 对 3 种石油沥青高温性能的影响, 结果如图 6、7 所示。

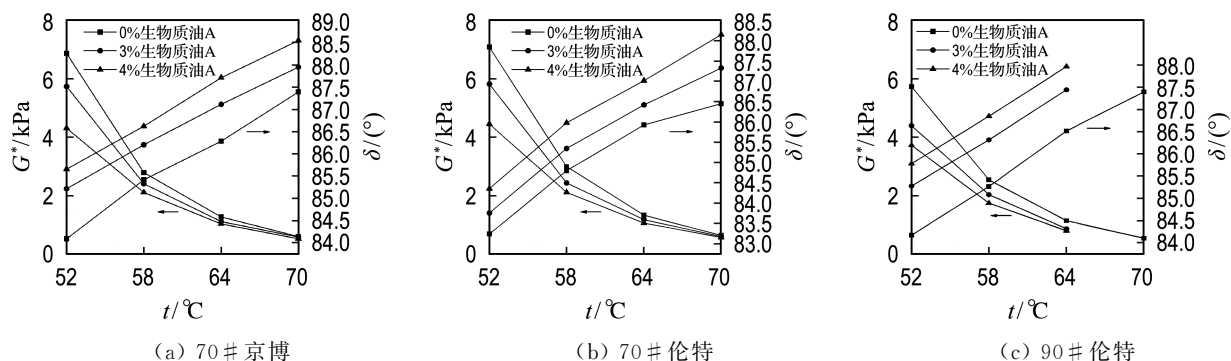


图 6 生物质油 A 的掺量对 3 种石油沥青 G^* 和相位角的影响

Fig. 6 Influence of biomass oil A content on G^* and phase angle of three kinds of petroleum asphalts

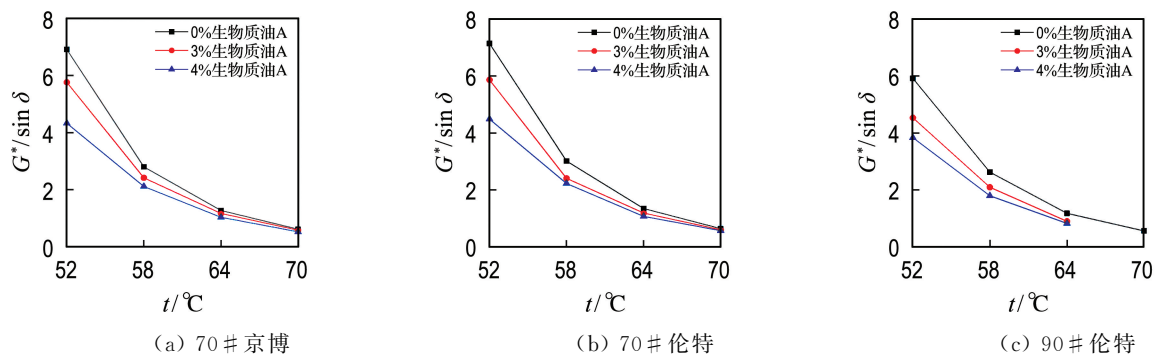


图 7 生物质油 A 的掺量对 3 种石油沥青车辙因子的影响

Fig. 7 Influence of biomass oil A content on rutting factors of three kinds of petroleum asphalts

从图6可以看出,随着温度的升高,70#京博、70#伦特、90#伦特石油沥青的复合剪切模量 G^* 均逐渐减小、相位角 δ 均逐渐增大,这是因为3种石油沥青中的弹性部分受高温影响逐渐转化为黏性部分,从而削弱了变形恢复能力,进而影响了沥青的抗变形能力。在相同的温度下,3%、4%掺量的生物质油A温拌沥青相比于石油沥青,相位角 δ 升高,复合剪切模量 G^* 降低,说明生物质油A的掺入损害了70#京博、70#伦特、90#伦特石油沥青的高温性能;4%生物质油A温拌沥青相比于3%生物质油A温拌沥青,相位角 δ 增大,复合剪切模量 G^* 减小,说明随着生物质油A掺量的增加,70#京博、70#伦特、90#伦特石油沥青的高温性能变差。

由图7可以看出,在52~58℃,车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 的下降速率随温度升高而加快,说明在此温度范围内,70#京博、70#伦特、90#伦特石油沥青的高温性能劣化速率较快。在58~70℃,车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 下降速率逐渐减慢,最终 $G^*/\sin\delta$ 逐渐趋近于固定值,说明在此温度范围内,

70#京博、70#伦特、90#伦特石油沥青的高温性能劣化速率逐渐减慢,在温度达到70℃后,高温性能逐渐趋于稳定。在相同的温度下,3%、4%掺量的生物质油A温拌沥青相比于石油沥青, $G^*/\sin\delta$ 变低,说明生物质油A损害了70#京博、70#伦特、90#伦特石油沥青的高温性能;4%生物质油A温拌沥青的 $G^*/\sin\delta$ 低于3%生物质油A温拌沥青的,说明随着生物质油A掺量增加,70#京博、70#伦特、90#伦特石油沥青的高温性能变差。

在相同掺量条件下,加入生物质油A后,3种石油沥青中,90#伦特石油沥青高温性能劣化程度最大,原因是90#伦特石油沥青的软化点本就较小,温度敏感性强,因此高温性能受生物质油A影响较大。

2.4 弯曲梁流变实验结果分析

蠕变劲度 S 越小,蠕变速率 m 、 m/S 越大,石油沥青的低温性能就越好。因此通过BBR实验研究在最佳掺量范围内,生物质油A对3种石油沥青低温性能的影响,结果如图8、9所示。

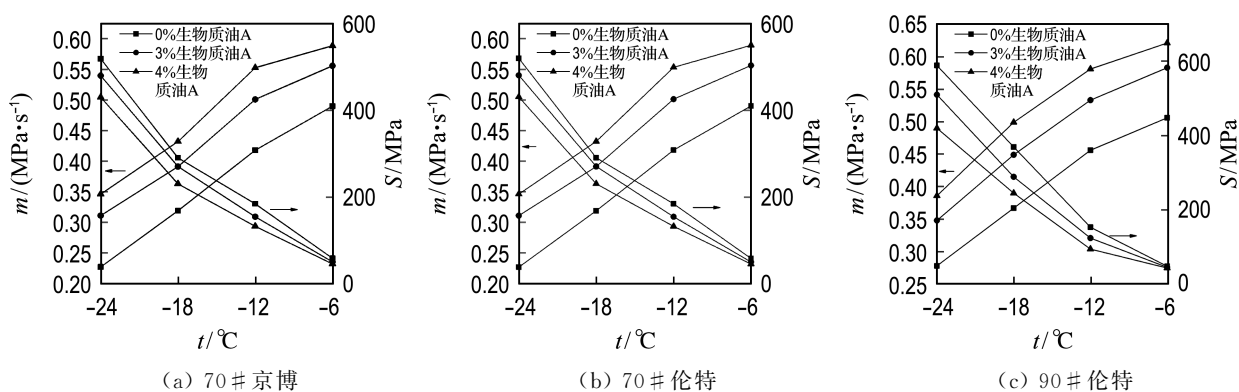


图8 生物质油A的掺量对3种石油沥青 S 和 m 的影响

Fig. 8 Influence of biomass oil A content on S and m of three kinds of petroleum asphalts

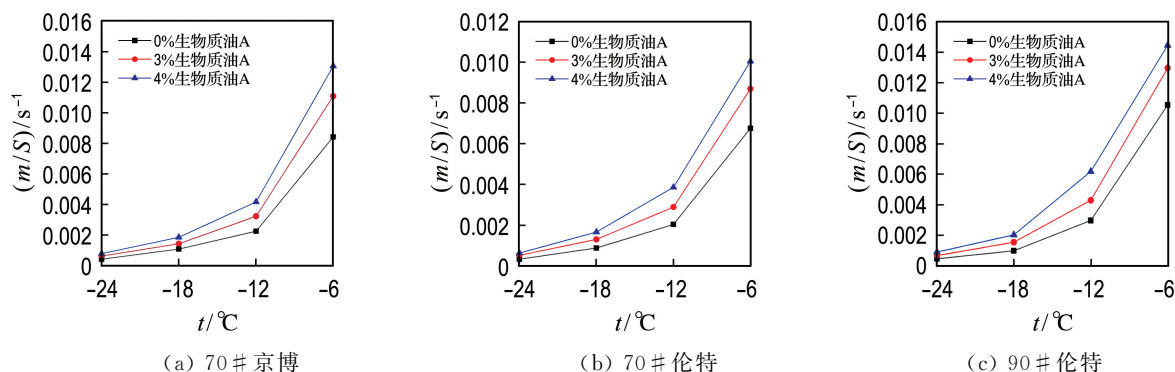


图9 生物质油A的掺量对3种石油沥青 m/S 的影响

Fig. 9 Influence of biomass oil A content on m/S of three kinds of petroleum asphalts

从图 8 可以看出,在 $-24 \sim -6\text{ }^{\circ}\text{C}$,随着温度的升高,3 种石油沥青的蠕变劲度 S 减小,蠕变速率 m 增大,说明石油沥青的低温抗裂性能提高.在相同的温度下,3%、4% 掺量的生物质油 A 温拌沥青相比于石油沥青, S 减小、 m 增大,说明生物质油 A 的掺加改善了 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青的低温性能;4% 生物质油 A 温拌沥青相比于 3% 生物质油 A 温拌沥青, S 减小、 m 增大,说明随着生物质油 A 掺量的增加,70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青的低温性能逐渐提高.

由图 9 可知,在 $-12 \sim -6\text{ }^{\circ}\text{C}$,70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青的 m/S 随着温度的升高而迅速增加,说明沥青低温性能迅速提高.当温度较低时,例如 $-24 \sim -18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,沥青 m/S 逐渐趋于固定值,原因是低温导致分子运动的能量变低,禁锢了链段的运动,结构最终趋于稳定^[23].在相同的温度下,3%、4% 掺量的生物质油 A 温拌沥青相比于石油沥青, m/S 增大,说明生物质油 A 的掺加改善了 70 号京博、70 号伦特、90 号伦

特石油沥青的低温性能;4% 生物质油 A 温拌沥青相比于 3% 生物质油 A 温拌沥青, m/S 增大,说明随着生物质油 A 掺量的增加,70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青的低温性能逐渐提高.

3 种石油沥青的蠕变速率 m 、蠕变劲度 S 、 m/S 变化值差异较小,说明在相同掺量下,加入生物质油 A 后,70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青的低温性能变化程度相似.

2.5 生物质油温拌机理分析

2.5.1 红外光谱结果分析 通过红外光谱实验分析生物质油 A、B、C 对 70 号京博、70 号伦特、90 号伦特石油沥青的作用机理.由黏度及物理性能实验可知,生物质油 A 的最佳掺量范围为 2%~5%,因此选择生物质油 A 的掺量为最佳掺量的中间掺量 3.5% (原因是中位数不受极大值极小值偏差程度的影响,能够代表一般水平,减小了误差,保证了实验的严谨性).同时为了更好地进行平行对比研究,生物质油 B、C 的掺量同样选为 3.5%.实验结果如图 10 所示.

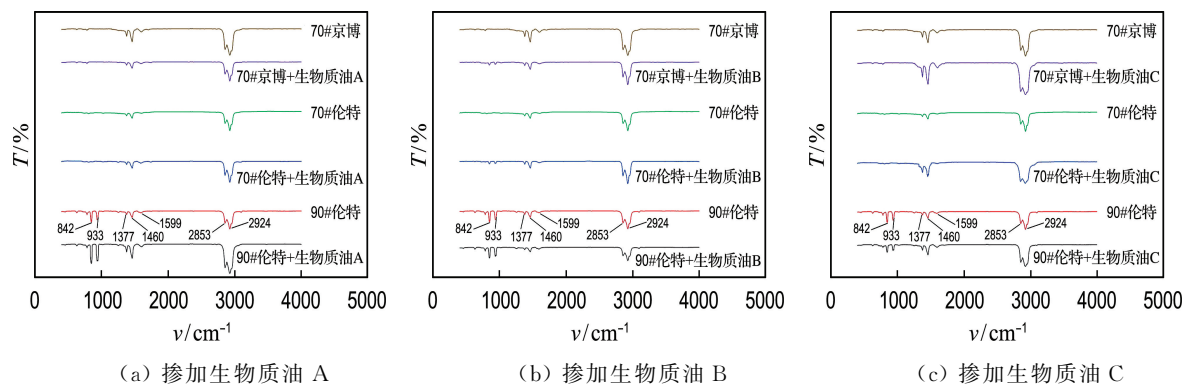


图 10 石油沥青及掺加 3.5% 生物质油石油沥青红外光谱

Fig. 10 Infrared spectra of petroleum asphalts with and without 3.5% biomass oils

特征峰对应着官能团的类型,可以通过特征峰的形状、数目等参数推测出沥青中官能团的种类.红外光谱图中可以分为 2 个区域.其中一个区域是 $4\,000 \sim 1\,350\text{ cm}^{-1}$,该区域内的特征峰是由官能团中分子键伸缩振动引起的.另一个区域是 $1\,350 \sim 650\text{ cm}^{-1}$,该区域中特征峰众多或分子结构稍有不同均能导致特征峰的不同,被称作指纹区,可以通过该区域的特征峰进行样品鉴别^[24].

由图 10 可以看出 90 号伦特石油沥青与 70 号京博、70 号伦特石油沥青相比在指纹区 842、

933 cm^{-1} 处出现了苯环上 C—H 伸缩振动吸收峰,说明 90 号伦特石油沥青与 70 号京博、70 号伦特石油沥青组成成分不同.图 10 中, $1\,377\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰的原因是甲基中碳氢键的振动; $1\,460\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰的原因是 C—CH₃ 中碳氢面与—CH₂ 中碳氢面的振动弯曲; $1\,599\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰的原因是苯环骨架中共轭 C=C 的振动; $2\,853\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰出现的原因是烷烃和环烷烃中碳氢键的伸缩振动; $2\,924\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰的原因是亚甲基的反对称伸缩振动.掺加

生物质油 A、B、C 后的 70 # 京博、70 # 伦特石油沥青与对应的 70 # 京博、70 # 伦特石油沥青图谱相比,在 1 377、1 460、2 853、2 924 cm^{-1} 处特征峰强度略有差别,掺加生物质油 A、B、C 后的 90 # 伦特石油沥青与 90 # 伦特石油沥青图谱相比,在 842、933、1 377、1 460、2 853、2 924 cm^{-1} 处的特征峰强度略有差别. 出现以上差别的原因可能与测定样品时的溶剂及温度有关,在进行红外光谱实验时,样品的外部客观条件难以严格控制,导致相同位置特征峰的强度不同,但掺加生物质油 A、B、C 后的 3 种石油沥青均未出现新的特征峰,且 70 # 京博、70 # 伦特、90 # 伦特石油沥青主要特征峰出现的位置基本没有变化,即生物质油 A、B、C 与 70 # 京博、70 # 伦特、90 # 伦特石油沥青混合过程中没有出现新的官能团,因此,生物质油 A、B、C 与 3 种石油沥青的混合过程为物理变化.

2.5.2 四组分分析方法结果分析 通过四组分分析方法,对生物质油 A、B、C、70 # 京博、70 # 伦特、90 # 伦特石油沥青,掺加生物质油 A、B、C 后的 3 种石油沥青进行组分分析,研究生物质油 A、B、C 的作用机理. 根据 2.5.1 分析结果,生物质油 A、B、C 掺量同样选择 3.5 %.

饱和分、芳香分含量增加能够降低沥青稠度,从而提高针入度. 胶质含量的增加能够提高延度;沥青质含量的增加,能够提高沥青高温稳定性,表现为软化点升高,同时沥青质含量越多,沥青黏度越大. 由表 4 分析结果可知,生物质油 A 掺入 70 # 京博、70 # 伦特、90 # 伦特石油沥青后 3 种沥青组分出现了明显变化,主要表现为饱和分、芳香分、胶质含量增加,沥青质含量减少,宏观上物理性能表现为黏度降低、针入度升高、软化点降低、延度升高,这与图 4、图 5、表 3 中三大指标变化趋势一致. 生物质油 B、C 掺入 70 # 京博、70 # 伦特、90 # 伦特石油沥青中后,各组分含量没有明显变化. 为了更好地研究 3 种生物质油降黏效果差异,引入胶体模型,具体如下: Pfeiffer 认为胶束中心为极性最强的沥青质,其内部或表面吸附有可溶质,可溶质中相对分子质量越大、芳香性越强的分子质点越靠近胶束中心,周围又吸附一些轻质组分,逐渐且几乎连续地过渡到胶束间相,沥青中亲液的胶质包围着憎液的沥青质形成胶团,其中胶质的极性部分朝向沥青质核,非极性部分朝向外围^[25].

表 4 四组分分析结果

Tab. 4 Analysis results of four-components

样品种类	各组分含量/%			
	饱和分	芳香分	胶质	沥青质
生物质油 A	66.35	28.96	2.30	2.39
生物质油 B	32.08	21.51	30.83	15.58
生物质油 C	36.23	23.80	26.74	13.23
70 # 京博	10.56	29.71	34.97	24.76
70 # 京博+3.5%生物质油 A	14.22	31.55	38.71	15.52
70 # 京博+3.5%生物质油 B	14.83	26.61	31.17	27.39
70 # 京博+3.5%生物质油 C	10.23	30.11	35.51	24.15
70 # 伦特	11.23	28.12	35.32	25.33
70 # 伦特+3.5%生物质油 A	15.08	30.27	39.96	15.69
70 # 伦特+3.5%生物质油 B	15.62	23.91	32.41	28.06
70 # 伦特+3.5%生物质油 C	12.44	28.73	35.88	22.95
90 # 伦特	14.11	24.47	43.56	17.86
90 # 伦特+3.5%生物质油 A	17.86	26.42	46.31	9.41
90 # 伦特+3.5%生物质油 B	14.39	25.97	39.66	19.98
90 # 伦特+3.5%生物质油 C	14.03	25.95	44.74	15.28

根据表 4 四组分分析结果,生物质油 A 作用机理: 生物质油 A 中含有较多的饱和分,饱和分的特点是相对分子质量小、极性低,生物质油 A 与石油沥青混合后,低极性的饱和分使得沥青胶团体系周围出现了低极性区域,根据相似相溶原理,沥青外围的非极性部分与低极性饱和分相溶,使得沥青胶团体系引力场变小,沥青胶团的分散度增大,沥青胶团分散,从而导致沥青流动性增强,黏度降低^[24]. 同时这也使得 3 种石油沥青组分之间重新分配,宏观表现为物理性能指标改变. 生物质油 B、C 的掺入对 70 # 京博、70 # 伦特、90 # 伦特石油沥青的各组分含量影响较小,对黏度的影响也较小,原因可能是材料来源的不同,使得生物质油 B、C 中的小相对分子质量、低极性饱和分含量较少,对沥青胶团体系的分散度影响较小,导致降黏效果较差.

3 结 论

(1) 3 种生物质油中,4 % 掺量的生物质油 A 能够使 70 # 京博、70 # 伦特、90 # 伦特石油沥青的 135 ℃ 黏度降低 30 % 以上(分别为 36.08 %、37.10 %、33.56 %),降黏效果最佳; 生物质油 B、C 降黏幅度达不到温拌剂要求的 30 %,效果较差.

随着生物质油 A 掺量的增加,3 种石油沥青针入度、延度均增大,软化点均降低,最佳掺量为沥青用量的 2%~5%。

(2)在最佳掺量范围内,随着生物质油 A 掺量的增加,相位角 δ 增大,复合剪切模量 G^* 和车辙因子 $G^*/\sin \delta$ 减小,高温性能降低;3 种石油沥青蠕变劲度 S 减小,蠕变速率 m 增大,低温抗裂性能指标 m/S 增大,低温抗裂性能提高。

(3)掺加生物质油 A、B、C 后的 70 # 京博、70 # 伦特、90 # 伦特石油沥青光谱图均未出现新的特征峰,说明其共混物均未出现新的官能团,因此 3 种生物质油与石油沥青混合过程为物理变化。

(4)生物质油 A 具有较高含量的饱和分,使得沥青胶团体系周围出现了非极性区域,削弱了沥青胶团体系的引力场,增加了沥青胶团的分散度,使得沥青胶团分散,从而导致沥青流动性增强,黏度降低;而生物质油 B、C 因材料来源的差异,成分组成不同,饱和分含量较低,降黏效果较差。

(5)采用低廉、高效的生物质油作为温拌剂,能够有效地降低沥青高温黏度,进而降低沥青施工温度,从而减少粉尘、污染物的排放,对实际工程建设具有重大的经济、环保意义。

参考文献:

- [1] 袁东东,蒋 玮,肖晶晶,等. 热氧老化作用对高黏改性沥青黏弹特性的影响 [J]. 长安大学学报(自然科学版), 2020, 40(6): 1-11.
YUAN Dongdong, JIANG Wei, XIAO Jingjing, et al. Thermal-oxygen aging effects on viscoelastic properties of high viscosity modified asphalt [J]. *Journal of Chang'an University (Natural Science Edition)*, 2020, 40(6): 1-11. (in Chinese)
- [2] 崔世超,王 岚. 紫外老化对温拌胶粉改性沥青砂浆开裂特性的影响 [J/OL]. 建筑材料学报: 1-15. [2021-02-07]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1764.TU.20210204.1539.052.html>.
CUI Shichao, WANG Lan. Effect of ultraviolet aging on cracking characteristics of warm mix crumb rubber modified asphalt mortar [J/OL]. *Journal of Building Materials*: 1-15. [2021-02-07]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1764.TU.20210204.1539.052.html>. (in Chinese)
- [3] ZIAEE S A, BEHNIA K. Evaluating the effect of electric arc furnace steel slag on dynamic and static mechanical behavior of warm mix asphalt mixtures [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 274: 123092.
- [4] 郭海鹏. 新型温拌剂在水工沥青混凝土中的应用研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2019.
GUO Haipeng. The study of new warm mix material in the application of hydraulic asphalt concrete [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2019. (in Chinese)
- [5] 马 峰,王钰洁,傅 珍,等. 不同温拌剂对沥青路用性能的影响 [J]. 公路, 2021, 66(3): 1-7.
MA Feng, WANG Yujie, FU Zhen, et al. Influence of different warm mix agents on the performance of asphalt [J]. *Highway*, 2021, 66(3): 1-7. (in Chinese)
- [6] 徐加秋,阳恩慧,罗浩原,等. 基于温度应力的温拌沥青胶结料低温力学性能 [J]. 建筑材料学报, 2020, 23(1): 70-76.
XU Jiaqiu, YANG Enhui, LUO Haoyuan, et al. Mechanical properties of warm mix asphalt at low temperature based on thermal stress calculations [J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(1): 70-76. (in Chinese)
- [7] 李 波,王永宁,吕镇峰,等. 温拌沥青混合料及其结合料短期老化后的水敏感性 [J]. 中国公路学报, 2017, 30(10): 39-44, 52.
LI Bo, WANG Yongning, LV Zhenfeng, et al. Moisture susceptibility of warm mix asphalt and binders after short-term aging process [J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2017, 30(10): 39-44, 52. (in Chinese)
- [8] 杨立新. 沥青温拌性能的技术评价研究 [D]. 西安: 长安大学, 2019.
YANG Lixin. Technical evaluation of asphalt mixing performance [D]. Xi'an: Chang'an University, 2019. (in Chinese)
- [9] LI Qiang, SUN Guangxu, LU Yang, et al. Effects of warm-mix asphalt technologies and modifiers on pavement performance of recycled asphalt binders [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 282: 125435.
- [10] 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, 30(S2): 452-455.
WANG Chun, HAO Peiwen, ZHANG Qing, et al. Analysis of environmental and economic benefits of

- warm mix asphalt [J]. **Environmental Engineering**, 2012, **30**(S2): 452-455. (in Chinese)
- [11] 吴 欣. 温拌再生 SBS 改性沥青混合料性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- WU Xin. Study on performance of warm mix recycled SBS modified asphalt mixture [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019. (in Chinese)
- [12] 李渠源, 梁乃兴, 杨卓林, 等. 不同类型温拌剂对沥青混合料性能影响研究 [J]. 武汉理工大学学报 (交通科学与工程版), 2021, **45**(3): 562-567.
- LI Qu yuan, LIANG Naixing, YANG Zhuolin, *et al.* Study on the influence of different types of warm mixture on the performance of asphalt mixture [J]. **Journal of Wuhan University of Technology (Transportation Science and Engineering)**, 2021, **45**(3): 562-567. (in Chinese)
- [13] AMELI A, NASR D, BABAGOLI R, *et al.* Laboratory evaluation of rheological behavior of binder and performance of stone matrix asphalt (SMA) mixtures containing Zycotherm nanotechnology, Aasobit, and Rheofalt warm mixture additives [J]. **Construction and Building Materials**, 2020, **262**: 120757.
- [14] 乔建刚, 李志刚, 程 璨, 等. 温拌剂和阻燃剂对 SBS 改性沥青流变性能的影响 [J]. 石油炼制与化工, 2019, **50**(3): 87-91.
- QIAO Jiangang, LI Zhigang, CHENG Can, *et al.* Effect of warm mixture agent and flame retardant on rheological properties of SBS modified asphalt [J]. **Petroleum Processing and Petrochemicals**, 2019, **50**(3): 87-91. (in Chinese)
- [15] 王志华, 霍铁珍. 温拌沥青路用性能研究 [J]. 黑龙江科学, 2019, **10**(8): 28-29.
- WANG Zhihua, HUO Yizhen. Study on pavement performance of warm mixed asphalt [J]. **Heilongjiang Science**, 2019, **10**(8): 28-29. (in Chinese)
- [16] 蔡石渠. Sasobit 温拌沥青混合料施工技术研究 [J]. 交通世界, 2020(23): 29-31.
- CAI Shiqu. Research on construction technology of Sasobit warm mix asphalt mixture [J]. **TransporWorld**, 2020(23): 29-31. (in Chinese)
- [17] 阳恩慧, 徐加秋, 唐由之, 等. 温拌剂对沥青的断裂和老化性能的影响 [J]. 吉林大学学报(工学版), 2021, **51**(2): 604-610.
- YANG Enhui, XU Jiaqiu, TANG Youzhi, *et al.* Effect of warm mixing agents on fracture and aging properties of asphalt [J]. **Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)**, 2021, **51**(2): 604-610. (in Chinese)
- [18] SUN Zhaojie, YI Junyan, HUANG Yudong, *et al.* Properties of asphalt binder modified by bio-oil derived from waste cooking oil [J]. **Construction and Building Materials**, 2016, **102**: 496-504.
- [19] FINI E, AL-QADI I L, YOU Zhanping, *et al.* Partial replacement of asphalt binder with bio-binder: characterisation and modification [J]. **International Journal of Pavement Engineering**, 2012, **13**(6): 515-522.
- [20] 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 Junfeng, WANG Hainian, YOU Zhanping, *et al.* Properties of road bio-binder and its mixture [J]. **Petroleum Processing and Petrochemicals**, 2017, **48**(10): 46-51. (in Chinese)
- [21] 王东升, 李传强, 袁小亚. 废弃 PE 裂解蜡作为沥青温拌剂的可行性研究 [J]. 新型建筑材料, 2020, **47**(5): 150-154.
- WANG Dongsheng, LI Chuanqiang, YUAN Xiaoya. Feasibility study on waste polyethylene cracking wax as asphalt mixing agent [J]. **New Building Materials**, 2020, **47**(5): 150-154. (in Chinese)
- [22] 曹雪娟, 李小龙, 刘誉贵, 等. 木屑热液化制备生物重油及生物沥青研究 [J]. 应用化工, 2019, **48**(6): 1374-1377, 1381.
- CAO Xuejuan, LI Xiaolong, LIU Yugui, *et al.* Study on preparation of biological heavy oil by thermal liquefaction of sawdust and bio-asphalt [J]. **Applied Chemical Industry**, 2019, **48**(6): 1374-1377, 1381. (in Chinese)
- [23] 李智文. 温拌胶粉改性沥青高低温性能影响因素研究 [J]. 公路, 2020, **65**(10): 297-303.
- LI Zhiwen. Study on influencing factors of high and low temperature performance of warm mix rubber powder modified asphalt [J]. **Highway**, 2020, **65**(10): 297-303. (in Chinese)
- [24] 李宁利, 王 猛, 赵新坡, 等. 废轮胎胶粉-废塑料复合改性沥青改性机理 [J]. 塑料, 2020, **49**(3): 17-20.
- LI Ningli, WANG Meng, ZHAO Xinpo, *et al.* Modification mechanism of waste tire rubber powder

- and waste plastic compound modified asphalt [J].
Plastics, 2020, **49**(3): 17-20. (in Chinese)
- [25] 张 冉. 温拌-再生沥青胶结料再生机理研究 [D].
大连: 大连理工大学, 2020.
- ZHANG Ran. Mechanism study on warm mix recycled - hot mix recycled asphalt binders [D].
Dalian: Dalian University of Technology, 2020. (in Chinese)

Effect evaluation of warm mixing of biomass oil and petroleum asphalt and analysis of warm mixing mechanism

LI Ningli^{1,2}, WANG Siyu¹, LI Peilong^{*2}

(1. School of Civil and Transportation Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;
2. Key Laboratory of Highway Structure and Materials, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: To save energy, protect environment and improve the level of warm mixing technology, the low-cost, green and environmentally friendly biomass oil is used as the warm mixing agent to warm 70 # Jingbo, 70 # Lunte, 90 # Lunte petroleum asphalt. The biomass oil with the best warm mixing effect and optimal blending range is determined through rotational viscosity experiment, and indicators as penetration, softening point, ductility at 10 °C, etc.. Through dynamic shear rheological experiment and bending beam rheological experiment, the high and low temperature rheological properties of the best biomass oil warm-mixed petroleum asphalt are evaluated. Through infrared spectroscopy experiments, the mechanism of action of three biomass oils on petroleum asphalt is studied. Through four-component analysis method, the reason for the difference in viscosity reduction effect of biomass oil A, B and C is researched. The results of the viscosity experiment show that among the three kinds of biomass oils, 4% of biomass oil A can reduce the 135 °C viscosity of 70 # Jingbo, 70 # Lunte and 90 # Lunte petroleum asphalt by more than 30%, the viscosity reduction effect is the best, but the viscosity reduction range of biomass oils B and C does not reach 30% of the requirement of the warm mixing agent, the effect is poor. The experimental results of the three indicators show that the best content range of biomass oil A for the three petroleum asphalts is 2%-5%. The rheological performance test results show that biomass oil A improves the low-temperature crack-resistance of the three petroleum asphalts and reduces the high-temperature rutting resistance. Infrared spectroscopy results show that there are no new characteristic peaks in the spectrum of 70 # Jingbo, 70 # Lunte and 90 # Lunte petroleum asphalt mixed with biomass oils A, B and C. Therefore, the three kinds of biomass oils and petroleum asphalt mixing process is a physical change. The four-component analysis results show that biomass oil A has a higher content of saturation, which weakens the gravitational field of the asphalt micelle system, increases the dispersion of the asphalt micelles, and reduces the viscosity of the asphalt. However, the contents of biomass oils B and C saturated components are low, the ability to disperse micelles is poor, and the viscosity reduction effect is poor.

Key words: biomass oil; petroleum asphalt; warm mixing effect; optimal content; rheological properties; mechanism of action