

废食用油与活化胶粉复合改性老化沥青性能研究

龚毅

(湖南大学设计研究院有限公司, 湖南 长沙 410006)

摘要: 为改善老化沥青的路用性能,采用废食用油(Waste Cooking Oil, WCO)和微波活化胶粉(Microwave-Activated Crumb Rubber, ACR)对其进行复合改性,试验分析了不同改性剂掺量下改性沥青的基本性能、流变性能、分散性及储存稳定性。结果表明,WCO降低了沥青的黏度并改善其流动性,ACR在WCO作用下发生溶胀并产生交联结构,从而提高沥青的弹性恢复能力、高温性能且在低温环境下获得较好的变形能力,荧光显微镜分析显示,低掺量ACR分散性和储存稳定性良好。当掺量为9%WCO+19%ACR时,综合性能最优。

关键词: 废食用油;活化胶粉;改性沥青;路用性能

中图分类号: U414

文献标志码: B

文章编号: 1009-7716(2025)05-0280-05

Study on Performances of Aged Asphalt Modified by Composite of Waste Cooking Oil and Activated Crumb Rubber

GONG Yi

(Hunan University Design and Research Institute Co., Ltd., Changsha 410006, China)

Abstract: In order to improve the pavement performance of aged asphalt, the waste cooking oil (WCO) and microwave activated crumb rubber (ACR) are used to carry out its composite modification to test and analyze the basic properties, rheological properties, dispersibility and storage stability of the modified asphalt with the different modifier dosages. The results show that WCO reduces the viscosity and improve the fluidity of the asphalt, and ACR swells and forms a cross-linked structure under the action of WCO, which improves the elastic recovery ability and the high-temperature performance of the asphalt, and achieves the good the deformation ability at low temperatures. The Fluorescence microscopy analyses show that the dispersion and storage stability of low-doped ACR are good. When the dosage is 9% WCO + 19% ACR, the comprehensive performance is optimal.

Keywords: waste cooking oil; activated crumb rubber; modified asphalt; pavement performance

0 引言

随着高速路面维护保养里程的日益增长,将会产生大量的废旧沥青混合料,如果不加以利用,会造成严重的浪费和污染^[1]。另一方面,大量废旧汽车轮胎和地沟油也没有得到妥善处理,同样也造成了资源浪费和环境污染。

有研究者^[2-4]发现废旧胶粉加入沥青中虽然可以很好的提升沥青的高温性能和耐老化性能以及抗疲劳能力,却也容易发生离析。李纯等^[5]对常规胶粉进行脱硫处理,并从微观角度研究了其高温性能、储存稳定性,发现脱硫后的胶粉在沥青中储存稳定性提高,高温性能有所降低。孙佩佩等^[6]尝试采用抽

出油对胶粉进行活化处理,并研究其改性沥青的老化机理和老化性能,结果发现抽出油活化胶粉对沥青的高温性能有显著提升。胡春华等^[7]在前人的基础上利用生物油复合活化胶粉对老化沥青进行综合改性,结果表明生物油可以对老化沥青进行再生,并且还可以作为增溶剂为胶粉的溶胀提供条件,进而对老化沥青的综合性能进行改善。

本研究在前人的研究基础上利用WCO和ACR对老化沥青进行复合改性,通过基本性能试验,高低温流变试验、荧光显微镜试验对不同掺量的复合改性老化沥青的针入度、软化点、弹性恢复、高温性能、分散性和储存稳定性进行了详细研究,从而确定其最佳掺量。

1 试验材料与方案

1.1 原材料

老化沥青是由镇海70#基质沥青在163℃的旋转

收稿日期: 2024-05-09

作者简介: 龚毅(1992—), 男, 本科, 工程师, 从事道路设计工作。

薄膜烘箱中先进行短期老化,老化时间为 85 min,然后再将短期老化沥青放入压力老化器中进行长期老化,老化温度为 105 ℃,压力 2.1 MPa,老化时间为 20 h,基质沥青与老化沥青相关性质如表 1 所列,老化后沥青试样及废食用油(Waste Cooking Oil,WCO)和废橡胶粉(Crumb Rubber,CR)如图 1 所示。

表 1 基质沥青与老化沥青基本性能

沥青种类	针入度/ (0.1 mm)	软化点/℃	延度(10 ℃)/ cm
基质沥青	67	46	>100
老化沥青	21	61	13

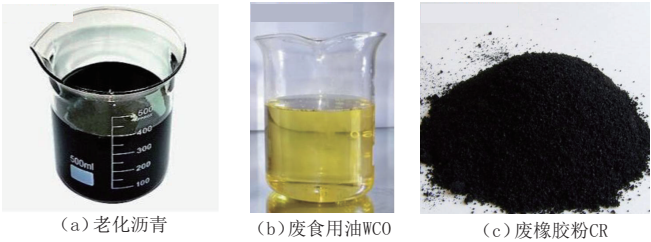


图 1 老化沥青、WCO、CR 实物图

WCO 由湖南某环保科技公司提供。工厂对集中回收的废食用油经过杂质过滤、热水脱胶、碱液脱酸、活性剂脱色脱臭等一些列工艺制得可利用的 WCO 产品,其基本物化性质如表 2 所列。

表 2 WCO 基本物化性质

试验项目	试验结果
酸值	0.8
闪点	231
密度	0.93

CR 为浙江某建材公司所生产的 40 目公路专用废胶粉,该胶粉主要由废旧汽车轮胎制得,其相关技术指标如表 3 所列。本研究采用微波法对胶粉进行脱硫活化处理,根据已有研究选择活化功率和活化时间分别为 800 W 和 90 s,该方法可有效改变胶粉分子的分子结构,增加了胶粉表面的活性,提高橡胶与沥青之间的相容性。

表 3 CR 基本物化性质

测试项目	密度/ (g·cm ⁻³)	灰分/ %	油分/ %	橡胶烃/ %	炭黑/ %	矿物 填料/%
试验结果	1.2	10.3	7.45	63.4	20.21	10.5

1.2 改性老化沥青制备

根据预实验结果发现,在老化沥青中先添加活化胶粉会使得复合体系更加黏稠,剪切效率低下且胶粉与沥青的分散性较差,而先添加 WCO 则可以增加沥青油分和轻组分,从而增加复合体系的流动性,这使得活化胶粉在剪切过程中更加容易均匀分散在沥青中,具体制备流程如图 2 所示。

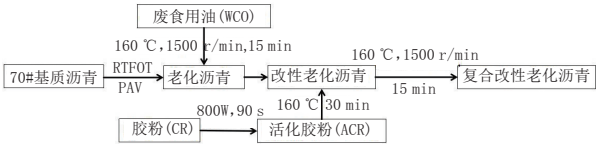


图 2 WCO+ACR 复合改性老化沥青制备流程图

1.3 确定改性剂掺量

根据参考文献和单因素试验表明,当 WCO 掺量达到老化沥青质量分数的 8% 左右时,老化沥青的三大指标能够恢复至基质沥青水平,这表明当 WCO 掺量大于 8% 时能够起到很好的改性作用。此外考虑到 ACR 的加入需要吸收更多的油分和轻质组分发育溶胀,所以本研究选择 WCO 的掺量为老化沥青质量的 8%、9%、10% 三种掺量。根据单掺 ACR 改性沥青表明,过多的 ACR 会降低复合体系的分散性,导致整体黏性增加使得再生体系施工和易性变差,本研究在参考已有文献的基础上确定了 17%、19%、21% 三种掺量与 ACR 对老化沥青进行复合改性。本研究共设计了 9 组 WCO 复配 ACR 复合改性沥青组合,通过改变两种材料的不同配比测试其对老化沥青的再生效果,从而确定改性剂的最佳掺量。

1.4 试验方案

首先采用针入度、软化点和弹性恢复试验研究 WCO+ACR 对老化沥青的基本性能改善效果;然后利用动态剪切流变仪对不同改性剂组合下的改性沥青进行温度扫描(46~76 ℃)温度梯度为 6 ℃,以复数剪切模量(Complex Shear Modulus, G*)、相位角(δ)评价改性剂对老化沥青高温性能的提升效果;接着采用 Bending Beam Rheometer Test (BBR) 试验对不同组合的复合改性老化沥青进行低温性能测试,以-12 ℃和-18 ℃下的蠕变速率 m 和劲度模量 S 为评价指标,定量评价改性剂对老化沥青低温性能的修复能力,最后利用荧光显微镜评价废胶粉和食用油在改性沥青中的分散性和储存稳定性。

2 结果与分析

2.1 基本性能指标分析

对 9 组不同 WCO+ACR 掺量的改性沥青进行针入度、软化点、弹性恢复试验,结果如图 2 和图 3 所示。

由图 3(a)可知,当 WCO 掺量一定时,针入度随着 ACR 掺量的增加针入度逐渐减小,在 WCO 掺量为 10%,ACR 由 19% 增加到 21% 时针入度下降幅度最大,达到 25.4%。当 ACR 掺量一定时,针入度随着

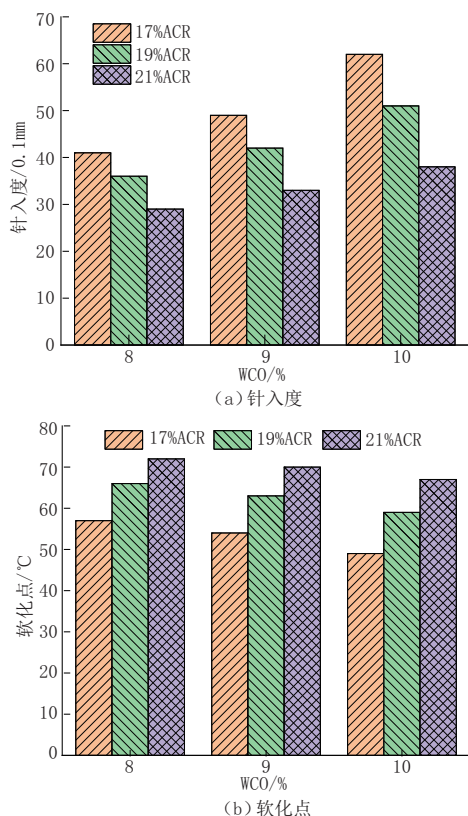


图3 针入度、软化点试验结果

WCO 掺量的增加而逐渐增大,当 WCO 掺量大于 9% 时,针入度分别达到了 62、51、38,但依然满足橡胶沥青技术标准(25~70),这表明 ACR 与 WCO 复合后可以在老化沥青中发育溶胀,胶粉颗粒彼此交联形成结构,从而提高了沥青黏度;然而,当 WCO 掺量过多时,老化沥青和胶粉无法完全消化过量的油分,游离的油分导致整个复合体系黏度下降,从而表现为针入度逐渐增大。由图 3(b)可以看出,当 ACR 掺量固定时,随着 WCO 掺量的增加,软化点逐渐降低,这同样表明 WCO 的加入能为老化沥青提供较多的轻质组分,有效降低了老化沥青的黏度,使其具有更好的流动性;此外随着 ACR 的加入,其软化点可以看到明显增大,这也表明胶粉发育溶胀后能够显著提升沥青的黏度。综上表明 WCO 在再生老化沥青的同时能够与 ACR 协同作用在沥青中进一步发育溶胀,形成交联网状结构,从而提高沥青的高温性能。

弹性恢复能力是评价沥青在外部荷载作用下其形状恢复到初始状态的一个重要指标。当沥青具有良好的弹性恢复能力时,能够减少因变形累积而导致的残余变形,减小损坏增加使用寿命。由图 4 可知,当 WCO 掺量为 8% 时,弹性恢复率随着 ACR 掺量的增加而逐渐减小,而当 WCO 掺量增加到 9% 和 10% 时,弹性恢复率随着 ACR 掺量的增加呈现先增

加后减小的趋势,其中当 9%WCO+19%ACR 时,弹性恢复值高达 89%,这与 SBS 改性沥青效果相当。以上表明 WCO 复配 ACR 可显著提高老化沥青的变形恢复能力,值得注意的是,并不是 WCO 和 ACR 掺量越多其改性效果就越好,产生这一现象的原因可能是,在 WCO 掺量较低时,少部分轻质组分与老化沥青融合,恢复了老化沥青弹性性能,另一部分能够与少量的 ACR 产生反应进一步发育溶胀,促使胶体颗粒彼此之间相互交联,能够在老化沥青中形成弹性连续网状结构,进一步提升其弹性恢复能力;当 ACR 掺量较多时只有部分胶粉能在油分中发育溶胀,产生连续结构,而未反应的胶粉会在沥青中团结分散,导致其整体弹性恢复能力降低。

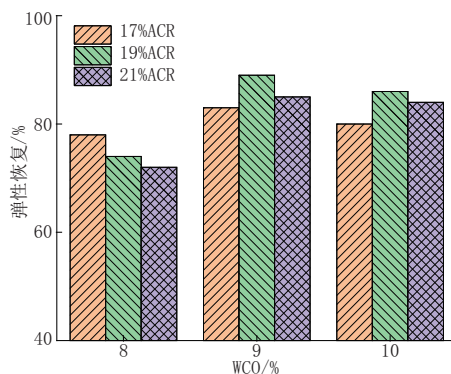


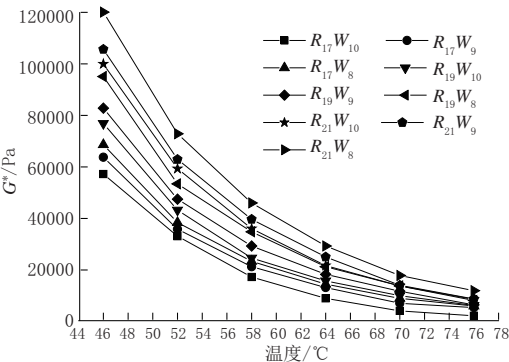
图4 弹性恢复试验结果

2.2 高温流变性能分析

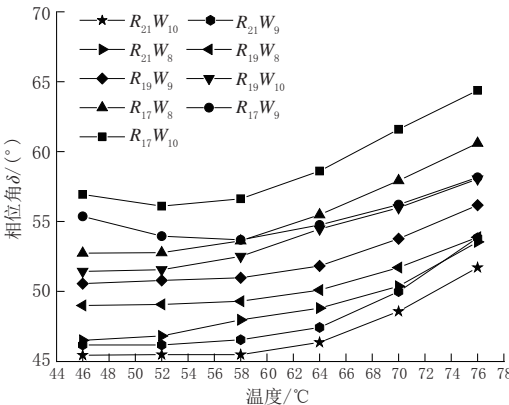
对不同改性剂掺量下的改性老化沥青进行动态剪切流动试验, G^* 及 δ 随温度变化趋势如图 5 所示。

由图 5 可明显看出,不同改性剂掺量下的改性老化沥青 G^* 均随着温度的上升而呈现下降趋势,且温度越高下降速率越快,当温度达到 76 °C 时各改性沥青 G^* 值逐渐趋近; δ 则随着温度的升高而逐渐增大,这是因为复合改性沥青主要表现为感温性能,随着温度升高流动性增大,其抗变形能逐渐变弱。

在整个温度区间上 G^* 值随着 ACR 掺量增加而逐渐变大,随着 WCO 掺量增加而逐渐减小;且胶粉掺量越大时 G^* 随温度变化率越大,当改性剂掺量为 R21W8 时模量取得最大值。这是因为经微波活化后胶粉与油分中的轻组分发生化学反应,在沥青中形成空间网络胶体结构,从而使得改性沥青具有更好抗变形能力,另一方面废胶粉沥青中起到填充和增强作用,使得沥青中的空隙被填充,从而提高了沥青的密实度和强度;而 WCO 可以作为老化沥青的再生剂使得复合体系更加柔软,从而降低了其模量,此外还有一部分作为 ACR 的增溶剂使得胶粉得以充分溶



(a) G' 随温度变化曲线



(b) δ 随温度变化曲线

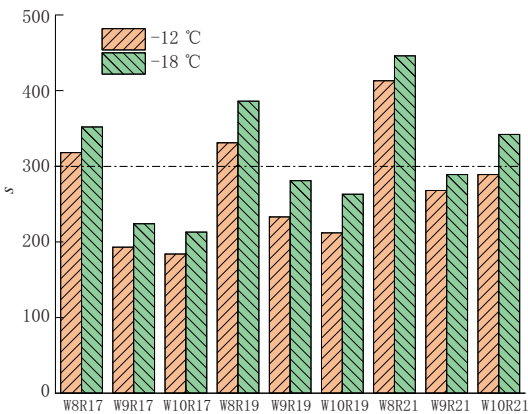
图 5 高温流变试验结果

胀发育,从而使得改性沥青复合体系的黏性增加。
由图 5(b)可知 δ 的变化趋势与 G' 值变化趋势相反,在同一温度下随 WCO 的掺量增加而逐渐增加,随 ACR 掺量增加而逐渐减小。这是因为 WCO 富含轻质油组分和大量不饱和脂肪酸,能够溶解和分散过多的沥青质,从而调节老化沥青的流变性能,达到降低沥青硬度、提高老化沥青施工和易性的效果,ACR 的加入会使得复合体系更加具有弹性,从而减小其相位角变化。

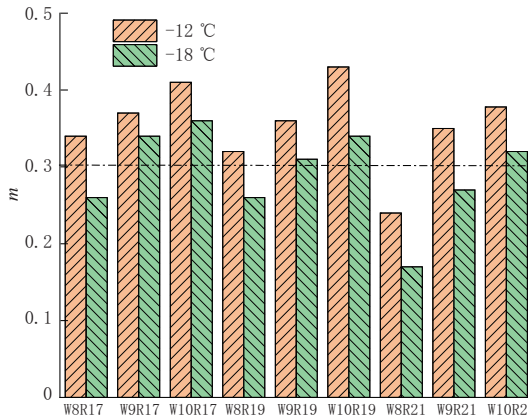
2.3 低温蠕变性能分析

为进一步研究 WCO 和 ACR 掺量对老化沥青的低温性能的改善效果,将 9 种不同掺量配比在 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行低温弯曲梁试验,试验结果如图 6 所示。

由图 6(a)可以看出劲度模量 S 在 ACR 掺量一定时,随着 WCO 掺量的增加呈现逐渐减小的趋势,当 WCO 掺量一定时, S 随着 ACR 掺量的增加而逐渐增大,这主要是因为油分掺量较少时既要稀释老化沥青中的沥青质,又要作为增溶剂促使胶粉进一步发育溶胀,会导致复合改性体系的低温柔韧性并没有得到很好改善,在低温环境下表现出较大模量,随着油分的逐渐增多可以为老化沥青和胶粉提供足够的轻质组分,促使整个复合体系模量下降。根据美国



(a) S 与温度变化关系



(b) m 与温度变化关系

图 6 低温蠕变试验结果

Strategic Highway Research Program 计划中沥青性能分级体系 (Performance Graded, PG 分级),沥青胶结料 S 应在年平均最低温度的条件下满足 $S\leq 300\text{ MPa}$,综合气候特征选择 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作为 S 的温度条件,当 WCO 掺量大于 8% ACR 掺量小于 21% 时复合改性沥青的 S 满足规定。

由图 6(b)可以看到 m 在 ACR 掺量一定时随着 WCO 掺量的增加呈现逐渐增大的趋势,当 WCO 掺量一定时 S 随着 ACR 掺量的增加而逐渐减小,这与 S 趋势相反,并且当掺量为 W10R19 时取得最大值,这也说明适量的油分和胶粉可以很好的改善老化沥青的低温性能,从图分析不难得出对复合体系低温性能其主要作用的是 WCO 其次是 ACR,这是因为油分既稀释了沥青质使其在低温环境下具有良好的变形能力,又促使了胶粉在沥青中溶胀发育形成了胶体网状结构,进一步增加了其低温变形能力。

2.4 FM 分析

大量研究表明胶粉改性沥青难以保证其分散性和储存稳定性,为验证 WCO+ACR 复合改性老化沥青的分散性和储存稳定性,采用荧光显微镜在 $50\text{ }\mu\text{m}$ 条件下观察 W8R17、W9R19、W10R21 三组改性老

化沥青中胶粉的分布情况以及在 30 ℃ 环境下储存 15 d 的胶粉分布情况。

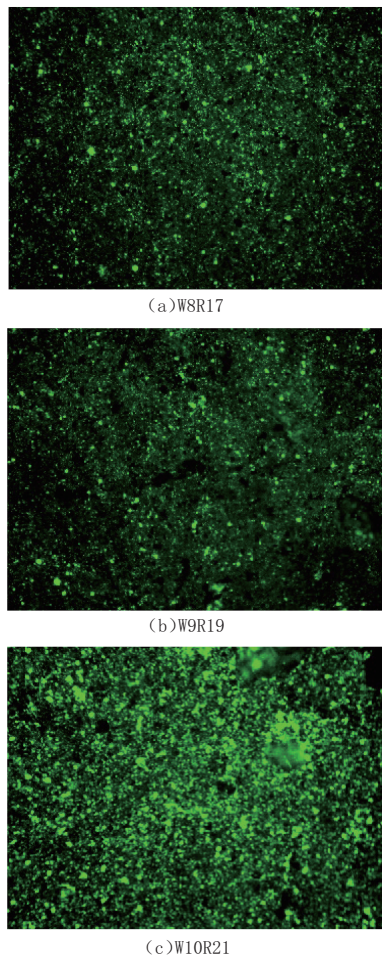


图7 不同改性剂掺量下改性沥青荧光显微图

由图7可以看到随着WCO和ACR掺量的增多,荧光点逐渐密集,当掺量为W8R17时胶粉均匀分散在沥青当中,胶粉颗粒与沥青之间界面清晰;当WCO掺量达到9%时可以发现胶粉进一步发育溶胀,产生明显的聚合物网状结构,橡胶网状结构与沥青混合形成连续橡胶-沥青相;当掺量达到W10R21时可以看到荧光点连续成片,占据较多面积,这是因为胶粉掺量和油分掺量过多,胶粉颗粒发育膨胀后相互交联成片和发生团聚,导致其分散性变差。

由图8可以明显看到当掺量为W8R17和W9R19时,复合改性沥青在荧光显微镜下依然呈现良好的均匀性,荧光点均匀分布在沥青相中,这说明当ACR掺量不大于19%时在WCO的作用下能够在沥青中长时间存储并具有较好的分散性;当掺量为W10R21时可以看到荧光点发生明显团聚现象,且胶粉与沥青相发生明显分离现象,这说明高掺量的ACR即便在WCO的作用下也难以保持长时间的均匀分布。

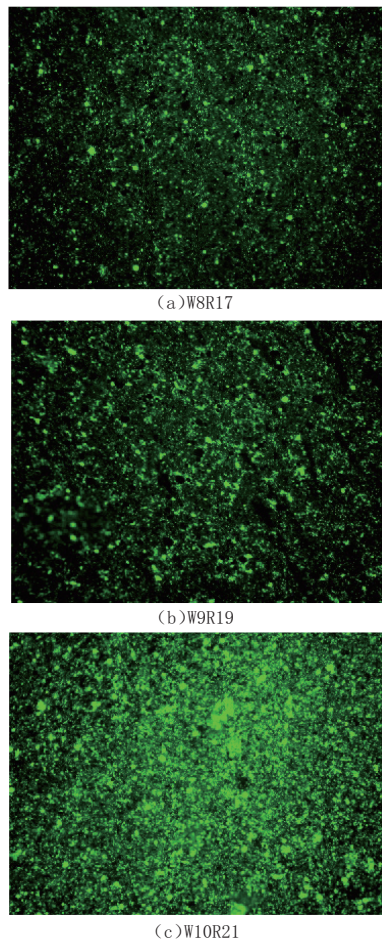


图8 15 d后不同改性剂掺量下改性沥青荧光显微图

3 结 语

通过利用WCO+ACR对老化沥青进行复合改性,制备了9中不同的改性老化沥青,并对其进行了基本性能试验、高低温流变试验、荧光显微镜试验,并对试验结果进行了详细分析得到了如下结论。

(1)WCO的加入降低了沥青的黏度并改善其流动性,从而使得复合体系针入度随WCO掺量而减小,软化点则在胶粉颗粒的溶胀和交联作用下逐渐增大,从而提高沥青高温性能,弹性恢复试验表明,WCO与ACR复配使用可以显著提高老化沥青的弹性恢复能力,延长使用寿命。

(2)WCO能为老化沥青和ACR提供轻质组分,软化分散沥青质和发育溶胀胶粉从而使得 δ 逐渐变大而 G^* 变小,这也使得其 m 值逐渐增大,ACR则提高了沥青的强度和密度,使得改性沥青在高温下更不易变形,其胶体网状结构使得沥青在低温具有良好的变形能力。

(3)当改性剂掺量为9%WCO+19%ACR时在沥青中具有较好的高温性能、低温韧性以及分散性和储