



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110746141 B

(45) 授权公告日 2021.09.28

(21) 申请号 201911124541.4

G01N 33/42 (2006.01)

(22) 申请日 2019.11.18

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 109735072 A, 2019.05.10

申请公布号 CN 110746141 A

CN 107614617 A, 2018.01.19

(43) 申请公布日 2020.02.04

KR 101804867 B1, 2018.01.10

(73) 专利权人 山东建筑大学

汪海年.“路用生物沥青研究进展”.《武汉理工大学学报》.2014,第55-60页.

地址 250101 山东省济南市临港开发区凤鸣路

Seyed Amid.“Usage of two biomass ashes as filler in hot mix asphalt”.

(72) 发明人 任瑞波 赵品晖 孟伟坤 徐强

《Construction and Building Materials》

耿立涛 王立志 周浩 李志刚

.2018,第547-556页.

(74) 专利代理机构 北京中济纬天专利代理有限公司 11429

审查员 曾媛媛

代理人 张晓

(51) Int. Cl.

C04B 26/26 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种生物质基改性沥青混合料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提出了一种生物质基改性沥青混合料及其制备方法。生物质基高模量改性沥青混合料按照质量百分比计,包括如下组分:集料75%~90%;基质沥青1.5%~96%;生物质基沥青改性剂0.02%~90.5%;分子润滑剂1%~4%;反应助剂0.03%~0.1%;矿粉1.5%~6%。本发明提供的生物质基改性沥青混合料,生物质经热裂解等工艺得到的产品与石油沥青非常接近,两者在化学组成上具有良好的相容性和稳定性,可保证其在沥青中达到良好的分散效果,充分发挥改性组分的作用并实现抗疲劳的功能。

1. 一种生物质基改性沥青混合料,其特征在于,按照质量百分比计,包括如下组分:

集料75%~90%;

基质沥青1.5%~4.95%;

生物质基沥青改性剂0.02%~0.3%;

分子润滑剂1%~4%;

反应助剂0.03%~0.1%;

矿粉1.5%~6%;

其中,所述生物质基沥青改性剂包括生物质基基体材料、聚酯改性剂、偶联剂、引发剂、界面增强剂和纳米无机填料;

所述生物质基基体材料为加氢生物油通过热聚合反应得到,所述加氢生物油为玉米秸秆热解生物油残渣经加氢脱氧反应得到;

所述聚酯改性剂为含刚性链段PET共聚酯;

所述界面增强剂为碳纳米管界面增强剂,和/或,纳米石墨烯界面增强剂。

2. 根据权利要求1所述的沥青混合料,其特征在于,所述分子润滑剂由长链烷烃、环烷烃和芳香烃组成。

3. 根据权利要求1所述的沥青混合料,其特征在于,所述反应助剂由交联剂、促进剂和活化剂组成。

4. 根据权利要求1所述的沥青混合料,其特征在于,所述集料为石灰岩和/或玄武岩,所述矿粉为石灰岩磨细粉料。

5. 根据权利要求1所述的沥青混合料,其特征在于,所述基质沥青为70#或90#重交通道路沥青。

6. 一种如权利要求1所述的生物质基改性沥青混合料的制备方法,其特征在于,包括步骤:

a. 将基质沥青加热到160℃-180℃,然后在低速剪切下加入分子润滑剂,剪切10min后加入生物质基沥青改性剂,将剪切机转速提升,剪切30min~60min,最后将转速降至低速加入反应助剂,继续反应60min~90min,得到生物质基改性沥青;

b. 将集料提前预热,预热温度为150℃~180℃;

c. 将b中预热的集料在140℃~170℃温度范围内在拌和锅内干拌80s~120s;

d. 向集料中加入加热后的生物质基改性沥青,湿拌80s~120s,得到混合物1;

e. 向混合物1中加入矿粉继续搅拌80~120s制成生物质基高模量沥青混合料。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述低速的速度为2000r/min~3000r/min。

8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述转速提升为将转速提升至4000r/min~6000r/min。

9. 一种生物质基改性沥青混合料,其特征在于,采用如权利要求6至8任一项所述的生物质基改性沥青混合料的制备方法制备而成。

一种生物质基改性沥青混合料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及道路工程材料领域,特别涉及一种生物质基改性沥青混合料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着我国国民经济的发展,交通量增长迅速,我国公路里程数已经达到世界第一。由于沥青路面具有良好的行车舒适性、建设速度快、维修方便等特点,因此,在路面结构中的应用越来越广泛。与此同时,公路交通重载及超载现象也日益普遍,加之多地极端持续高温气候出现频率增加,沥青路面的车辙病害也愈加严重,并已成为几大病害之首,直接影响行车舒适性和安全性。据不完全统计,在高等级公路维修原因中,车辙病害发生比率高达80%以上。为了解决沥青路面的车辙问题,国内外许多学者已提出各种各样的解决方法。其中,高模量沥青混合料是解决我国沥青路面重载交通及长大陡坡路面车辙等问题的重要工程材料。

[0003] 目前主要有三种方法制备高模量沥青混合料:(1)采用硬质沥青(低标号沥青)结合料(如30号沥青);(2)天然沥青,如岩沥青或湖沥青;(3)采用高模量添加剂(如法国PR,德国Duroflrx)或特殊改性沥青(如高模量改性沥青)。由于第(3)种方式工艺简单,不存在高模量改性沥青易离析、高温加热温度过高引发施工和易性不良的问题而受到广泛关注。

[0004] 但是,目前添加剂型高模量沥青混合料技术存在的主要问题是添加剂种类繁多、良莠不齐、价格昂贵,且多数添加剂均会对沥青混合料低温性能及疲劳性能造成损伤,而提高高模量沥青混合料自身的疲劳特性是确保高模量沥青路面使用寿命的必要条件。

发明内容

[0005] 本发明的第一个目的是提供一种生物质基改性沥青混合料,克服了现有高模量沥青混合料的缺点和不足,具有优异的高温抗车辙性能、良好的低温性能、水稳定性和耐久性,能够根据路面状况和实际施工要求,调整配方生产个性产品,成本低。本发明的第二个目的是提供一种生物质基改性沥青混合料的制备方法,具有同样效果。本发明的第三个目的是提供一种生物质基改性沥青混合料的检验方法,便于施工人员对高模量改性沥青混合料的快速检验。

[0006] 根据本发明实施例的第一方面,提供了一种生物质基改性沥青混合料,按照质量百分比计,包括如下组分:集料75%~90%;基质沥青1.5%~96%;生物质基沥青改性剂0.02%~90.5%;分子润滑剂1%~4%;反应助剂0.03%~0.1%;矿粉1.5%~6%。

[0007] 在本实施例中,改性沥青混合料作为主要成分,生物质基沥青改性剂与基质沥青将具有良好的相容性,保证了其在沥青中达到良好的分散效果,充分发挥改性组分的作用并实现抗疲劳的功能。可选地,生物质基沥青改性剂包括生物质基基体材料、聚酯改性剂、助剂、界面增强剂和纳米无机填料。

[0008] 可选地,生物质基沥青改性剂包括如下组分:生物质基基体材料60wt%~80wt%,

聚酯改性剂10wt%~20wt%，偶联剂+引发剂(助剂) 0.5wt%~2wt%，界面增强剂10wt%~15wt%，纳米无机填料2wt%~10wt%等。

[0009] 可选地，生物质基沥青改性剂主要成分为生物质基基体材料，生物质基基体材料作为一种绿色环保的可再生能源，具有成本低、可再生、储量巨大、分布广的特点。生物质经热裂解等工艺得到的生物油经过加氢脱氧和热缩和处理后与石油沥青非常接近，两者在化学组成上具有良好的相容性和稳定性，可保证其在沥青中达到良好的分散效果，充分发挥改性组分的作用。聚酯改性剂发挥骨架的作用，与基质沥青混合后，能够实现沥青在高温下的刚度要求，提高沥青的模量。纳米粒子添加剂填充于聚酯改性剂之间，进一步提高沥青改性剂的模量，进而提高最终沥青产品的模量，此外，纳米粒子添加剂还能改善沥青的耐高温性能。界面增强剂能够与生物质基基体材料、聚酯改性剂之间具有协同效应，提高沥青模量，同时能够增强生物基材、聚酯改性剂与沥青之间的界面膜强度，从而使得高模量沥青体系更加稳定。

[0010] 在一些实施例中，生物质基基体材料为加氢生物油通过热聚合反应得到。加氢生物油经过热聚合反应后，再进行离心，收集沉淀物进行干燥处理得到生物质基基体材料。加氢生物油为玉米秸秆热解生物油残渣经加氢脱氧反应得到。生物质基基体材料的原料为玉米秸秆，为一种绿色环保的可再生能源，成本低、储量巨大、分布广泛。将玉米秸秆热解生物油经加氢聚合改性，一方面能够去除生物油中含有大量的氧元素，另一方面，将小分子生物油聚合成大分子，通过控制加氢和聚合反应条件，能够精确控制改性生物油的分子尺寸在2nm-5nm左右，这与沥青分子尺寸在量级上非常相近，使得生物油能够具有更好的亲油性，与沥青分子之间具有更好的相容性和配伍性。

[0011] 可选地，生物油残渣加氢脱氧反应的反应温度为370℃~390℃，反应压力为4.6~5.2Mpa。在该范围的反应温度和反应压力下，能够使生物油残渣充分脱氧加氢。可选地，生物油残渣加氢脱氧反应的反应温度为380℃，反应压力为5.0Mpa。在该反应温度和反应压力下，生物油残渣脱氧加氢的效果较佳。

[0012] 在一些实施例中，聚酯改性剂为含刚性链段PET共聚酯。聚酯改性剂为含刚性链段PET共聚酯，这种共聚酯的刚性段能够有效提高沥青的模量，另一方面，共聚酯中的柔性段能够与沥青分子之间相互缠绕，使得聚酯改性剂能够在沥青中有效分散，且能够使得沥青同时具备粘弹性，从而使得高模量沥青同时具有很好的耐久性。

[0013] 在一些实施例中，界面增强剂为碳纳米管界面增强剂，和/或，纳米石墨烯界面增强剂。在一些实施例中，碳纳米管界面增强剂、纳米石墨烯界面增强剂平均粒径为0.5nm~5nm，平均厚度为0.35nm~2nm。通过精确选择界面增强剂的尺寸，使得其与沥青、生物基材在分子尺寸具有相似性，从而保障了其在沥青中良好的分散性，另外，其与生物基材、共聚酯之间具有协同效应，提高沥青模量，同时能够增强生物基材、共聚酯与沥青之间的界面膜强度，从而使得高模量沥青体系更加稳定。另一方面，碳纳米管、纳米石墨烯具有非常好的疏水性，从而使得高模量沥青混合料具有良好的抗水损害能力。

[0014] 在一些实施例中，纳米无机填料为纳米氧化锌、纳米碳酸钙、纳米氧化硅中的一种或多种。主要作用是在挤出造粒过程中能够使得颗粒间有一定阻隔，而不发生再次胶结成一体。采用纳米尺寸的填料，主要保证其在改性剂之间的分散性。

[0015] 可选地，偶联剂和引发剂按照质量百分比计为0.5wt%~2wt%。偶联剂用于改善

组分中无机物与有机物之间的界面作用,大大提高沥青改性剂的性能,用于分子间发生交联反应。可选地,偶联剂由硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂组成,偶联剂由硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂组成,其质量比为1:1;引发剂为过氧化物引发剂。

[0016] 可选地,分子润滑剂由长链烷烃、环烷烃和芳香烃组成。分子润滑剂主要由长链的烷烃、环烷烃和芳香烃组成,能够使得生物质基改性剂的分子“润滑”,能够更好的在沥青中舒展和分散,与沥青之间有更好的相容性。

[0017] 可选地,反应助剂由交联剂、促进剂和活化剂组成。反应助剂主要由含硫类交联剂、咪唑类促进剂和无机类活化剂组成,主要使得生物质基改性剂中的不饱和键与沥青中的不饱和键之间发生交联反应,得到生物质基改性沥青材料,这也能够使得生物质对沥青和沥青混合料的改性是一种化学改性而不是简单的物理混合,更好的发挥生物质基改性剂的作用,从而能够使得沥青混合料的高温抗车辙性能、良好的低温性能、水稳定性和耐久性提高。

[0018] 可选地,集料为石灰岩和/或玄武岩,矿粉为石灰岩磨细粉料。可选地,基质沥青为70#或90#重交通道路沥青。

[0019] 本公开实施例还提供一种生物质基改性沥青混合料的制备方法,包括以下步骤:

[0020] a. 先将基质沥青加热到160℃-180℃,然后在低速剪切下(转速2000r/min-3000r/min)下加入分子润滑剂,剪切10min后加入生物质基沥青改性剂,将剪切机转速调整4000r/min-6000r/min,剪切30min-60min,最后将转速调至2000r/min-3000r/min加入反应助剂,继续反应60min-90min,得到生物基改性沥青,并在该温度下保温。

[0021] b. 将集料提前预热,预热温度为150℃~180℃;

[0022] c. 将b中预热的集料在140℃~170℃温度范围内在拌和锅内干拌80s~120s;

[0023] d. 向集料中加入加热后的生物基沥青,湿拌80s~120s,得到混合物1;

[0024] e. 向混合物1中加入矿粉继续搅拌80s~120s制成生物质基高模量沥青混合料。

[0025] 在未加入生物质基沥青改性剂前,基质沥青在160℃-180℃之间具有较好的流动性,在低速剪切下分子润滑剂就能够在基质沥青中分散,不必要太长时间,避免剪切速率过大、时间过长引起基质沥青的老化;加入生物质基沥青改性剂后,需要在高速剪切下使得大的生物质基沥青改性剂分子分散成小分子,以便于在基质沥青中分散,为了保障剪切效果,此过程需要维持30-60min,但是时间过长会引起基质沥青的老化;生物质基沥青改性剂剪切完成后,加入反应助剂使得改性剂与沥青之间发生交联反应,此过程不需要过快的剪切,但是需要有充足的反应时间,该时间在60-90min为宜。

[0026] 本发明提供的生物质基改性沥青混合料,生物质经热裂解等工艺得到的产品与石油沥青非常接近,两者在化学组成上具有良好的相容性和稳定性,可保证其在沥青中达到良好的分散效果,充分发挥改性组分的作用并实现抗疲劳的功能。本发明的生物质基沥青改性剂中纳米粒子添加剂能够提高模量,改善沥青高温性能。

具体实施方式

[0027] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范

围。

[0028] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0029] 下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0030] 实施例1:一种生物质基高模量改性沥青混合料、制备方法及其评价方法

[0031] 集料为石灰岩、玄武岩组合,符合我国规范中对粗、细集料的技术要求;填料为石灰石矿粉。设计混合料,高模量沥青混合料的设计级配如表1所示。

[0032] 表1高模量沥青混合料设计级配

[0033]	筛孔尺寸 (mm)	26.5	19	16	13.2	9.5	4.75	2.36	1.18	0.6	0.3	0.15	0.075
	通过率%	100	97.1	86	76.4	59.1	39	27.6	20	14.3	9.9	7.9	5.7
	级配范围	100	90-100	74-90	62-82	50-70	32-46	22-36	16-28	10-22	6-16	4-12	3-7

[0034] 按照高模量沥青混合料为100份计算,还包括以下组分:90份集料,4.95份基质沥青,0.27份生物质基沥青改性剂,余量为矿粉。其制备方法如下:a.先将70#沥青加热到180℃,然后在低速剪切下(转速2500r/min)下加入分子润滑剂,剪切10min后加入生物质基沥青改性剂,将剪切机转速调整4000r/min,剪切40min,最后将转速调至2000r/min加入反应助剂,继续反应90min,得到生物基改性沥青,并在该温度下保温;

[0035] b、将集料提前预热,预热温度为170℃;

[0036] c.将b中预热的集料在160℃温度范围内在拌和锅内干拌100s;

[0037] d.向集料中加入加热后的生物基沥青,湿拌80~120s,得到混合物1;

[0038] e.向混合物1中加入矿粉继续搅拌100s制成生物质基高模量沥青混合料。

[0039] 实施例1的生物质基高模量改性沥青混合料的评价方法:

[0040] 在击实温度为140℃下进行马歇尔击实成型,正反两面各击实75次,成型温度为135℃。沥青混合料马歇尔击实试验的结果如表2所示:

[0041] 表2 AC—20马歇尔击实试验结果

[0042]	实验项目	毛体积相对密度	空隙率(%)	饱和度(%)	矿料间隙率(%)	稳定度(KN)	流值(0.1mm)
	试验结果	2.517	3.6	74.6	13.9	11.45	34
	技术指标	——	3-5	65-75	——	≥8.0	20-40

[0043] 据此对混合料路用性能进行检测,试验结果见下表。

[0044] 表3其对混合料路用性能的影响

[0045]	实验项目	浸水残留稳定度(%)	冻融劈裂强度比(%)	动稳定度(次/mm)	15℃、10Hz, 动态模量(MPa)	最大低温弯拉应变(με)	15℃, 0.2应力比, 疲劳次数(次)
	试验结果	93.2	84.1	9240	18120	2927	11240
	技术指标	T0709-2011	T0729-2000	T0719-2011	T0738-2011	T0715-2011	T0739-2011

[0046] 实施例2:一种生物质基高模量改性沥青混合料、制备方法及其评价方法

[0047] 集料为石灰岩、玄武岩组合,符合我国规范中对粗、细集料的技术要求;填料为石灰石矿粉。设计混合料,高模量沥青混合料的设计级配如表4所示。

[0048] 表4生物质基高模量沥青混合料的设计级配

[0049]	筛孔尺寸 (mm)	26.5	19	16	13.2	9.5	4.75	2.36	1.18	0.6	0.3	0.15	0.075
	通过率%	100	96	84	75.3	57.5	38	25.5	21	14.6	9.8	7.2	4.7
	级配范围	100	90-100	74-90	62-82	50-70	32-46	22-36	16-28	10-22	6-16	4-12	3-7

[0050] 按照高模量沥青混合料为100份计算,还包括以下组分:90份集料,4.95份基质沥青,0.3份生物质基沥青改性剂,1份分子润滑剂,0.05份反应助剂,余量为矿粉。其制备方法如下:

[0051] a. 先将90#沥青加热到170℃,然后在低速剪切下(转速2500r/min)下加入分子润滑剂,剪切10min后加入生物质基沥青改性剂,将剪切机转速调整4000r/min,剪切40min,最后将转速调至2000r/min加入反应助剂,继续反应90min,得到生物基改性沥青,并在该温度下保温。

[0052] b、将集料提前预热,预热温度为170℃;

[0053] c. 将b中预热的集料在160℃温度范围内在拌和锅内干拌100s;

[0054] d. 向集料中加入加热后的生物基沥青,湿拌80~120s,得到混合物1;

[0055] e. 向混合物1中加入矿粉继续搅拌100s制成生物质基高模量沥青混合料。实施例2的生物质基高模量改性沥青混合料的评价方法:

[0056] 在击实温度为150℃下进行马歇尔击实成型,正反两面各击实75次,成型温度为145℃。沥青混合料马歇尔击实试验的结果如表5所示。

[0057] 表5 AC—20马歇尔击实试验结果

[0058]	实验项目	毛体积相对密度	空隙率(%)	饱和度(%)	矿料间隙率(%)	稳定度(KN)	流值(0.1mm)
	试验结果	2.621	3.7	74.1	14.1	12.5	37
	技术指标	——	3-5	65-75	——	≥8.0	20-40

[0059] 据此对混合料路用性能进行检测,试验结果见表6

[0060]	实验项目	浸水残留稳定度(%)	冻融劈裂强度比(%)	动稳定度(次/mm)	15℃、10Hz, 动态模量(MPa)	最大低温弯拉应变(με)	15℃, 0.2应力比, 疲劳次数(次)
	试验结果	94.3	87.3	9752	19132	2989	13120
	技术指标	T0709-2011	T0729-2000	T0719-2011	T0738-2011	T0715-2011	T0739-2011

[0061] 综上所述,本发明的生物质基改性沥青混合料满足技术指标的要求,且具有优异的高温抗车辙性能、良好的低温性能、水稳定性和耐久性,能够根据路面状况和实际施工要求,调整配方生产个性产品,成本低等特点。

[0062] 本具体实施例仅仅是对本发明的解释,其并不是对本发明的限制,本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改,但只要在本

发明的权利要求范围内都受到专利法的保护。