

文章编号:1671-6833(2024)06-0025-07

# 秸秆液化树脂化产物制备生物沥青及性能分析

丁 湛<sup>1,2</sup>, 安琳玉<sup>1,2</sup>, 栗慧峰<sup>3</sup>, 田晨曦<sup>1,2</sup>, 周春雨<sup>1,2</sup>, 刘丰凯<sup>1,2</sup>

(1. 长安大学 水利与环境学院, 陕西 西安 710054; 2. 长安大学 旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室, 陕西 西安 710054; 3. 长安大学 公路学院, 陕西 西安 710064)

**摘 要:** 针对目前利用废木材、农作物秸秆、牲畜粪便、废油等制得生物油, 进而部分或完全取代石油基沥青时路用性能不足的问题, 提出了一种采用秸秆液化产物树脂化制木质基酚醛树脂部分取代石油基沥青, 开发绿色可持续的生物沥青。首先, 对秸秆进行组分分离得到纤维素和木质素, 对秸秆及其主要组分分别进行液化, 探讨秸秆液化的主要影响因素; 其次, 将液化产物与甲醛反应合成木质基酚醛树脂 WPR, 并与苯酚反应所得酚醛树脂 PR 进行对比分析; 最后, 将树脂以不同比例掺到基质沥青中制备生物沥青, 通过各生物沥青的三大指标及黏度, 分析生物沥青的性能。结果表明: 秸秆的液化速率主要取决于纤维素的液化速率, 其液化反应复杂, 反应动力学级数为 1.71; 由树脂得率及液化产物、WPR、PR 的 FT-IR 谱图分析可知, WPR 树脂合成率较高, 且比 PR 具有更好的反应活性; 仅掺加液化产物制备的生物沥青性能较差, 掺加 WPR 树脂的生物沥青高温稳定性、低温抗裂性能、抗变形能力及温度稳定性均优于基质沥青。

**关键词:** 液化树脂化; 木质基树脂; 生物沥青; 黏度

**中图分类号:** TQ917; U414

**文献标志码:** A

**doi:** 10.13705/j.issn.1671-6833.2024.06.011

环境污染和资源短缺是当今社会的突出问题, 废弃物的资源化利用是解决这两大问题的主要途径。我国是农业大国, 生物质资源丰富, 但由于缺乏有效的资源化应用技术, 以秸秆为代表的木质类材料回收利用技术粗放、低效, 废弃现象十分严重。将秸秆等木质类材料的主要成分纤维素、半纤维素和木质素进行液化, 其液化产物与道路石油沥青在组成和力学特性上具有一定的相似性, 具有向沥青材料转化的潜力<sup>[1]</sup>。Fini 等<sup>[2-4]</sup>、Yang 等<sup>[5-6]</sup>将猪粪、木材、玉米秸、橡木树屑、碎草屑等裂解得到的生物质油掺入基质沥青制备了生物沥青, 但是这类生物质油的加入都对沥青的高温性能造成了负面影响, 沥青黏度的减少量和生物油的加入量成正比。高俊锋等<sup>[7]</sup>、Ding 等<sup>[8]</sup>分别利用锯末和木屑通过快速热裂解以及水热液化制备生物质重油, 发现随着生物质重油掺量的增加, 沥青的黏度降低, 生物沥青低温

性能有一定的改善, 但可能对高温性能产生不利影响。汪海年等<sup>[9]</sup>采用木屑提炼出的生物质油与石油沥青混溶得到生物沥青, 发现向石油沥青加入生物质重油后, 其高温性能有所降低。Barzegari 等<sup>[10]</sup>在考察木质素油和秸秆油改性基质沥青时观察到生物沥青的高温性能提升, 低温性能影响不大。Sun 等<sup>[11]</sup>进行了高含量餐饮废油的生物沥青的性能研究, 优化的生物沥青具有良好的高温、低温和疲劳性能。曾梦澜等<sup>[12]</sup>利用蓖麻籽油制备生物油沥青, 并制备沥青混合料, 发现添加生物沥青在一定程度上会降低沥青混合料的高温稳定性和水稳定性, 但其低温性能得到了显著改善。可见, 大多数未经处理的生物油对沥青均具有软化作用, 表现为渗透率增加和黏度降低, 从而对沥青的性能产生积极的影响。但由于生物油制备工艺和获取来源的不同, 且其本身性质不稳定, 因此生物沥青的性能差异性较大, 甚

收稿日期: 2024-05-26; 修订日期: 2024-06-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52378432); 陕西省重点研发计划(2022SF-169); 中央高校基本科研业务费(300102212206)

作者简介: 丁湛(1982—), 女, 黑龙江海伦人, 长安大学副教授, 博士, 主要从事固体废弃物资源化利用方面的研究, E-mail: dingzhan@chd.edu.cn。

通信作者: 周春雨(1965—), 男, 北京人, 长安大学工程师, 主要从事岩石矿物分析及功能材料检测, E-mail: 961689503@qq.com。

引用本文: 丁湛, 安琳玉, 栗慧峰, 等. 秸秆液化树脂化产物制备生物沥青及性能分析[J]. 郑州大学学报(工学版), 2024, 45(6): 25-31, 39. (DING Z, AN L Y, LI H F, et al. Preparation and performance analysis of bio-asphalt from liquefaction and resinification of straw[J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2024, 45(6): 25-31, 39.)

至出现相反的情况。总的来说,生物沥青黏结剂的性能受到生物油的来源、特性、预处理方法和掺量的影响。

液化法所制生物油直接用于生物沥青的制备存在一定的局限性,预处理可使生物油更加稳定并降低一些潜在的风险。因此,可利用生物油具有较高的反应活性,对其进行升级处理,如物理(过滤、蒸馏、热处理等)、化学反应(氧化、酯化等),进而合成生物油的衍生产品,以期制备综合性能更佳生物沥青。

本文利用秸秆在最佳液化条件下制得的液化产物与甲醛反应制备木质基酚醛树脂(WPR),然后将树脂以不同比例掺到基质沥青中制备生物沥青,对各生物沥青性能进行测试分析,以评价其路用性能,为道路绿色可持续材料的开发提供参考。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验原材料

小麦秸秆:购于秸秆销售厂家,经粉碎、过筛(孔径 0.425 mm),在 105 ℃ 的干燥箱内烘干 24 h 后备用。四分法取样测定秸秆组分,进行 3 组平行实验,主要成分为纤维素、半纤维素和木质素,平均质量分数分别为 37.02%,30.21%,17.69%。试验用分析纯聚乙二醇(PEG 400)、丙三醇、苯酚、浓硫酸(98%)、丙酮、甲醛来源于天津市大茂化学试剂厂;试验用分析纯对甲苯磺酸(*p*-TsOH)、过氧化氢(AHP)、氢氧化钠(NaOH)来源于天津市科密欧化学试剂有限公司;去离子水为自制。

### 1.2 预处理方法

(1)*p*-TsOH 提取木质素<sup>[13]</sup>。将秸秆粉末烘干至绝干进行称重,再按照粉末质量和 *p*-TsOH 溶液的体积比为 1:10 的比例加入质量分数为 70% 的 *p*-TsOH 溶液,于 80 ℃ 恒温水浴锅中将两者充分搅拌,反应 20 min 后,加入一定量去离子水终止反应,抽滤并反复洗涤残渣使其呈中性;滤液稀释至 4%,经过离心、洗涤以及冷冻干燥回收木质素。

(2)*p*-TsOH 耦合 AHP 提取纤维素<sup>[13]</sup>。取一定质量经 70% *p*-TsOH 处理的绝干样品,与体积分数为 2% 的 AHP 溶液以 1:20(样品质量与 AHP 溶液体积的比)进行混合,用 5 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 至 11.5,置于恒温振荡器中,在 50 ℃、120 r/min 的条件下振荡 12 h,真空抽滤,将固体残渣用去离子水洗涤至中性,得到纯化纤维素。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 液化试验

液化时间为 90 min,液化剂为 40 g 的 PEG 400、

丙三醇与苯酚的混合物(质量比为 1:1:1),催化剂为 1 g 的质量分数为 98% 浓硫酸。将液化剂、催化剂与 10 g 的秸秆粉末、纤维素、木质素进行充分混合,倒入预热至 130 ℃ 的反应釜中,密封,充入 N<sub>2</sub> 排出空气,启动加热和搅拌装置,升温至 140 ℃ 开始计时,反应 90 min 停止加热。循环水冷至 60 ℃ 时取出产物,用体积比为 4:1 的丙酮和蒸馏水混合溶液对产物进行溶解,采用纤维滤纸对液化产物进行真空抽滤,并反复用丙酮与蒸馏水混合溶液冲洗残渣,直至滤液无色。将固体残渣在 105 ℃ 烘箱内干至恒重,去除滤纸称重记为  $m_t$  ( $t$  为液化时间, min)。用旋转蒸发仪回收丙酮,得到液化产物(记为 WL)。

液化率定义为液化产物质量与初始原材料质量的百分比:

$$L_t = \left( 1 - \frac{m_t}{m_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $L_t$  为液化时间为  $t$  时的液化率;  $m_t$  为时间为  $t$  时的残渣质量, g;  $m_0$  为所称取的秸秆及其主要成分的质量, g。

液化速率定义为单位时间下的液化率:

$$L_{0-t} = \frac{L_t}{t} \quad (2)$$

式中:  $L_{0-t}$  为秸秆及其主成分在液化时间  $t$  内的液化速率, min<sup>-1</sup>。

将三者液化率及液化速率进行对比分析,以讨论秸秆主要组分对其液化效果的影响。

#### 1.3.2 树脂合成

以秸秆制得 WL,进行残渣分离后在甲醛与苯酚投料比为 0.78,催化剂掺量 0.53%,反应温度 95 ℃,反应时间 120 min 条件下,将苯酚试剂以及制得的液化产物和甲醛分别进行树脂化反应,制得酚醛树脂及木质基树脂,分别记为 PR 和 WPR,将二者分别加入沥青进行对比分析,以验证 WPR 的性能。

将 WPR 与 WL 的质量之比定义为树脂得率  $G$ <sup>[14-15]</sup>,如式(3)所示:

$$G = \frac{m_{\text{WPR}}}{m_{\text{WL}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $m_{\text{WPR}}$  为提纯后所得树脂质量, g;  $m_{\text{WL}}$  为反应时所加入液化产物的质量, g。

#### 1.3.3 生物沥青制备

称取一定质量的 135 ℃ 的基质沥青 As-70 置于油浴保温的反应器内,并称取同一温度下目标质量分数(以基质沥青的质量计)PR 与 WPR 加入到 As-70 中;在 135~140 ℃、5 000 r/min 的高速剪切机中

剪切 40 min,制得生物沥青;为了使制备的生物沥青形成均一、稳定的体系,将其置于 135 ℃ 的烘箱中稳定 2 h;同时将对照组基质沥青 As-70 进行相同的剪切和烘箱保温操作。

1.4 产物表征

(1)生物沥青基础性能的测试。参照《公路工程沥青与沥青混合料试验规程》<sup>[16]</sup> 中的 T0604、T0605 和 T0606 分别测试 6 种沥青的针入度、5 ℃ 延度和软化点。前期探索发现,在常规拉伸速率 5 cm/min 条件下,生物沥青 15 ℃ 延度与基质沥青存在较大差距;而生物沥青与基质沥青的 5 ℃ 延度都很小,几乎没有区分度。因此,为了探索低温环境中较低应变条件生物沥青的低温性能,5 ℃ 延度的拉伸速率采用 10 mm/min。

(2)生物沥青的黏度的测试。使用 Brookfield 黏度计,21#转子,测试流程参照 JTG E20—2011<sup>[16]</sup> 进行。在 6 个测试温度 (105, 120, 135, 150, 165, 180 ℃) 和 46.5 s<sup>-1</sup> 的剪切速率下进行黏度试验。

2 分析与讨论

2.1 液化率及液化速率分析

秸秆及其主要组分的液化效果主要通过其液化率及液化速率反映。在不同反应时间下,秸秆、纤维素、木质素在 0~150 min 的液化率和各时间段的液化反应速率测试结果如图 1 所示。由于半纤维素为无定形化合物,非常易于溶解和降解,其液化率及液化速率对秸秆的液化几乎无影响,所以此处未进行讨论。

由图 1 可知,秸秆及其主要组分的液化率随时间的变化具有相似性。相同液化条件下,木质素的液化率最高、秸秆次之、纤维素液化率最低;从液化速率可知,前 5 min 秸秆、纤维素和木质素的液化速率分别为 9.3,6.96,13.69 %/min,即木质素液化非常快,纤维素的液化比较慢。从物质结构上分析认为,木质素具有无定形结构,使得液化溶剂能够渗透到木质素内部,从而加速木质素的液化;而纤维素是一种长链聚合物,成束的纤维素分子以微原纤维的形式聚集在一起,在微原纤维中存在高度有序(结晶)的区域,液化试剂很难进入。在液化的前 5 min 内,秸秆及其主要组分快速反应成液态物质,随后在较长时间内,液化率缓慢上升,但液化速率逐渐下降。分析认为,原料液化后,降解生成的小分子物质之间或与溶剂之间发生了缩合反应<sup>[17-18]</sup>,导致液化率略有下降。

生物质液化是一个比较复杂的反应过程,该过

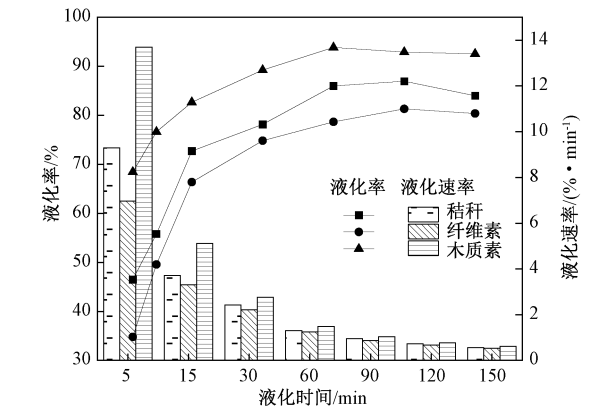


图 1 秸秆及其主要组分的液化率与液化速率  
Figure 1 Liquefaction yield and liquefaction rate of straw and its main components

程可以用过渡状态理论表征。在液化剂的作用下,秸秆及其主要组分快速反应生成不稳定的中间产物,然后再迅速转变为 WL。由于在反应过程中,液化试剂的浓度是恒定的,所以反应速率主要和残渣率(残渣率=1-液化率)有关<sup>[19]</sup>。则可以建立动力学模型如下:

$$\frac{dL_t}{dt} = k(1 - L_t)^n \tag{4}$$

根据式(1)、式(4),对方程两边同时取对数,构建动力学模型,如式(5)所示:

$$\ln\left(-\frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm_t}{dt}\right) = \ln k + n \ln \frac{m_t}{m_0} \tag{5}$$

式中: $k$  为反应速率常数; $n$  为反应级数。

以液化残渣率的对数和液化速率的对数为横坐标和纵坐标得到图 2。如图 2 所示,在相同条件下,随着反应的进行,液化反应速率的对数和液化残渣率对数成正比。对图 2 进行线性拟合,计算反应级数和反应速率常数,结果如表 1 所示。

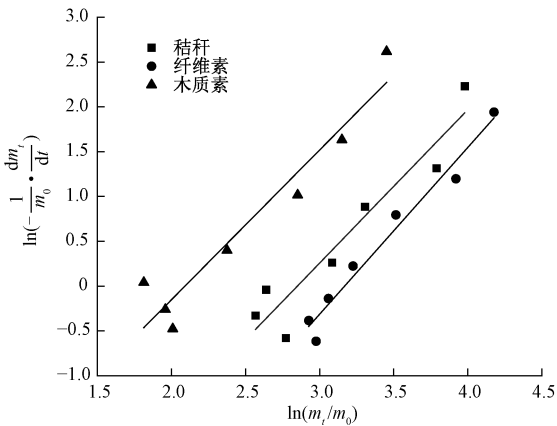


图 2 残渣率与液化反应速率的关系  
Figure 2 Residual rate versus liquefaction reaction rate

由表 1 可知,秸秆、木质素和纤维素的反应级数

表 1 反应速率常数和反应级数

材料	线性方程	$k$	$n$	$R^2$
秸秆	$y=1.71x-4.88$	0.007 6	1.71	0.89
纤维素	$y=1.86x-5.89$	0.002 8	1.86	0.96
木质素	$y=1.67x-3.49$	0.030 5	1.67	0.92

均为 1~2,证明秸秆及其主要组分的液化反应均为复杂反应。木质素的反应级数  $n$  最小,但其反应速率常数  $k$  最大,由图 1 可知,秸秆、纤维素、木质素三者中木质素的液化速率最大,说明该液化反应的速率主要由反应速率常数决定。秸秆液化速率受其各主要组分液化速率的综合影响,从反应动力学来讲,物质的反应速率取决于反应中最慢的那步反应;从秸秆的化学组成来讲,纤维素占比最多,半纤维素和木质素液化时所需能量较少,液化又较为容易<sup>[20]</sup>。由此可知,秸秆的液化速率主要取决于纤维素的液化速率,秸秆中纤维素的含量越高则秸秆越难液化。秸秆在该实验条件下的液化反应动力学级数为 1.71。

2.2 木质基树脂得率及官能团分析

2.2.1 木质基树脂得率

树脂得率直接反映了树脂化程度,代表了液化产物的利用率。采用 1.3.2 节的树脂合成方法进行了 3 组平行实验,树脂得率  $G$  分别为 106.58%, 106.89%, 104.68%, 平均得率为 106.05%。由此可知,液化产物可以与甲醛发生树脂化反应,该树脂合成方法有效。

2.2.2 官能团分析

为了进一步分析液化产物、树脂 (PR、WPR) 在化学组分上的差异,采用 FT-IR 法对样品进行官能团分析,如图 3 所示。

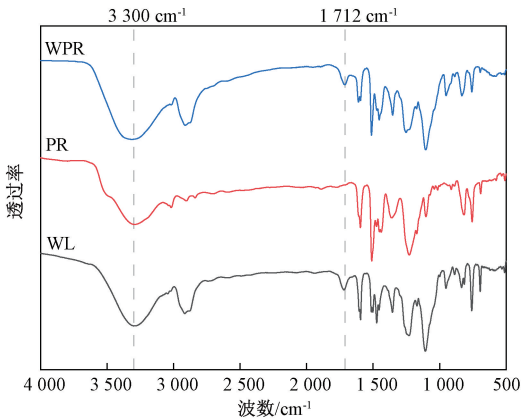


图 3 液化产物及不同类型树脂的 FT-IR 图谱  
Figure 3 FT-IR of liquefied products and different types of resins

由图 3 可知,PR 和 WPR 的 FT-IR 图谱极为相似,表明 2 种树脂在特征官能团的组成上具有较高的相似性。他们在 3 300  $\text{cm}^{-1}$  附近均出现强吸收峰,意味着二者都含有丰富的羟基化合物。

对比 WPR 和 PR 的图谱可知,虽然二者高度相似,但仍有不同。PR 图谱上的 3 018  $\text{cm}^{-1}$  处出现的弱吸收峰为酚环上 C—H 的伸缩振动峰,1 597, 1 508, 1 438  $\text{cm}^{-1}$  为苯环的骨架振动峰,说明产物中富含具有苯环结构的化合物;但 PR 谱图中没有属于 C=O(1 712  $\text{cm}^{-1}$ ) 的吸收峰,这意味着 WPR 中的羰基化合物应来源于液化产物(1 712  $\text{cm}^{-1}$ ) 中的醛类和酯类等化合物,且 WPR 在 3 019  $\text{cm}^{-1}$  处具有属于苯环上 C—H 的伸缩振动吸收峰,1 610  $\text{cm}^{-1}$  和 1 511  $\text{cm}^{-1}$  处有苯环骨架的振动峰,说明 WPR 树脂中含有大量酚化合物。可推测 WPR 较 PR 具有更强的反应活性或改性能力。

2.3 生物沥青三大指标分析

通过 1.3.3 节方法制备生物沥青,WL、PR 的掺量(质量分数,下同)均为 20%,WPR 的掺量分别为 10%,20%,30%,50%,制得 6 种不同生物沥青,如表 2 所示。

表 2 生物沥青的类型  
Table 2 Types of bio-asphalt

掺加物	掺量/%	生物沥青
WL	20	WL20
PR	20	PR20
WPR	10	WPR10
	20	WPR20
	30	WPR30
	50	WPR50

对各生物沥青进行针入度、延度及软化点分析,并与 As-70 基质沥青进行对比,如图 4 所示。

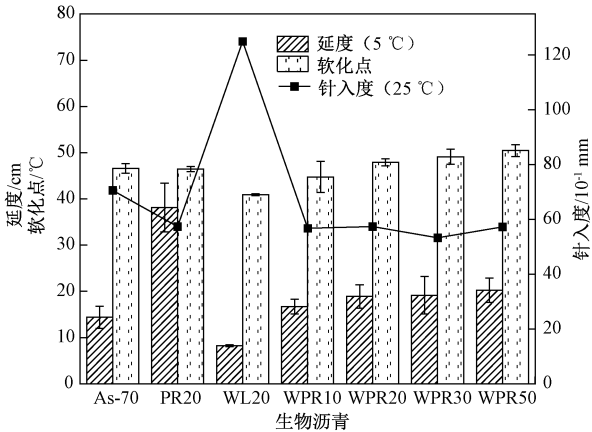


图 4 不同生物沥青的针入度、5 °C 延度、软化点  
Figure 4 Penetration, 5 °C ductility, softening point of different bio-asphalts

针入度表示沥青软硬程度、稠度、抵抗剪切破坏的能力<sup>[21]</sup>,也能反映在一定条件下沥青相对黏度。由图 4 可知,以未提纯的液化产物制备生物沥青时,其稠度明显比基质沥青稀,针入度显著升高。以 PR 和木质基树脂 WPR 制备的生物沥青针入度与 As-70 相比均下降 19% 左右,说明生物沥青具备了更好的抗变形能力。由 WPR10、WPR20、WPR30 和 WPR50 的针入度数据可知,WPR 的掺量对生物沥青针入度的影响并不大,木质基树脂生物沥青的针入度与 As-70 基质沥青相近。

沥青的延度和路用性能有着密切的联系,可以用来表征沥青在外界作用下的低温抗裂能力。各生物沥青 5℃ 延度如图 4 所示。一般而言,沥青的 5℃ 延度越大,沥青就越柔软,相对应它的低温抗裂性能就越好。由图 4 可知,以树脂制备的生物沥青延度均大于基质沥青,而以液化产物制得的生物沥青延度小于基质沥青,且以 PR 制备的生物沥青延度最好。因此认为,WL 不适于生物沥青的制备。当 WPR 的掺加量从 10% 逐渐增加到 50% 时,生物沥青的 5℃ 延度从 16.7 cm 逐渐增加到 20.3 cm,说明 WPR 的添加显著提高了基质沥青的低温延展性能。从延度性能指标的角度来讲,WPR 与基质沥青混合制备生物沥青时,掺量越高越好。

软化点反映了沥青高温性能的好坏,是衡量沥青高温性能的重要指标之一,软化点高说明沥青的高温性能好。但沥青软化点不能太低或太高,否则夏季易融化,冬季易脆裂且不易施工。由图 4 可知,PR20 的软化点与基质沥青几乎相等(46.50℃ 和 46.70℃),WL20 以及 WPR10 的软化点较基质沥青低,其余生物沥青的软化点则均有不同程度的增加。与 5℃ 延度一样,软化点随着 WPR 掺加量的增加而升高,从 44.60℃ 增加到 50.45℃。这表明,20% 以上掺量的 WPR 可在一定程度上改善基质沥青的低温抗裂性能和高温稳定性。该木质基树脂生物沥青制备时,WPR 的掺量应大于 20% 为宜。

2.4 生物沥青黏度分析

黏度是表征沥青在外力作用下抵抗剪切变形的能力<sup>[22]</sup>,可以用来确定沥青混合料施工拌和温度与压实温度。为了分析不同生物沥青的黏度特性,选择剪切速率为 46.5 s<sup>-1</sup>,测试了 105,120,135,150,165,180℃ 的黏度,并与基质沥青 As-70 进行了对比,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,相同 20% 掺量 WL、PR 及 WPR 制得的生物沥青各温度下的黏度均不相同。随着温度的升高,各沥青的黏度均下降,150℃ 之后下降幅度

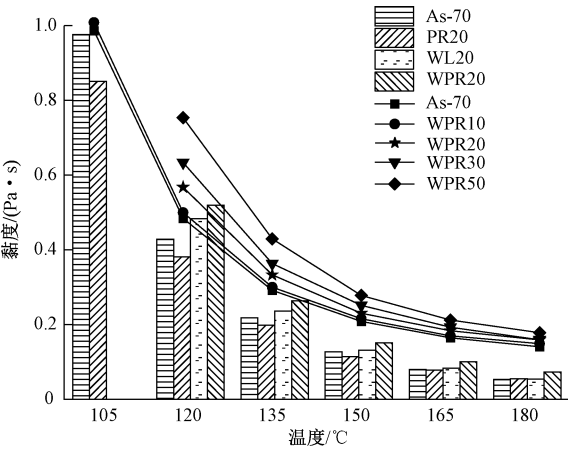


图 5 生物沥青的黏度

Figure 5 Viscosity of bio-asphalt

减小,趋于平缓;各温度下,由 WL 和 WPR 制得的生物沥青黏度均高于 As-70,而由 PR 制得的生物沥青黏度均低于 As-70,木质基树脂 WPR 制得的生物沥青的黏度始终高于其他沥青。分析认为,PR 树脂对基质沥青起到了稀释和软化的作用,所以在一定程度上降低了沥青黏度。而由 FT-IR 图谱分析可知,WL 和 WPR 较 PR 存在更强的化学反应活性,可推测 WL 和 WPR 可能在混合体系中与基质沥青中的某些组分发生了价键反应,且 WPR 是在 WL 的基础上进一步聚合而得到,其平均分子量更大,所以其生物沥青的黏度均大于基质沥青。甚至在较低温度 105℃ 时,WPR 生物沥青的黏度超出了量程范围而出现图 5 中黏度数据缺失现象。

图 5 数据表明,各沥青的黏度均随温度的升高而逐渐降低。在 105℃ 至 135℃ 之间,降低幅度最大,从 135℃ 到 180℃ 之间下降幅度减小。各温度下,不同掺量的 WPR 木质基树脂制得的生物沥青黏度均大于基质沥青 As-70。WPR10 在各温度下的黏度略高于 As-70,随温度的变化趋势与 As-70 完全一致。在 120,135,150℃ 时 WPR20 的黏度较 As-70 分别提高了 21.26%, 20.64%, 18.90%, WPR30 的黏度较 As-70 分别提高了 38.08%, 35.78%, 37.01%, WPR50 的黏度较 As-70 分别提高了 68.69%, 68.81%, 59.84%。

在进行沥青的路用性能评价时,其感温性(温度敏感性)是不可忽略的。因此,在黏度分析基础上,采用黏温指数 VTI 对 6 种沥青的感温性进行了进一步分析,如图 6 所示,以探究产物类型和木质基树脂掺量对沥青材料温度稳定性的影响。

VTI 越大,沥青的感温性越强,即温度稳定性越差。由图 6 可知,仅有 WL20 的 VTI 大于 As-70,即酚醛树脂和木质基树脂均可改善基质沥青的感温

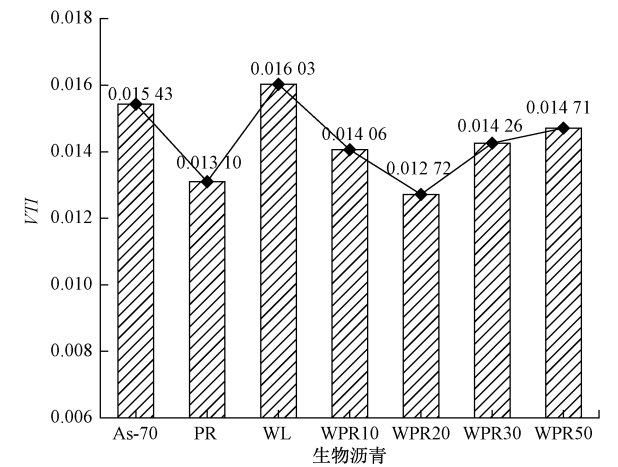


图6 生物沥青 20 r/min 下的黏温指数  
Figure 6 VTI at 20 r/min of bio-asphalt

性,进一步证明了 WL 不适于制备生物沥青。以具体 VTI 数值来看,木质基树脂生物沥青中 WPR20 的 VTI 最小,WPR 含量对生物沥青温度敏感性影响未呈现一致性,因此,从沥青的感温性角度考虑,20% WPR 掺量制备生物沥青最佳。但是,考虑再生能源对化石能源的替代,建议生物沥青的生产应尽可能地提高 WPR 的掺量,甚至可以超过 50%,以获得最大环境效益。

### 2.5 经济性分析

根据上述分析可知,木质树脂在路用性能方面具有部分替代石油沥青的潜力。按最佳合成工艺,可计算得到每生产 1 kg 木质基树脂所需各原材料质量、目前各原材料和 As-70 基质沥青市场价格如表 3 所示。计算可得自制木质基树脂价格为 5.65 元/kg。

表3 原材料的价格和所需质量

Table 3 Price and quality of raw materials

材料	价格/(元·kg <sup>-1</sup> )	质量/g
70#基质沥青	3.60	
秸秆	0.12	220.0
丙三醇	3.80	293.0
苯酚	7.40	294.0
甲醛	1.20	229.4
浓硫酸	0.30	23.5
PEG400	7.00	293.0

按照反应釜使用年限 10 a,每年工作 300 d×12 h/d,则生产 1 kg 的木质树脂大约需要的原材料、人工及设备成本约为 5.9 元。

相较于 70#基质沥青,小规模生产的木质树脂成本偏高。但考虑国家对生物质资源利用的补贴政策及化石能源价格的逐年上涨,以及环境效益,木质

树脂的市场竞争优势将逐年增大。

### 3 结论

(1)由于纤维素具有难以分解和降解的紧密结构,所以纤维素的液化率及液化速率为秸秆液化效果的主要影响因素;秸秆的液化反应动力学级数为 1.71。

(2)秸秆的醇-酚混合液化产物不能直接用于生物沥青的制备,需在液化产物 WL 的基础上进一步树脂化生成热塑性类酚醛树脂 WPR。以 WPR 与基质沥青 As-70 进行掺配制得的生物沥青软化点、针入度以及 5 ℃延度均优于基质沥青,WPR 树脂可以改善沥青的高低温性能。

(3)不同温度下,木质基树脂生物沥青黏度均大于基质沥青,而黏温指数均小于基质沥青,可推测木质基生物沥青抗变形能力更强,其中 WPR20 的温度稳定性最好。

(4)以秸秆液化树脂化制备生物沥青方法可行,应在满足路用性能的前提下尽量提高木质基树脂的掺配比例,以突出其社会和环境效益。

### 参考文献:

[1] 吴晓颖. 生物质油制备及应用现状分析[J]. 当代化工, 2023, 52(2): 465-468.  
WU X Y. Analysis on the preparation and application of bio-oil[J]. Contemporary Chemical Industry, 2023, 52(2): 465-468.

[2] 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.

[3] FINI E H, OLDHAM D J, ABU-LEBDEH T. Synthesis and characterization of biomodified rubber asphalt; sustainable waste management solution for scrap tire and swine manure[J]. Journal of Environmental Engineering, 2013, 139(12): 1454-1461.

[4] FINI E H, AL-QAID I L, YOU Z P, et al. Partial replacement of asphalt binder with bio-binder; characterisation and modification [J]. International Journal of Pavement Engineering, 2012. 13(6): 515-522.

[5] YANG X, YOU Z P, DAI Q L, et al. Mechanical performance of asphalt mixtures modified by bio-oils derived from waste wood resources[J]. Construction and Building Materials, 2014, 51: 424-431.

[6] YANG X, YOU Z P, DAI Q L. Performance evaluation of asphalt binder modified by bio-oil generated from waste

- wood resources [J]. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 2013, 6(4): 431-439.
- [7] 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 J F, WANG H N, YOU Z P, et al. Properties of road bio-binder and its mixture[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2017, 48(10): 46-51.
- [8] DING Y J, SHAN B L, CAO X J, et al. Development of bio oil and bio asphalt by hydrothermal liquefaction using lignocellulose[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 288: 125586.
- [9] 汪海年,高俊锋,赵欣,等. 基于 DSR 和 RV 的生物沥青结合料流变特性研究[J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2015, 42(6): 26-33.
- WANG H N, GAO J F, ZHAO X, et al. Rheological properties on bio-binder based on DSR and RV[J]. *Journal of Hunan University (Natural Sciences)*, 2015, 42(6): 26-33.
- [10] BARZEGARI S, SOLAIMANIAN M. Rheological behavior of bio-asphalts and effect of rejuvenators[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 251: 118137.
- [11] SUN D Q, SUN G Q, DU Y C, et al. Evaluation of optimized bio-asphalt containing high content waste cooking oil residues[J]. *Fuel*, 2017, 202: 529-540.
- [12] 曾梦澜,田伟,朱艳贵,等. 蓖麻油生物沥青调和沥青混合料使用性能研究[J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2017, 44(11): 177-182.
- ZENG M L, TIAN W, ZHU Y G, et al. Research on the performance of castor oil bio-asphalt blended asphalt mixture[J]. *Journal of Hunan University(Natural Science Edition)*, 2017, 44(11): 177-182.
- [13] 管舒仪, 窦妍, 蔡晓丹, 等. 对甲苯磺酸耦合碱性过氧化氢预处理对不同木质纤维素生物转化的影响[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2022, 50(6): 71-81.
- GUAN S Y, DOU Y, CAI X D, et al. Effect of p-TsO-H combined with AHP pretreatment on biotransformation of different lignocellulose[J]. *Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition)*, 2022, 50(6): 71-81.
- [14] LEE S H, YOSHIOKA M, SHIRAIISHI N. Preparation and properties of phenolated corn bran (CB)/phenol/formaldehyde cocondensed resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77(13): 2901-2907.
- [15] 张求慧. 木材的苯酚液化及其生成物的树脂化[D]. 北京: 北京林业大学, 2005.
- ZHANG Q H. Liquefaction of wood in phenol and the resinification of the phenolated wood [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2005.
- [16] 中华人民共和国交通运输部. 公路工程沥青及沥青混合料试验规程: JTG E20—2011[S]. 北京: 人民交通出版社, 2011.
- Ministry of Transport of the People's Republic of China. Test code for asphalt and asphalt mixtures in highway engineering: JTG E20—2011[S]. Beijing: China Communications Press, 2011.
- [17] JIANG Z C, ZHAO P P, HU C W. Controlling the cleavage of the inter- and intra-molecular linkages in lignocellulosic biomass for further biorefining: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 256: 466-477.
- [18] CAO L C, ZHANG C, HAO S L, et al. Effect of glycerol as co-solvent on yields of bio-oil from rice straw through hydrothermal liquefaction [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 220: 471-478.
- [19] 周宇. 沙柳材液化及液化产物制备聚氨酯泡沫材料的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2016.
- ZHOU Y. Liquefaction of salix and preparation of rigid polyurethane foams by the liquefaction products [D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2016.
- [20] ZHANG H R, YANG H J, GUO H J, et al. Kinetic study on the liquefaction of wood and its three cell wall component in polyhydric alcohols [J]. *Applied Energy*, 2014, 113: 1596-1600.
- [21] 何锐, 黄鑫, 耿九光, 等. 废胎胶粉与 HDPE/SBS 三掺复合改性沥青性能研究[J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2018, 39(2): 67-72.
- HE R, HUANG X, GENG J G, et al. Properties of composite modified asphalt with HDPE/SBS/waste tire powder mixed [J]. *Journal of Zhengzhou University (Engineering Science)*, 2018, 39(2): 67-72.
- [22] 李宁利, 冯丽平, 栗培龙. 植物基生物质油对老化沥青再生效果研究[J]. *大连理工大学学报*, 2023, 63(3): 303-312.
- LI N L, FENG L P, LI P L. Research about regeneration effect of plant based biomass oil on aged asphalt [J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2023, 63(3): 303-312.