



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114891273 A

(43) 申请公布日 2022.08.12

(21) 申请号 202210660443.8

C08L 53/02 (2006.01)

(22) 申请日 2022.06.13

(71) 申请人 广西大学

地址 530009 广西壮族自治区南宁市大学  
东路100号

(72) 发明人 李晶 涂皓 任登辉 陈有潮  
李鑫禹

(74) 专利代理机构 北京盛询知识产权代理有限  
公司 11901

专利代理师 相凡

(51) Int. Cl.

C08K 9/10 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 11/00 (2006.01)

C08L 95/00 (2006.01)

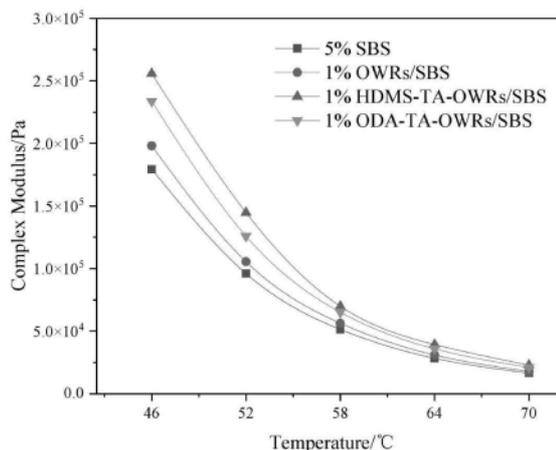
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

## (54) 发明名称

一种基于单宁酸的改性大修渣及其制备方法和应用

## (57) 摘要

本发明公开一种基于单宁酸的改性大修渣及其制备方法和应用,属于固体废物绿色资源化再利用领域。通过单宁酸的自聚反应在大修渣粉末表面形成单宁酸聚合物包覆层,然后通过化学接枝法将具有疏水功能的官能团接枝于包覆层表面形成疏水保护层,得到的产品即为基于单宁酸的复合改性大修渣;其中,所述具有疏水功能的官能团的物质为十八烷基胺或六甲基二硅烷胺。本工艺通过工艺特点降低了污水中的污染物浓度,极大降低废水处理成本。同时,解决了现有大修渣及其他长期稳定性较差的污染物资源化处理后所得产品长期稳定性不足的问题。通过复合膜层达到了保护污染物不泄露以及表面改性的目的,为危险废弃物的资源化再利用提供了一种新的方法。



1. 一种基于单宁酸的改性大修渣,其特征在于,通过单宁酸的自聚反应在大修渣粉末表面形成单宁酸聚合物包覆层,然后通过化学接枝法将具有疏水功能的官能团接枝于包覆层表面形成疏水保护层,得到的产品即为基于单宁酸的改性大修渣;其中,所述具有疏水功能的官能团的物质为十八烷基胺或六甲基二硅烷胺。

2. 一种如权利要求1所述的基于单宁酸的改性大修渣的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将大修渣粉末进行沉氟处理,过滤,烘干,研磨,得到沉氟大修渣粉末;

2) 将沉氟大修渣粉末与缓冲溶液混合,得到大修渣溶液;

3) 在大修渣溶液中加入单宁酸后超声处理,加热搅拌,过滤,洗涤,干燥,重新研磨,得到的产品直接浸泡在十八烷基胺或六甲基二硅烷胺中并进行热拌处理,静置,得到的产品进行清洗、干燥并研磨,即得基于单宁酸的改性大修渣。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤1)中,所述沉氟大修渣粉末粒径为100-200目。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤2)中,所述缓冲溶液的pH为8-9,沉氟大修渣粉末与缓冲溶液的固液比为1g:(3-10)mL。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤3)中,所述单宁酸与沉氟大修渣粉末的质量比为(0.5-1.0):5。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤3)中,所述超声处理时间为15-30min,所述加热温度为25-60℃,搅拌时间为12-24h,转速为350-450rpm。

7. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤3)中,所述十八烷基胺或六甲基二硅烷胺与沉氟大修渣粉末用量比为(5-7)mL:5g。

8. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤3)中,所述热拌处理温度为60℃,热拌处理时间为1-2h,静置温度为25-60℃,静置时间为12-18h。

9. 一种改性沥青,其特征在于,利用权利要求1所述的基于单宁酸的改性大修渣改性剂与SBS共同对沥青进行改性,得到复合改性沥青。

10. 根据权利要求9所述的复合改性沥青,其特征在于,所述改性大修渣掺入量为沥青总质量的1.0-2.0%。

## 一种基于单宁酸的改性大修渣及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于固体废物绿色资源化再利用技术领域,具体涉及一种基于单宁酸的改性大修渣及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 铝电解生产行业在生产过程中无法避免的会产生各种废弃物,大修渣(Overhaul Waste Residues,OWRs)为各种废弃物中产量较大的一种。近年,大修渣因为其所携带的污染成分毒性高、含量高等特点被国家列为危险废弃物,按照国家危险废弃物标准对其进行无害化处理会极大增加铝工业生产行业的成本。因此,为降低大修渣的处理成本以缓解铝电解生产工业成本上升对行业发展造成的压力,对大修渣的回收再利用途径的研究成为当今环境、化工等研究领域的热点。大修渣资源化再利用工艺较少,尤其是在湿法工艺类别中,在早期多为直接生成无机盐以达到令大修渣无害化以及进一步再利用的目的。此类方法得到的资源化大修渣为无机盐材料,氟化物中的氟元素以离子形式存在,易于水溶液侵蚀条件下快速溶出,稳定性不佳。因此,要探究新的氟化物资源化工艺,应优化大修渣资源化工艺加强固化氟化物的长期稳定性,并在使用过程中既发挥大修渣无机盐自身良好的力学性能,同时保证大修渣产物不会直接与环境接触,最终达成资源化大修渣长期稳定、有效利用的目的。

[0003] 铝工业大修渣湿法资源化处理工艺早期方法主要是使用各种无机氟离子固化剂,例如氟化钙、氯化钙、氧化钙等钙剂,通过离子反应生成沉淀以固化游离的氟离子。该种方式虽可以达成将大修渣资源化的目的,但是在实际使用过程中具有以下几个问题:

[0004] (1) 固化氟化物稳定性差。无机沉降氟化物在短时间实际使用中,其固化的氟离子会因空气、雨水等自然环境侵蚀而溶出至自然环境中。

[0005] (2) 氟化物回收成本高。湿法处理的大修渣废液中氟离子含量无法直接达到国家废水排放标准,氟化物沉降后的废水仍需使用其他工艺进行除氟。

[0006] (3) 再利用途径少。现今资源化工艺得到的大修渣活性较低,在实际使用中性能表现不佳。

[0007] 因此,需探究一种经济、简便的改性工艺,以解决资源化大修渣过程中废水以及产品化学活性低的问题,将改性大修渣作为工程材料改性剂用以增加建材的使用性能。

### 发明内容

[0008] 为解决上述技术问题,本发明提供一种基于单宁酸的改性大修渣及其制备方法和应用,通过加入单宁酸,将作为无机物的大修渣表面转化为具有羟基及亚氨基的有机表面,同时借由这些活性基团将疏水基团接枝在大修渣粉末表面上,最终得到产物十八烷基胺/单宁酸复合改性大修渣(ODA/T-OWRs)或六甲基二硅烷胺/单宁酸复合改性大修渣(HMDS/T-OWRs)。该产品作为改性剂应用于沥青路面,可达到提高改性沥青的粘弹性、抗形变能力的作用。

[0009] 为实现上述目的,本发明提出如下技术方案:

[0010] 技术方案一:一种基于单宁酸的改性大修渣,通过单宁酸的自聚反应在大修渣粉末表面形成单宁酸聚合物包覆层,然后通过化学接枝法将具有疏水功能的官能团接枝于包覆层表面形成疏水保护层,得到的产品即为基于单宁酸的改性大修渣;其中,所述具有疏水功能的官能团的物质为十八烷基胺或六甲基二硅烷胺。

[0011] 技术方案二:一种基于单宁酸的改性大修渣的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 1) 将大修渣粉末进行沉氟处理,过滤,烘干,研磨,得到沉氟大修渣粉末;

[0013] 2) 将沉氟大修渣粉末与缓冲溶液混合,得到大修渣溶液;

[0014] 3) 在大修渣溶液中加入单宁酸后超声处理,加热搅拌,过滤,洗涤,干燥,重新研磨,得到的产品直接浸泡在十八烷基胺或六甲基二硅烷胺中并进行热拌处理,静置,得到的产品进行清洗、干燥并研磨,即得基于单宁酸的改性大修渣。

[0015] 操作过程中,每次研磨粒径均与大修渣粉末粒径相同。

[0016] 进一步地,步骤1)中,所述沉氟大修渣粉末粒径为100-200目。

[0017] 进一步地,步骤2)中,所述缓冲溶液的pH为8-9,沉氟大修渣粉末与缓冲溶液的固液比为1g:(3-10)mL。

[0018] 进一步地,步骤3)中,所述单宁酸与沉氟大修渣粉末的质量比为(0.5-1.0):5。

[0019] 所述沉氟处理是将大修渣中的可溶性氟化物沉降为不可溶性氟化物的沉氟方法,主要是使用可以与氟离子发生沉降反应的无机、有机物作为沉降剂,得到沉氟大修渣应具有较为稳定、坚硬的性质;沉降剂可选无水氯化钙,其可提供 $\text{Ca}^{2+}$ 改变反应过程中的沉降反应方向,同时借助与单宁酸进行的螯合反应,加速单宁酸的聚合速率。

[0020] 进一步地,步骤3)中,所述超声处理时间为15-30min,所述加热温度为25-60℃,搅拌时间为12-24h,转速为350-450rpm。

[0021] 进一步地,步骤3)中,所述十八烷基胺或六甲基二硅烷胺与沉氟大修渣粉末用量比为(5-7)mL:5g。

[0022] 进一步地,步骤3)中,所述热拌处理温度为60℃,热拌处理时间为1-2h,静置温度为25-60℃,静置时间为12-18h。

[0023] 技术方案三:一种复合改性沥青,利用基于单宁酸的改性大修渣改性剂与SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物)共同对沥青进行改性,得到复合改性沥青(OWRs/SBS)。将改性大修渣掺入沥青中时,保持150-200℃恒温,在350-450rpm转速下分散改性大修渣,使大修渣粉末均匀分散在沥青中。

[0024] 所述改性大修渣掺入量为沥青总质量的1.0-2.0%,所述SBS掺入量为沥青总质量的5%。

[0025] 本发明反应原理:

[0026] 基于氟离子自身性质使用钙剂或其他金属离子与之发生反应形成硬质沉淀,之后通过单宁酸的自聚合反应在沉氟大修渣粉末表面黏附单宁酸包裹层,这个过程中由于已有氟化物沉淀粉末也会被包裹,导致溶液中直接接触溶液的沉降物变少,促进溶液中的氟离子继续沉降。最后通过单宁酸包裹大修渣表面的大量羟基与改性剂的氨基发生迈克尔加成和席夫碱反应,将亲油疏水基团接枝于大修渣粉末表面。

[0027] 本发明采用单宁酸作为包覆层保护大修渣的内核,保证大修渣在使用过程中不会

直接与环境接触:单宁酸包覆层作为有机聚合物,具有很好的稳定性、包覆性。在改性过程中可以以大修渣粉末为核形成核壳结构,同时还使用化学接枝法在单宁酸包裹层外接枝疏水基团,进一步形成疏水保护层,既保留了大修渣作为无机盐所具有的优秀力学性能,又大大提升了资源化大修渣的长期稳定性。

[0028] 本发明利用单宁酸自聚合反应,在沉降过程中包裹已沉降的氟化物,改变沉降反应过程中沉淀在溶液中的数量,促进废水中的游离氟离子进一步沉降,同时全工艺步骤少,因此成本较低:在资源化大修渣工艺中,单宁酸自聚合形成包覆层包裹溶液中的固体粉末,隔绝其与溶液的接触。离子沉降反应作为可逆反应,最终溶液里氟离子浓度受反应环境下溶度积控制。通过单宁酸的包裹可以减少沉淀在溶液中的数量,从而令溶液中的氟离子进一步与钙离子沉淀,突破了常规工艺中无机钙剂直接沉降氟离子的极限能力,令本工艺产生的废水中氟离子含量可以达到直接排放的浓度,大大降低了资源化成本。

[0029] 将在大修渣表面进行化学接枝,使其适用于在沥青中作为改性剂:沥青与无机盐粉末的相容性差,无机盐粉末中的金属阳离子会降低沥青的使用寿命。因此选择在单宁酸包裹层上进行疏水基团的接枝,改善资源化大修渣与沥青的相容性,同时进一步防止水直接与资源化大修渣粉末接触导致其电离出金属阳离子损害沥青使用寿命。同时,沥青作为油性有机物可以很好的保护资源化大修渣,进一步加强其稳定性。

[0030] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0031] 1、本发明反应过程中加入单宁酸,于大修渣粉末表面粘附,迅速沉积、聚集在其表面而形成聚单宁酸包覆层,该包覆层稳定性持久,能够作为纽带增加无机的大修渣粉末与沥青的结合力;且沉积的聚单宁酸层还具有羟基、亚胺基等官能团,为进一步功能化提供大量的活性基团,易与十八烷基胺、六甲基二硅烷胺等物质中的胺基发生席夫碱等反应,进一步促进疏水官能团高效接枝于大修渣粉末表面。

[0032] 2、本发明很好的改善了大修渣粉末作为无机材料与沥青的低相容性,帮助大修渣粉末更好更均匀分散在沥青中,从而提供立体的力学支撑,加强沥青的弹性。同时大修渣粉末二次改性得到的疏水官能团可以提高沥青的疏水性能,以提升沥青的抗水损能力,且对于大修渣本身而言也可以很好的保证氟化物沉淀无法与水直接接触,导致氟化物电离生成氟离子流入环境中。

## 附图说明

[0033] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0034] 图1为本发明应用实施例4和对比例1的大修渣/SBS复合改性沥青复数剪切模量 $G^*$ (10Hz)随温度的变化对比图;

[0035] 图2为本发明应用实施例5和对比例2的大修渣/SBS复合改性沥青复数剪切模量 $G^*$ (10Hz)随温度的变化对比图;

[0036] 图3为本发明应用实施例6和对比例3的大修渣/SBS复合改性沥青复数剪切模量 $G^*$ (10Hz)随温度的变化对比图;

[0037] 图4为单宁酸加入量对大修渣中氟离子浓度的影响；

[0038] 图5为大修渣改性前后毒性浸泡实验。

### 具体实施方式

[0039] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式，该详细说明不应认为是对本发明的限制，而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0040] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式，并非用于限制本发明。另外，对于本发明中的数值范围，应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0041] 除非另有说明，否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料，但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入，用以公开和描述与本发明所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时，以本说明书的内容为准。

[0042] 在不背离本发明的范围或精神的情况下，可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化，这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本申请说明书和实施例仅是示例性的。

[0043] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等，均为开放性的用语，即意指包含但不限于。

[0044] 试验过程中各批次大修渣中氟离子浓度不同，需对处理样品进行测试得出沉氟理论量。本发明所用大修渣通过标准浸泡流程测试在固液比为10g:100mL条件下，浸出溶液中氟离子浓度为2523.75mg/L。通过摩尔数计算理论无水氯化钙加入量为7.38g/L，工艺流程中无水氯化钙实际加入量为理论值的5倍，即36.9g/L。

[0045] Tris-HCl缓冲液的制备：将0.6057g的Tris（三羟甲基氨基甲烷）溶于100mL水中，用1mol HCl溶液滴定至pH即可。

[0046] 实施例1

[0047] (1) 称取5g筛至100目的大修渣于50mL水溶液中，在50℃恒温加热磁力搅拌器中溶出30min，将总量为36.9g/L的无水氯化钙分两次加入，每次加入无水氯化钙后沉氟10min，真空抽滤得到产物放入60℃烘箱中8h，备用；

[0048] (2) 将步骤(1)所得沉氟大修渣重新研磨至100目，再于60℃烘箱中除水2h，得到大修渣粉末；

[0049] (3) 将步骤(2)中得到的5g大修渣粉末置于50mL pH为8.5的Tris-HCl缓冲液中，加入单宁酸0.5g于超声细胞破碎仪中超声15min，超声温度通过暂停超声或物理散热方式控制在60℃以下，完成后在35℃下以350rpm的转速搅拌12h；

[0050] (4) 反应完成后的产物过滤，使用无水乙醇和水反复洗涤3次，在60℃烘箱中干燥12h，得到产物重新研磨至100目，将其直接浸泡在5mL ODA或HMDS溶液中热拌1h，热拌温度为60℃，之后于45℃下恒温放置12h，最终产物使用无水乙醇和水反复洗涤3次，烘干并研磨

成100目,即得到改性大修渣,记为十八烷基胺/单宁酸复合改性大修渣 (ODA/T-OWRs) 或六甲基二硅烷胺/单宁酸复合改性大修渣 (HMDS/T-OWRs)。

#### [0051] 实施例2

[0052] (1) 称取5g筛至150目的大修渣于50mL水溶液中,在55℃恒温加热磁力搅拌器中溶出30min,将总量为36.9g/L的无水氯化钙分两次加入,每次加入无水氯化钙后沉氟10min,真空抽滤得到产物放入60℃烘箱中8h,备用;

[0053] (2) 将步骤(1)所得沉氟大修渣重新研磨至150目,再于60℃烘箱中除水2h,得到大修渣粉末;

[0054] (3) 将步骤(2)中得到的5g大修渣粉末置于50mLpH为8.0的Tris-HCl缓冲液中,加入单宁酸0.75g于超声细胞破碎仪中超声20min,超声温度通过暂停超声或物理散热方式控制在60℃以下,完成后在40℃下以400rpm的转速搅拌18h;

[0055] (4) 反应完成后的产物过滤,使用无水乙醇和水反复洗涤3次,在60℃烘箱中干燥12h,得到产物重新研磨至150目,将其直接浸泡在6.5mL ODA或HMDS溶液中热拌1.5h,热拌温度为60℃,之后于50℃下恒温放置13h,最终产物使用无水乙醇和水反复洗涤3次,烘干并研磨成150目,即得到改性大修渣,记为十八烷基胺/单宁酸复合改性大修渣 (ODA/T-OWRs) 或六甲基二硅烷胺/单宁酸复合改性大修渣 (HMDS/T-OWRs)。

#### [0056] 实施例3

[0057] (1) 称取5g筛至200目的大修渣于50mL水溶液中,在55℃恒温加热磁力搅拌器中溶出30min,将总量为36.9g/L的无水氯化钙分两次加入,每次加入无水氯化钙后沉氟10min,真空抽滤得到产物放入60℃烘箱中8h,备用;

[0058] (2) 将步骤(1)所得沉氟大修渣重新研磨至200目,再于60℃烘箱中除水2h,得到大修渣粉末;

[0059] (3) 将步骤(2)中得到的5g大修渣粉末置于50mLpH为8.5的Tris-HCl缓冲液中,加入单宁酸1.0g于超声细胞破碎仪中超声30min,超声温度通过暂停超声或物理散热方式控制在60℃以下,完成后在45℃下以450rpm的转速搅拌12h;

[0060] (4) 反应完成后的产物过滤,使用无水乙醇和水反复洗涤3次,在60℃烘箱中干燥12h,得到产物重新研磨至200目,将其直接浸泡在5mL ODA或HMDS溶液中热拌1h,热拌温度为60℃,之后于45℃下恒温放置14h,最终产物使用无水乙醇和水反复洗涤3次,烘干并研磨成200目,即得到改性大修渣,记为十八烷基胺/单宁酸复合改性大修渣 (ODA/T-OWRs) 或六甲基二硅烷胺/单宁酸复合改性大修渣 (HMDS/T-OWRs)。

#### [0061] 应用实施例4

[0062] 称取150g的SK-70A沥青在135℃烘箱中烘干2h以除去多余的水分,将实施例1得到的HMDS/T-OWRs或ODA/T-OWRs与SBS加入沥青中,保持150℃恒温,在5000rpm高速剪切机下剪切2h,并在400rpm高速剪切机下分散2h,即得到HMDS/T-OWRs/SBS或ODA/T-OWRs/SBS复合改性的沥青;HMDS/T-OWRs或ODA/T-OWRs掺入量为沥青总质量的1%,SBS掺入量为沥青总质量的5%。

#### [0063] 应用实施例5

[0064] 称取150g的SK-70A沥青在135℃烘箱中烘干2h以除去多余的水分,将实施例2得到的HMDS/T-OWRs或ODA/T-OWRs与SBS加入沥青中,保持165℃恒温,在5000rpm高速剪切机下

剪切2h,并在450rpm高速剪切机下分散2h,即得到HMDS/T-OWRs/SBS或ODA/T-OWRs/SBS复合改性的沥青;HMDS/T-OWRs或ODA/T-OWRs掺入量为沥青总质量的1.5%,SBS掺入量为沥青总质量的5%。

[0065] 应用实施例6

[0066] 称取150g的SK-70A沥青在135℃烘箱中烘干2h以除去多余的水分,将实施例3得到的HMDS/T-OWRs或ODA/T-OWRs与SBS加入沥青中,保持175℃恒温,在5000rpm高速剪切机下剪切2h,并在450rpm高速剪切机下分散2h,即得到HMDS/T-OWRs/SBS或ODA/T-OWRs/SBS复合改性的沥青;HMDS/T-OWRs或ODA/T-OWRs掺入量为沥青总质量的2.0%,SBS掺入量为沥青总质量的5%。

[0067] 对比例1

[0068] 同应用实施例4,区别在于,将实施例1中的HMDS/T-OWRs或ODA/T-OWRs替换成仅沉氟处理的OWRs,得到OWRs/SBS复合改性沥青。

[0069] 对比例2

[0070] 同应用实施例5,区别在于,将实施例1中的HMDS/T-OWRs或ODA/T-OWRs替换成仅沉氟处理的OWRs,得到OWRs/SBS复合改性沥青。

[0071] 对比例3

[0072] 同应用实施例6,区别在于,将实施例1中的HMDS/T-OWRs或ODA/T-OWRs替换成仅沉氟处理的OWRs,得到OWRs/SBS复合改性沥青。

[0073] 试验例1

[0074] 将应用实施例4-6、对比例1-3以及对照组(只添加SBS的改性沥青,SBS掺入量为沥青总质量的5%)进行DSR测试,具体是将1.0g沥青浇注在直径为25mm的试验板中心,移动试验板将挤压两个试验板间的沥青,加热试件修整器,修正周边多余的沥青,然后调整间隙到1mm的试验间隙。温度平衡时,设备将自动以10rad/s的频率和选择的应力目标值进行试验,记录和计算均由数据采集系统完成(需要说明,附图1-3中的HMDS-TA-OWRs和ODA-TA-OWRs/SBS即为实施例中的HMDS/T-OWRs和ODA/T-OWRs/SBS)。

[0075] 图1是应用实施例4、对比例1所得产物的测试的储能模量对比图。从图1可知,两种改性沥青的复数剪切模量 $G^*$ 在相同温度时,应用实施例4中HMDS/T-OWRs或ODA/T-OWRs/SBS复合改性沥青的复数剪切模量 $G^*$ 均大于对比例1中仅沉氟处理OWRs/SBS改性沥青的复数剪切模量 $G^*$ ,证明经过单宁酸和六甲基二硅烷胺、十八烷基氨改性过后的大修渣,在加入到沥青中后,会使得沥青变硬,从而提高了其抵抗形变的能力。

[0076] 图2是应用实施例5、对比例2所得产物的测试的储能模量对比图。从图2可知,两种改性沥青的储能 $G'$ 在相同温度时,HMDS/T-OWRs或ODA/T-OWRs/SBS复合改性沥青的储能模量 $G'$ 均大于仅沉氟处理OWRs/SBS改性沥青的储能模量 $G'$ ,说明HMDS/T-OWRs或ODA/T-OWRs改性沥青的弹性性能增强。

[0077] 图3是应用实施例6、对比例3所得产物的测试的储能模量对比图。从图3可知,两种改性沥青在相同温度时HMDS/T-OWRs或ODA/T-OWRs/SBS复合改性沥青的损失模量 $G''$ 均大于仅沉氟处理OWRs/SBS改性沥青的损失模量 $G''$ ,说明HMDS/T-OWRs或ODA/T-OWRs改性沥青的粘性性能增强。

[0078] 由图1-3可知,HMDS/T-OWRs或ODA/T-OWRs/SBS复合改性沥青的复数剪切模量 $G^*$ 、

储能模量 $G'$ 和损失模量 $G''$ 均大于仅沉氟处理OWRs/SBS改性沥青。这说明在粘性得到提高的同时,弹性也得到了一定的提高。证明经过改性后的大修渣粉末加入沥青后能有效提高沥青的粘弹性能及抗形变能力。

[0079] 试验例2

[0080] 探讨单宁酸加入量对大修渣中氟离子浓度的影响,方法同实施例3,区别在于,单宁酸加入量分别为0g、0.25g、0.5g、0.75g、1.0g、1.25g,结果如图4所示。

[0081] 从图4中可以看出,随着单宁酸加入量的增加,氟离子浓度逐渐降低,加入量为1.0g时氟离子浓度达到最低,但是当继续增加单宁酸用量时,氟离子浓度略有增加,这证明在0.75g时单宁酸已将大修渣完全包裹,0.75g是性能达标的最低加入点。

[0082] 试验例3

[0083] 将实施例3得到的六甲基二硅烷胺/单宁酸复合改性大修渣与改性前的大修渣进行毒性浸泡实验,结果如图5所示。

[0084] 从图5中可以看出,改性大修渣在长时间毒性浸泡实验中表现出明显的氟化物封存能力,虽然在前期会出现一定的浸出情况,但是可以看到平稳后的氟离子浓度具有很好的稳定性,50多天的浸泡过程中氟离子浓度几乎不变。

[0085] 将实施例3得到的改性大修渣作为改性剂加入沥青之后,沥青自身会形成改性剂表面的保护层,改性后的改性剂在沥青中分布均匀,表界面力强,沥青会均匀且严密的包覆改性剂表面,因此在实际使用过程中会表现出更好的保护效果。

[0086] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

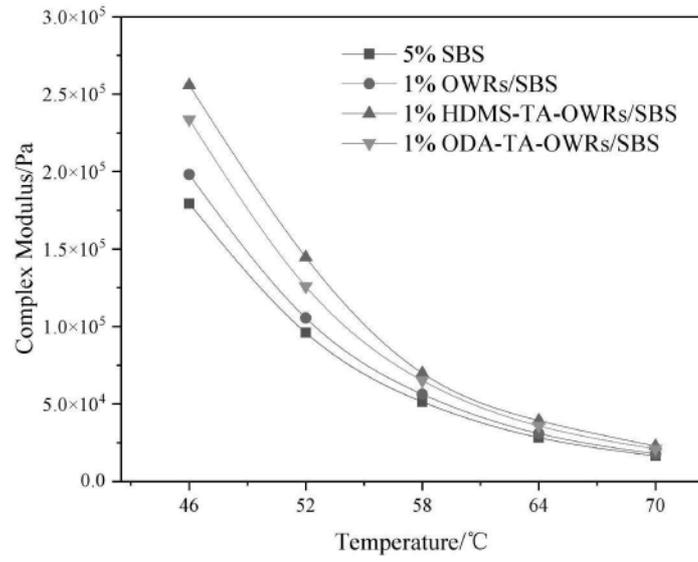


图1

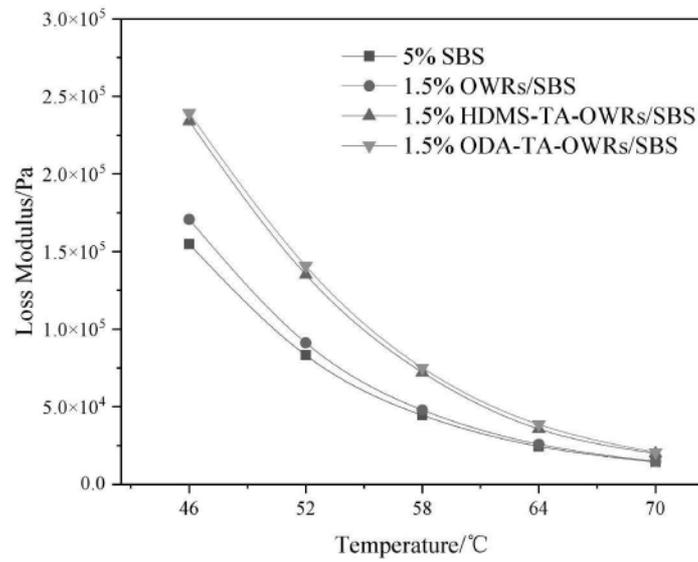


图2

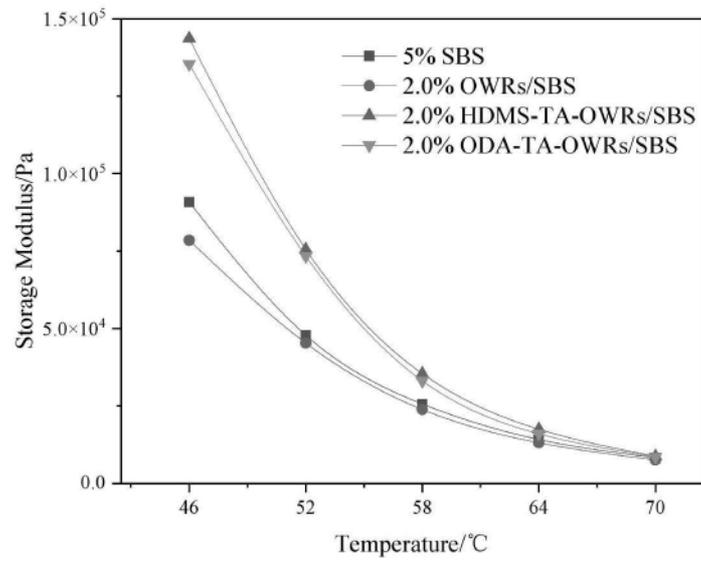


图3

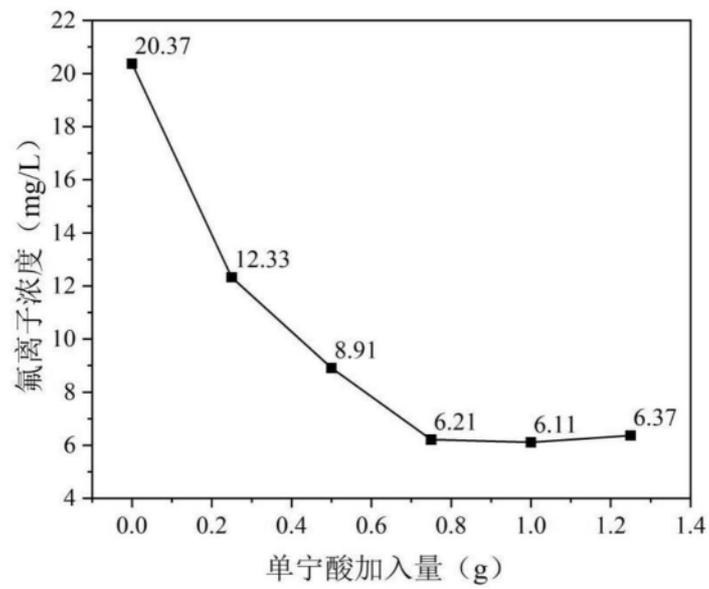


图4

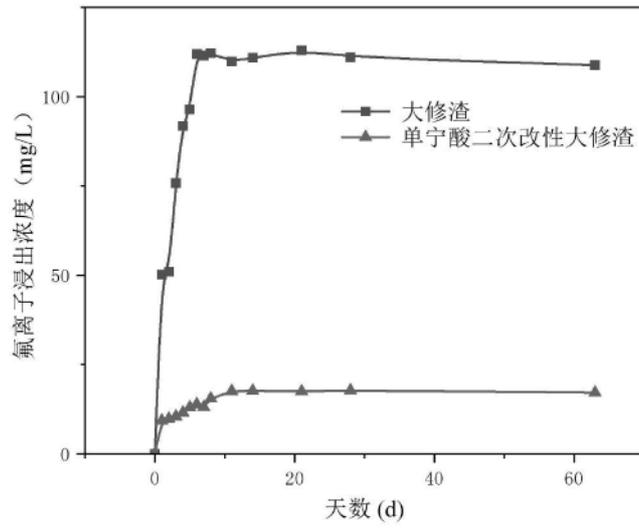


图5