

焦化硫膏改性沥青特性及机理研究

刘奕东

(鄂尔多斯市交通建设工程质量监督局, 内蒙古 鄂尔多斯 017000)

摘要:为了探究焦化硫膏对沥青改性的改性效果和机理,对不同焦化硫膏掺量及养护龄期下改性沥青的物理性能、流变性能和红外光谱特性进行分析。结果表明:焦化硫膏改性沥青的黏滞性、感温性和流变特性均有提高。红外光谱分析发现,改性初期改性剂与沥青发生反应,生成新的物质,属于化学改性;随后,化学反应停止,主要为物理改性。

关键词: 焦化硫膏; 物理性能; 流变性能; 红外光谱

1 前言

随着中国能源升级和环保要求的提高,在煤炼焦及合成氨过程中的副产物,焦化硫膏的有效利用已迫在眉睫。焦化硫膏以低品位硫磺为主,此外还包括脱硫催化剂和焦油类多环芳烃等物质。以往针对焦化硫膏的处理主要以制备高纯度硫磺为目标。但随着社会对环保的需求,提纯过程中的能耗和污染排放使其越来越受到限制。因此寻找焦化硫膏的资源化处理已迫在眉睫。目前针对硫磺改性沥青的研究已取得不错的进展。而含有多种杂质的焦化硫膏对沥青的改性作用目前尚不明朗。

岳贞菊发现硫磺主要与沥青发生化学反应,沥青四组分比例发生变化,并建立了改性机理模型;杨锡武对硫磺改性沥青混合料的力学性能和路用性能测试结果显示,其动稳定度和疲劳寿命提高了1倍。但硫磺对沥青进行改性时会产生 SO_2 、 H_2S 等有毒气体,对

施工操作人员的健康造成影响。虽然后续研究通过添加烟雾抑制剂降低了有毒气体的排放,但也导致其成本上升。此外,硫磺对沥青的低温性能改善并不明显。现有对焦化硫膏改性沥青性能的研究发现,焦化硫膏内的脱硫催化剂一定程度上可以抑制改性过程有害气体的产生,而焦化硫膏中的多环类芳香烃可以提高沥青的润湿和黏附性能。

基于此,该文在国内外已有焦化硫膏改性沥青研究的基础上,对焦化硫膏改性沥青的性能和化学改性过程进行分析。

2 试验原材料及研究目的

2.1 原材料

研究采用的焦化硫膏和90#基质沥青的材料性能指标如表1、2所示。由于煤炭原材不同,不同厂商生产的焦化硫膏其杂质中组分含量及Fe、Br等微量元素有所不同,但杂质主要类型无明显区别。

- *****
- [5] 张磊. 热再生沥青混合料设计及性能试验研究[D]. 重庆交通大学硕士学位论文,2014.
- [6] 牛文广. 沥青路面就地热再生技术现状与发展历程[J]. 中外公路, 2019(5).
- [7] Widiatmoko Iswandaru. Mechanistic—Empirical Mixture Design for Hot Mix Asphalt Pavement Recycling[J]. Construction and Building Materials, 2008(22): 77—87.
- [8] Pranshoo Solanki, Musharraf Zaman, David Adje, et al. Effect of Recycled Asphalt Pavement on Thermal Crack-

- ing Resistance of Hot—Mix Asphalt[J]. International Journal of Geomechanics, 2015, 15(5): 1—9.
- [9] Tao Ma, Hao Wang, Xiaoming Huang, et al. Laboratory Performance Characteristics of High Modulus Asphalt Mixture with High—Content RAP[J]. Construction and Building Materials, 2015(101): 975—982.
- [10] 况栋梁. 渗透型再生剂的制备及其对再生沥青及混合料性能的影响[D]. 武汉理工大学博士学位论文, 2012.

表 1 焦化硫膏组成成分

组成成分	含量/%
硫磺	92.54
硫氰酸铵等水溶性杂质	1.37
焦油类多环芳烃等杂质	6.09

表 2 基质沥青性能指标

性能指标	单位	检测结果	技术要求	试验方法
25℃针入度	0.1 mm	85.2	80~100	T0604
针入度指数		-1.4	-1.5~+1.0	T0604
软化点	℃	45.7	≥44	T0606
60℃动力黏度	Pa·s	173	≥140	T0620
10℃延度	cm	98	≥20	T0605
溶解度(三氯乙烯)	%	99.98	≥99.5	T0607
密度	g/cm ³	1.037		T0603

2.2 焦化硫膏改性沥青制备

焦化硫膏改性沥青制备过程如下:首先将一定量的沥青加热至 135~140℃;其次按照固定的质量比例将焦化硫膏添加至液态的沥青中;最后在 140℃条件下搅拌 30 min,转速控制在 2 000 r/min。搅拌完成后将制备好的焦化硫膏改性沥青倒入后续试验试模中,冷却至室温。

研究采用焦化硫膏掺量(质量比)10%、20%、30%、40%制备 4 种焦化硫膏改性沥青,分别命名为 10%CSP、20%CSP、30%CSP、40%CSP。此外,该文还对养护龄期与改性沥青性能形成之间的关系进行分析。将改性沥青试件置于室温下进行养护,养护时间最短为 0 d,最长为 20 d。

2.3 研究目的

研究包括 3 个部分:对焦化硫膏改性沥青在不同掺量和养护龄期下的物理性能、流变性能及红外光谱结果进行研究。

3 焦化硫膏改性沥青物理性能

3.1 黏滞性能

研究采用针入度(25℃)和布氏旋转黏度(135℃)来表征焦化硫膏改性沥青的黏滞性能。

(1) 针入度

图 1 为随着养护龄期的增加,4 种改性剂掺量下

改性沥青的针入度试验结果。

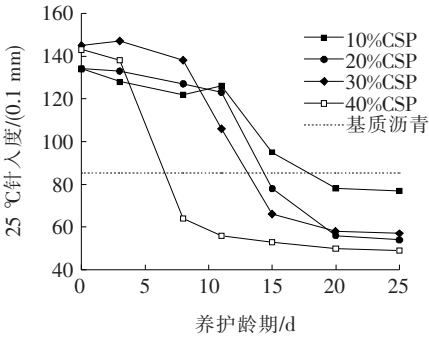


图 1 不同掺量焦化硫膏改性沥青针入度随养护龄期的变化

从图 1 可知:养护龄期对 4 种改性沥青的影响基本一致。刚制备的改性沥青针入度远高于基质沥青,随后不断降低;养护 20 d 后针入度基本稳定,并小于基质沥青。究其原因,在改性沥青初步制备后,焦化硫膏中溶解态的硫稀释了沥青,提高了针入度;随着硫不断结晶析出,改性沥青的黏滞性提高,针入度降低。此外,硫氰酸铵等水溶性杂质也具有降低针入度的效果。

改性沥青针入度随养护龄期的变化速率与焦化硫膏的掺量成正比;10%CSP 的针入度与另外 3 种之间存在较大差值;30%CSP 的初始针入度值最高。以上现象与硫磺在沥青中的溶解度有关。硫磺在沥青中的溶解度为 20%~25%,使得 30%CSP 中溶解态硫与结晶态硫的比例处于较优的状态。

(2) 布氏旋转黏度

图 2 为 4 种掺量下焦化硫膏改性沥青布氏旋转黏度随养护龄期的变化。

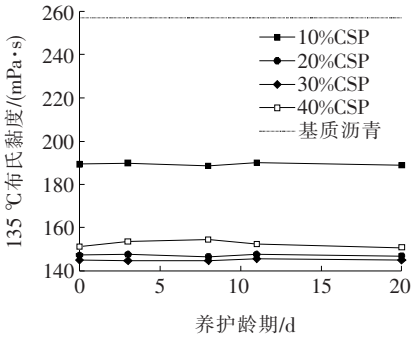


图 2 不同掺量焦化硫膏改性沥青旋转黏度随养护龄期的变化

由图 2 可知:焦化硫膏降低了沥青的旋转黏度,但旋转黏度的下降幅度与改性剂掺量之间并非线性关系。此外,养护龄期对改性沥青布氏黏度的影响并不显著。分析其原因主要有以下 3 点:①在布氏旋转黏度的试验条件下,焦化硫膏的黏度仅为 8 mPa·s,远

小于沥青黏度,拉低了改性沥青的旋转黏度;② 135℃的试验条件使得改性沥青中的硫磺均处于熔融状态,不存在结晶硫,导致布氏黏度随养护龄期的变化不明显;③ 硫磺在沥青中的溶解度导致掺量对旋转黏度产生非线性影响。

3.2 感温性能

(1) 针入度指数(PI)

图3为不同养护龄期下4种改性剂掺量的焦化硫膏改性沥青的针入度指数试验结果。

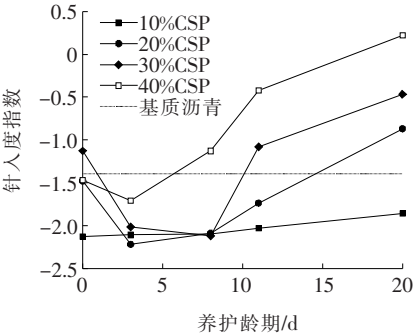


图3 不同掺量焦化硫膏改性沥青针入度指数随养护龄期的变化

从图3可知:20% CSP、30% CSP、40% CSP的针入度指数随着养护龄期的增加,先升高后降低。在养护初期,4种改性沥青均经历了针入度指数低于基质

沥青的阶段,表明焦化硫膏改性沥青在养护初期感温性较差,表现出了溶胶型沥青结构的特点。在养护20 d时,20% CSP、30% CSP、40% CSP的针入度指数均高于基质沥青的针入度指数及自身针入度指数的初始值,说明焦化硫膏对改性沥青的感温性具有显著影响。以上现象可能由于多环芳香烃使改性沥青结构从溶胶型向溶-凝胶型转变而引起。

(2) 黏温曲线

图4为4种改性沥青在养护20 d后的黏温曲线试验结果。

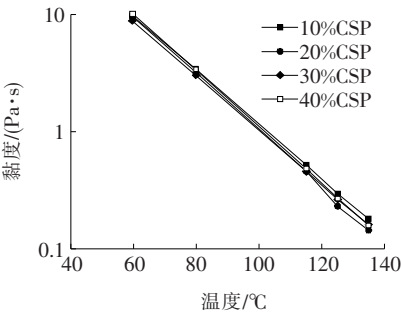


图4 不同掺量焦化硫膏改性沥青黏温曲线

从图4可以看出:不同的焦化硫膏掺量对黏温曲线的影响并不明显。表3为计算得到的4种改性剂添加比例下焦化硫膏改性沥青的施工温度。

表3 焦化硫膏改性沥青施工温度

沥青种类	拌和温度/℃			压实温度/℃		
	最大值	中值	最小值	最大值	中值	最小值
10% CSP	133.97	138.61	136.29	124.37	128.59	126.48
20% CSP	128.33	132.55	130.44	119.59	123.43	121.51
30% CSP	130.13	134.59	132.36	120.90	124.95	122.93
40% CSP	129.60	133.90	131.75	120.70	124.61	122.65
90# 基质沥青	139.71	143.94	141.83	130.98	134.82	132.90

从表3可以看出:焦化硫膏的掺入降低了拌和及压实温度,但下降程度和焦化硫膏掺量之间并无明显的线性关系。

3.3 高低温性能

(1) 软化点

图5为4种焦化硫膏改性沥青的软化点随养护龄期的变化结果。

由图5可知:新制改性沥青软化点均低于基质沥青,而养护完成后的改性沥青软化点大幅高于基质沥青。焦化硫膏的掺加量与软化点变化速率和变化幅度

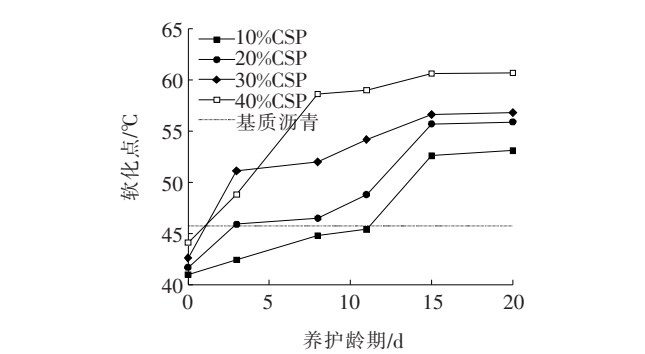


图5 不同养护龄期及掺量下改性沥青软化点

间存在明显的正相关关系。分析其原因是硫磺在沥青中的形态变化导致的。结晶态的硫磺对提高改性沥青高温稳定性有明显效果。此外,焦油类多环芳烃等杂质具有增强温度稳定性的效果,提高了改性沥青的软化点。

(2) 延度(5℃)

图 6 为 4 种焦化硫膏掺量的改性沥青在养护龄期为 0 d 及 20 d 时的延度(5℃)结果。

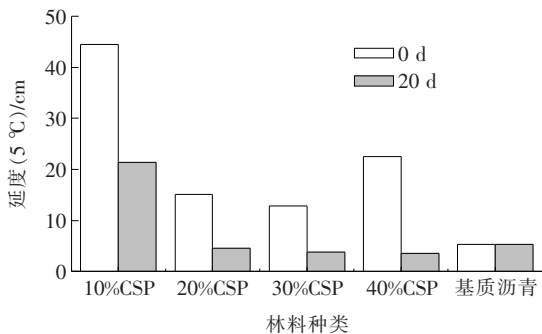


图 6 4 种改性沥青延度结果

从图 6 可以看出:在养护初期,改性沥青表现出明显的溶胶型特征,延度相较于基质沥青有很大的提高。但在养护 20 d 后,延度相较于初值均有较大的降低,甚至除 10%CSP 外其他 3 种改性沥青延度均低于基质沥青。这是由于随着养护时间的增加,结晶硫析出增多,导致改性沥青从柔性的溶胶型向半刚性结构转变,降低了其低温延展性。此外,焦化硫膏中的硫氰酸铵等水溶物质也会导致改性沥青的低温延展性显著恶化。

4 焦化硫膏改性沥青流变性能

通过 DSR 试验,以恒定频率 10 rad/s 在一定温度范围内对 4 种焦化硫膏掺量下的改性沥青进行研究,分析其流变特性随温度的变化。

4.1 车辙因子

20~85℃范围内 4 种改性沥青的车辙因子如图 7 所示。

由图 7 可知:温度升高,车辙因子降低,4 种改性沥青的弹性性能逐渐降低。当温度小于 50℃时,焦化硫膏改性沥青的车辙因子均低于基质沥青;但随着温度的增加,降低的程度减弱。总体来看,焦化硫膏降低了沥青的车辙因子。

4.2 相位角

沥青的黏弹性性质可以通过相位角来表征。图 8

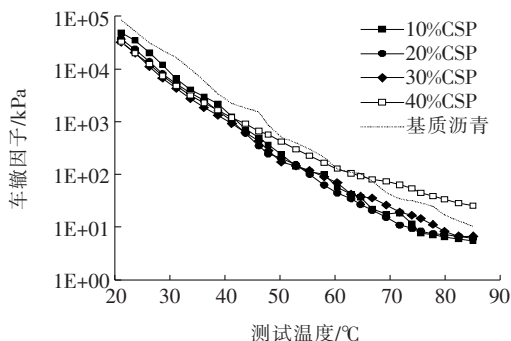


图 7 一定温度范围内的车辙因子

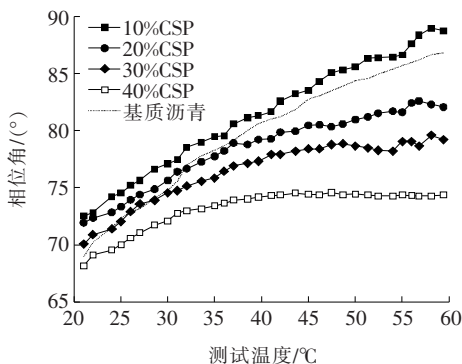


图 8 一定温度范围内的相位角

为该研究的相位角测试结果。

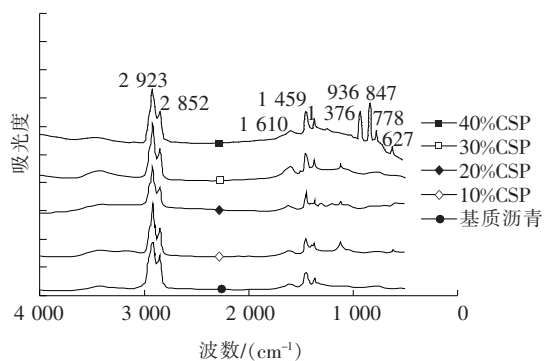
从图 8 可知:温度升高,相位角增加,改性沥青的黏性不断增强。20%CSP、30%CSP、40%CSP 的相位角均小于基质沥青,说明焦化硫膏掺量越高,改性沥青的高温稳定性能越好。

5 红外光谱结果分析

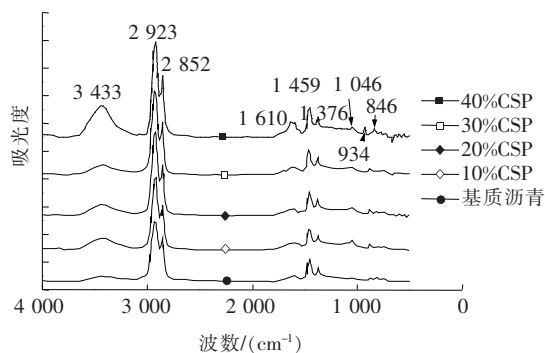
通过红外光谱对 4 种焦化硫膏改性沥青在刚制备完成和养护 20 d 后的分子结构进行分析来研究其改性过程在不同阶段的化学变化。结果如图 9 所示。

由图 9 可知:在相同时段,不同掺量下改性沥青的特征峰基本相同。而未养护和养护龄期 20 d 的改性沥青特征峰存在较大差异。

对于图 9(a),当焦化硫膏掺量为 10%时,相较于基质沥青出现了 $1\,124\text{ cm}^{-1}$ 和 627 cm^{-1} 两个波峰,对应物质砒 VS(SO_2)的不对称伸缩振动和 C—S 的振动,这是焦化硫膏和沥青中不存在的物质,说明发生了化学反应。随着焦化硫膏掺量的增加, $1\,246$ 、 846 和 778 cm^{-1} 处波峰开始逐步增强,分别对应 C=S 键吸收峰、CSP₂ 中萘的吸收峰和亚硫酸酯或硫酸酯中 VS (S—O—C) 的吸收峰。可知焦化硫膏在对沥青改性过



(a) 养护龄期为 0 d



(b) 养护龄期为 20 d

图9 红外光谱分析结果

程中发生了化学反应,产生了砒、亚硫酸酯等物质,促进了沥青分子链极性的增强。

图9(b)为养护20 d后的红外分析结果,与图9(a)对比发现 $C=S$ 、 $VS(SO_2)$ 和 $VS(S-O-C)$ 的吸收峰基本消失,说明在养护后期,焦化硫膏改性沥青中化学反应减少,主要体现为物理改性。

6 结论

研究分析了养护龄期、改性剂掺量对焦化硫膏改性沥青的物理性能、流变性能的影响;并通过红外光谱研究了焦化硫膏对沥青进行改性的化学反应过程。得到以下主要结论:

(1) 焦化硫膏随着养护龄期在溶解态和结晶态的变化影响着焦化硫膏改性沥青的物理性能。养护龄期、改性剂掺量和改性沥青的高温稳定性、黏滞性成正比相关,与温度敏感性成负相关。

(2) 焦化硫膏中的硫氰酸钠等水溶性杂质可以降低针入度,但会影响改性沥青的低温性能。焦油类多

环芳香烃杂质可以提高改性沥青的软化点。因此在改性时需要根据实际需要进行不同杂质含量焦化硫膏的选择。

(3) 提高焦化硫膏参加比例可以提高改性沥青的弹性特征。提高改性剂添加量,则改性沥青的相位角降低,改性沥青的弹黏转变过程放缓,使得改性沥青的高温抗变形能力得到提高。

(4) 焦化硫膏对沥青的改性过程分为化学改性和物理改性两个阶段。养护初期焦化硫膏同沥青间发生化学反应,生成了砒等物质,此阶段主要以化学改性为主;随着养护龄期的增加,生成物逐渐消失,硫磺开始以结晶硫为主,物理改性开始处于主导地位。

(5) 相较于硫磺改性沥青,焦化硫膏在对沥青低温性能的提升上具有明显的优势。

参考文献:

- [1] 岳贞菊. SEAM 改性沥青的化学改性机理研究[D]. 重庆交通大学硕士学位论文,2008.
- [2] 杨云东,周应新,周彬,等. SEAM 硫磺改性温拌技术在蒙新高速公路中的应用[J]. 公路,2009(4).
- [3] 胡小弟,高一鸣,林丽蓉,等. 赛欧铺改性沥青混合料温拌技术[J]. 武汉工程大学学报,2013(11).
- [4] 徐峰,柴林林,刘然,等. 硫磺 SBS 复合改性沥青混合料路用性能评价[J]. 中外公路,2016(4).
- [5] 杨锡武. SEAM 沥青混合料性能及其改性机理研究[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版),2010(2).
- [6] Keenan K., 宋金. SEAM 改性剂——硫磺在公路建设中的应用[J]. 硫酸工业,2004(3).
- [7] 何建平,李辉. 炼焦化学产品回收技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2006.
- [8] 李涛. 焦化硫膏提纯基础及改性沥青机制研究[D]. 太原理工大学博士学位论文,2019.
- [9] M O S, D P Y. Comparative Studies of the Modification of Coal Tar Pitch[J]. Fuel,1999,78(15):1 859—1 865.
- [10] 詹小丽,张肖宁,谭忆秋,等. 改性沥青低温性能评价指标研究[J]. 公路交通科技,2007(9).
- [11] Feng Z, Yu J, Han J. Effects of Thermal Oxidative Aging on Dynamic Viscosity, TG/DTG, DTA and FTIR of SBS— and SBS/Sulfur— Modified Asphalts[J]. Construction & Building Materials,2011,25(1):129—137.
- [12] 杨锡武,熊世银,角述兵,等. 硫磺改性沥青混合料性能及机理研究[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版),2009(3).