

油煤共炼物改性沥青微观结构研究

郭鹏飞¹,周新锋^{2*}

(1.榆林市公路局,陕西 榆林 710009;2.西安公路研究院,陕西 西安 710065)

摘要:为了研究油煤共炼物改性沥青的微观结构和改性机理,在SK-90[#]沥青中掺入5%、10%、15%、20%和25%(外掺法)油煤共炼物制成混合沥青,采用接触角、红外光谱、断面SEM和光电子能谱试验,研究混合改性沥青的性能和微观结构变化规律。结果表明:油煤共炼物与沥青混合后相容性较好;油煤共炼物改性沥青过程中发生了酯化反应,含羟基芳香化合物含量下降,含羰基的芳香化合物含量升高,宏观表现为油煤共炼物改性沥青具有良好的高温性能。

关键词:道路工程;油煤共炼物;改性沥青;微观结构

中图分类号:U414

文献标志码:A

0 引言

油煤共炼物是煤和催化裂化装置副产品油浆共同炼制柴油和石脑油的副产品,主要由沥青质和碳基材料组成。它是灰分、碳和氢含量较高的混合材料。油煤共炼物在油煤共炼燃油时的产量达到30%以上^[1-3]。为了实现这些高价值废弃物资源再生利用,陈茂山等^[4]通过对煤直接液化残渣的组成、结构与性质的分析,提出利用煤直接液化残渣制备沥青改性剂、中间相沥青、针状焦等产品;齐振东^[5]通过对萃取后的煤液化沥青的组成、结构和性质分析,提出了煤液化沥青的主要应用领域,即碳材料、配煤炼焦和道路沥青改性剂,煤液化沥青作为沥青改进剂进行道路铺设已进入实施阶段;冯雷等^[6]对煤液化残渣和胶粉复合改性沥青的性能及其混合料的路用性能进行了系统的试验研究,确定了煤液化残渣-胶粉复合改性沥青的制备工艺,发现煤液化残渣-胶粉复合改性沥青混合料具有良好的高温性能和水稳定性;季节等^[7]采用动态剪切流变仪与弯曲梁流变仪对胶浆的性能进行测试,发现煤液化残渣和矿粉的加入均能显著提高胶浆的高温性能,但对其低温及疲

劳性能会造成较大的损伤。通过对煤液化残渣改性沥青进行二次复合改性,论证了采用SBS或橡胶粉可以改善煤液化残渣改性沥青的低温性能,采用2%SBS和15%橡胶粉的煤液化残渣复合改性沥青性能能满足SBS改性沥青I-D的技术要求^[8-9];武昊^[10]采用红外光谱法、四组分法、凝胶色谱法、原子力显微镜法4种方法对煤液化残渣与石油沥青相容性的微观作用机理进行了研究。发现当石油沥青中的沥青质含量(不超过11%)和沥青胶体指数 I_c 值(不超过30%)较低时,其与煤液化残渣的相容性较好;罗蓉等^[11]采用动态剪切流变仪对90[#]基质沥青(改性前)和煤液化残渣改性沥青(改性后)进行不同扫描试验,论证了煤液化残渣改性沥青较90[#]基质沥青具有良好的强度、抵抗永久变形的能力和抵抗疲劳开裂的能力;谷小会^[12]利用元素、GPC、FTIR等分析方法,得出煤直接液化残渣的平均分子量为340;张德润等^[13]通过与天然改性沥青及基质沥青对比,发现煤直接液化残渣改性沥青与集料组合的水稳定性均优于基质沥青。

综上所述,前期研究首先论证了煤液化残渣作为沥青改性剂的可行性;其次针对煤液化残渣改性沥青及其他复合改性沥青的性能与基质沥青和

收稿日期:2022-04-07

基金项目:陕西省交通运输厅科研项目(编号:19-08K)

作者简介:郭鹏飞,男,正高级工程师.E-mail:1003306150@qq.com

*通信作者:周新锋,男,正高级工程师.E-mail:41393528@qq.com

SBS改性沥青进行对比分析,研究了煤液化残渣改性沥青性能的优缺点。论证了煤液化残渣改性沥青与基质沥青相比具有良好的路用性能^[14-20]。但是对此类改性沥青的改性机理和微观结构研究较少。油煤共炼物虽然与煤液化残渣相似,但两种产物的生产原料和工艺不尽相同,作为沥青改性剂,有必要对其改性机理和微观结构开展研究,通过微观变化规律,真实反映油煤共炼物改性沥青性能和机理。为油煤共炼物改性沥青物尽其用提供技术支撑。

1 试验原材料

1.1 基质沥青

基质沥青采用SK-90[#]沥青,按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTGE20—2011)中的方法对其进行了三大指标试验、老化试验。试验结果见表1。

表1 基质沥青SK-90[#]性能检测结果

指标	单位	试验结果	技术要求	试验方法
软化点	℃	45.5	≥45	T0606
25℃针入度	0.1 mm	88	80~100	T0604
15℃延度	cm	>100	≥100	T0605
密度(15℃)	g/cm ³	1.033	实测记录	T0603
质量损失	%	-0.079	≤0.8	T0609
RTOFT 25℃针入度比	%	65.9	≥61	T0604
后残留物 10℃残留延度	cm	19	≥6	T0605
15℃残留延度	cm	22	≥15	T0605

1.2 油煤共炼物

油煤共炼物性能测试结果见表2、3。

表2 油煤共炼物试验结果

指标	单位	试验结果	试验方法
针入度(25℃,100 g,5 s)	0.1 mm	0	T0604
针入度(50℃,100 g,5 s)	0.1 mm	78	T0604
针入度(50℃)	0.1 mm	34	—
软化点 $T_{R\&B}$	℃	64.5	T0606

由表2、3可知:油煤共炼物在常温下不具有针

表3 油煤共炼物技术指标

指标	单位	试验结果
灰分含量	%	8.0
含水率	%	0.3
密度(15℃)	g/cm ³	1.300
元素分析	碳元素	% 84.02
	氢元素	% 5.9
	硫元素	% 0.84
	氮元素	% 0.64
	氧元素	% —
发热量	J/g	36 396

入度,即油煤共炼物具有良好的高温稳定性。从元素分析可以看出油煤共炼物中主要是碳、氢两种元素,质量分数达到了89.9%,还含有少量的硫、氮、氧元素,说明油煤共炼物是一种具有复杂化学结构的碳氢化合物。灰分主要来自油煤共炼原料中的矿物质,灰分主要由SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃、CaO、SO₃等物质组成,约占灰分的90%以上,这些物质在一定条件下对沥青的路用性能具有提升作用,因此油煤共炼物与沥青在一定条件下混合可以改善沥青的路用性能。

2 试验方法

2.1 油煤共炼物改性沥青的制备

先将油煤共炼物加热脱水备用。基质沥青加热到150℃时,按5%、10%、15%、20%、25%比例掺加油煤共炼物(油煤共炼物采用外掺法)后,在160℃温度下继续加热搅拌60 min,使油煤共炼物均匀地分散在基质沥青中,即制成所需的改性沥青试样^[21]。

2.2 试验方法

采用接触角测试仪、红外光谱仪、扫描电子显微镜(SEM)、XPS光电子能谱仪对油煤共炼物及其改性沥青的接触角、红外光谱、断面SEM和光电子能谱进行检测。

3 结果及分析

3.1 油煤共炼物改性沥青性能

按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》

(JTG E20—2011)中的方法对不同油煤共炼物改性 沥青进行检测。结果见表4。

表 4 油煤共炼物改性沥青性能

油煤共炼物 掺量/%	软化点/ ℃	25℃针入度/ (0.1 mm)	15℃延度/ cm	60℃布氏黏度/ (Pa·s)	RTFOT后残留物性能	
					25℃针入度/ (0.1 mm)	15℃残留 延度/cm
5	46.5	64	>100	161	46.5	29.5
10	47.0	58	54	183	41.3	20.8
15	47.5	54	46	206	38.8	16.8
20	48.0	52	34	217	33.4	9.3
25	49.5	48	26	236	30.1	6.7

针对不同掺量油煤共炼物改性沥青和RTFOT后油煤共炼物改性沥青试样进行了DSR试验,原样应变值 $\epsilon=12\%$,RTFOT后试样应变值 $\epsilon=10\%$,试验频率都为 $\omega=10\text{ rad/s}$ 。试验方法为AASHTO标准TP5-93,采用直径为25 mm、厚度为1 mm的试样。试验结果见图1。

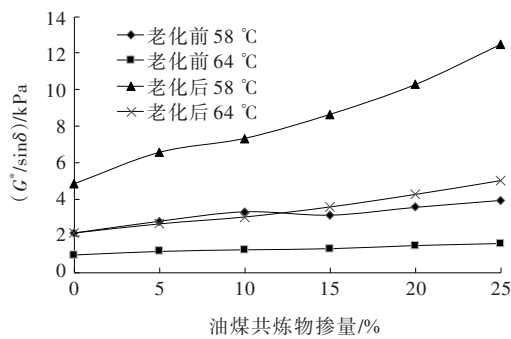


图1 58℃和64℃抗车辙因子变化规律

由表4与图1可知:油煤共炼物改性沥青软化点得到明显提高,且随着其掺量的增加而增大,针入度随着其掺量的增加而减小,延度随掺量的增加逐渐降低。60℃布氏黏度随着油煤共炼物掺量的增加而增大。油煤共炼物改性沥青的抗车辙因子均高于基质沥青。在掺量为10%、15%和20%时油煤共炼物改性沥青的抗车辙因子(58℃)比基质沥青分别提高了约55%、46%和67%,老化后分别提高了约52%、79%和113%。表明油煤共炼物改性沥青高温性能较基质沥青有了较大的提高,且随掺量增加逐渐增强。综上所述,油煤共炼物对于基质沥青的高温性能具有明显的改善作用。

3.2 油煤共炼物改性沥青润湿性能分析

液体在固体材料表面上的接触角,是衡量该液

体对材料表面润湿性能的重要参数。若接触角小于 90° ,则固体表面是亲水性的,即液体较易润湿固体,其角越小,表示润湿性越好;若接触角大于 90° ,则固体表面是疏水性的,即液体不容易润湿固体,容易在表面上移动。

采用接触角测试仪对油煤共炼物及其改性沥青的接触角进行检测。结果见表5。

表 5 基质沥青和油煤共炼物及其改性沥青的接触角

沥青类型	接触角/ ($^\circ$)	沥青类型	接触角/ ($^\circ$)
油煤共炼物	115	90 $^\circ$ 沥青+15%共炼物	116
90 $^\circ$ 沥青	114	90 $^\circ$ 沥青+20%共炼物	110
90 $^\circ$ 沥青+10%共炼物	116		

由表5测试结果可知:

(1) 基质沥青和油煤共炼物及其改性沥青的接触角均大于 90° ,说明基质沥青和油煤共炼物及其改性沥青的固体表面具有相同的疏水性。

(2) 基质沥青和油煤共炼物及其改性沥青的接触角比较接近,沥青与油煤共炼物共混后具有相同的疏水性,由于接触角比较相近,两者的亲疏水性非常接近,依据“相似相溶”原理,亲疏水性非常接近,材料表面具有相似的官能团,具有相似官能团的物质相互易溶。说明二者混合时具有良好的相容性。

3.3 油煤共炼物改性沥青红外光谱图分析

采用红外光谱仪对油煤共炼物及其改性沥青进行了红外光谱图分析。结果见图2。

由图2可知:

(1) 油煤共炼物改性沥青的 743 cm^{-1} 、 806 cm^{-1}

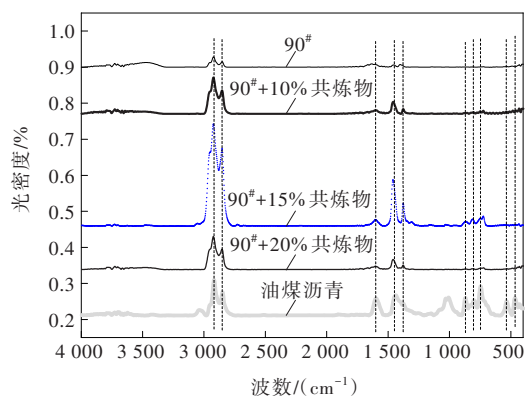


图2 油煤共炼物改性沥青的红外光谱

和 877 cm^{-1} (苯环和苯环支链) 及 $472\sim 537\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰随着油煤共炼物掺量的增加先增加后减小, 当掺量增加到 15% 时, 吸收峰出现峰值。这些吸收峰主要为轻质组分的吸收峰, 当掺量增加到 15% 时, 轻质组分增加最为明显, 油煤共炼物改性沥青具有良好的抗低温性能。

(2) 油煤共炼物改性沥青与基质沥青相比, 在 2925 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 处的吸收峰 (亚甲基) 随着油煤共炼物掺量的增加先增加后减小, 说明苯环类化

合物减少, 非苯环类结构增加, 从而反映油煤共炼物掺入可以改善沥青高温性能。而且改善高温性能的效果明显高于低温性能。

(3) 油煤共炼物改性沥青与基质沥青的基团差异, 证明油煤共炼物改性沥青中油煤共炼物与沥青发生化学反应, 宏观表现为油煤共炼物改性沥青具有良好的高温性能。

3.4 油煤共炼物改性沥青光电子能谱 XPS 分析

采用光电子能谱仪 (XPS) 对油煤共炼物及其改性沥青进行了光电子能谱分析。结果见图 3、4。

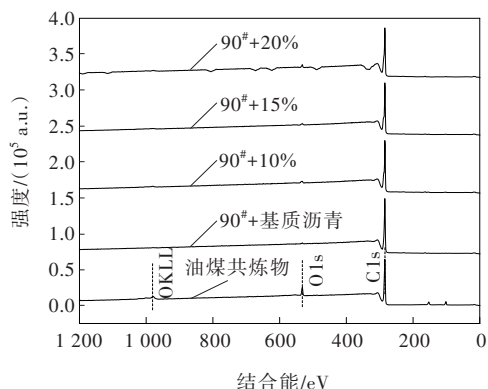


图3 90#沥青及其油煤共炼物改性沥青的XPS宽谱图

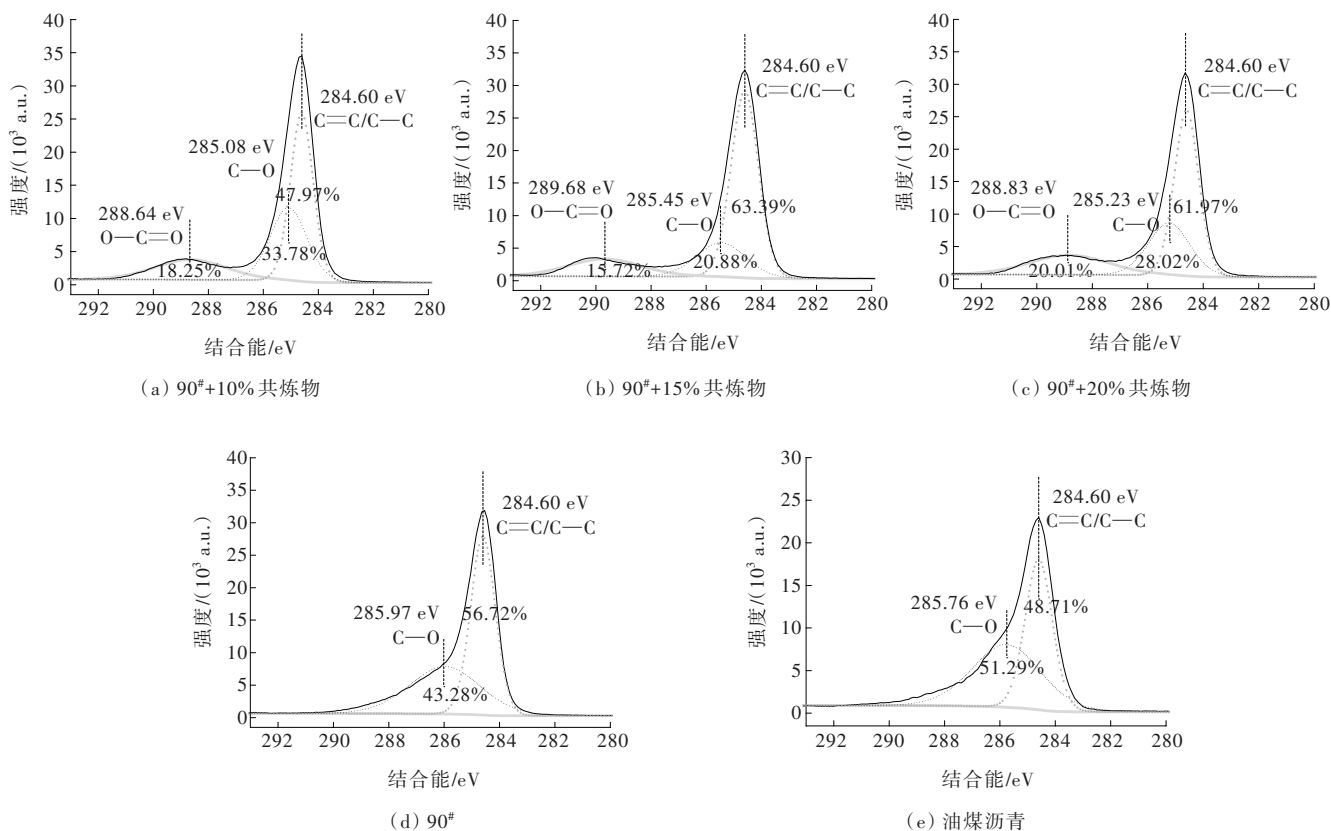


图4 90#沥青、油煤共炼物及油煤共炼物改性沥青的XPS C1s窄谱图

由图 3、4 可知:

(1) XPS 宽谱发现:油煤共炼物改性沥青中含氧量和含硫量比基质沥青均有增加,这是因为油煤共炼物中氧硫含量较高,反应活性高,易于发生反应,从而增加了混合后沥青的氧硫含量。

(2) 窄谱中发现各含氧基团含量发生变化,油煤共炼物改性沥青比基质沥青和油煤共炼物均增加了 $O=C=O$ (288 eV), 并且含量随着油煤共炼物掺量的增加而增加。说明油煤共炼物改性沥青具有反应活性的化学键增加,油煤共炼物与基质沥青发生了化学反应,主要为酯化反应生成酯键。

4 结 论

(1) 油煤共炼物对沥青的高温性能和抗老化性能具有明显的改善作用。

(2) 基质沥青和油煤共炼物具有相近的亲疏水性和良好的相容性。

(3) 油煤共炼物改性沥青与基质沥青的基团差异,油煤共炼物与沥青混合过程中发生化学反应,主要为酯化反应生成酯键,宏观表现为油煤共炼物可以明显改善沥青的高温性能。

参考文献:

- [1] 吴春来,谢克昌.煤炭直接液化[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [2] 罗万江,兰新哲,宋永辉,等.煤直接液化残渣的利用研究进展[J].材料导报,2013,27(11):153-157.
- [3] 顾绍兴,马骏,安会勇.沥青改性剂发展综述[J].当代化工,2015,44(6):1344-1347.
- [4] 陈茂山,要辉,王洪学,等.煤直接液化残渣制备高附加值产品的探索研究[J].中国煤炭,2020,46(5):74-80.
- [5] 齐振东.煤液化沥青理化特性及应用研究进展[J].能源科技,2021,19(5):71-75.
- [6] 冯雷,赵鹏,秦杨晓.煤液化残渣与胶粉复合改性沥青的制备与性能研究[J].筑路机械与施工机械化,2017,34(9):46-50.
- [7] 季节,徐新强,许鹰,等.煤直接液化残渣改性沥青胶浆性能研究[J].燃料化学学报,2021,49(8):1095-1101.
- [8] 季节,苑志凯,魏建明,等.煤直接液化残渣改性沥青低温性能的改进[J].中国石油大学学报(自然科学版),2019,43(4):166-173.
- [9] 郭诗慧,刘炳.纳米材料复配对 SBS 改性沥青流变及抗老化性能的影响[J].中外公路,2019,39(3):241-246.
- [10] 武昊.煤直接液化残渣与石油沥青相容性研究[D].北京:北京建筑大学,2019.
- [11] 罗蓉,许苑,刘涵奇,等.DCLR 改性沥青的流变力学性质[J].中国公路学报,2018,31(6):165-171.
- [12] 谷小会.煤直接液化残渣的性质及利用现状[J].洁净煤技术,2012,18(3):24-31.
- [13] 张德润,罗蓉,陈彧,等.基于表面自由能的煤直接液化残渣改性沥青性能分析[J].中国公路学报,2016,29(1):22-28.
- [14] 王永清,周新锋.油煤共炼物改性沥青性能及应用[J].炼油技术与工程,2019,49(12):23-28.
- [15] 陈建友.煤直接液化残渣和废食用油复合改性沥青及混合料性能研究[J].公路交通科技,2022,39(11):16-25.
- [16] 武昊.煤直接液化残渣与石油沥青相容性研究[D].北京:北京建筑大学,2019.
- [17] 许鹰,季节,赵永尚,等.煤直接液化残渣改性沥青胶浆高温性能研究[J].中外公路,2015,35(5):235-239.
- [18] 高齐.煤直接液化残渣复合改性沥青性能研究[D].呼和浩特:内蒙古农业大学,2022.
- [19] 季节,马榕达,郑文华,等.煤直接液化残渣对沥青-集料黏附性的影响[J].中国公路学报,2018,31(9):27-33.
- [20] 季节,李辉,王佳妮,等.增容剂对煤直接液化残渣改性沥青低温性能的影响[J].燃料化学学报,2019,47(8):925-933.
- [21] 李亚非,闫瑾,陈景.活化“湿法”加工布敦岩沥青及沥青混合料路用性能研究[J].中外公路,2020,40(3):308-311.