

文章编号:1673-5005(2012)03-0175-05

阴离子乳化沥青稳定性与油水界面张力的关系

赵品晖¹, 范维玉¹, 董爽¹, 南国枝¹, 张守杰²

(1. 中国石油大学 重质油加工国家重点实验室, 山东 青岛 266580; 2. 中国石油克拉玛依润滑油厂, 新疆 克拉玛依 834003)

摘要:采用旋转滴界面张力和残留物含量差值法考察阴离子乳化剂、助剂和皂液 pH 值等对皂液-沥青甲苯模拟油界面张力和乳化沥青贮存稳定性的影响。结果表明:乳化剂、助剂和皂液 pH 值等对油水界面张力和贮存稳定性的影响规律是一致的,两者呈现出较好的相关性;随着乳化剂和羧甲基纤维钠用量的增加,油水界面张力降低,贮存稳定性变好;随着皂液 pH 值的升高,界面张力和贮存稳定性分别呈现出变小和变好的趋势,在 pH=11 时,界面张力值最小,贮存稳定性最好;随着缔合型增稠剂 T 用量的增加,油水界面张力先增加后减小,贮存稳定性先变差后变好,两者最后都趋于稳定;乳化剂和助剂对油水界面张力和贮存稳定性的影响的由大到小顺序为乳化剂 SD-2、缔合型增稠剂 T、羧甲基纤维钠。

关键词:CA 砂浆; 乳化沥青; 乳化剂; 助剂; 界面张力; 贮存稳定性

中图分类号:TE 626 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1673-5005.2012.03.030

Relationship between stability of anionic asphalt emulsion and oil-water interfacial tension

ZHAO Pin-hui¹, FAN Wei-yu¹, DONG Shuang¹, NAN Guo-zhi¹, ZHANG Shou-jie²

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. PetroChina Karamay Lubricant Plant, Karamay 834003, China)

Abstract: The influence of anionic emulsifier, additives and soap solution pH value on the interfacial tension of soap solution-toluene model oil with asphalt and the stability of asphalt emulsion was investigated. The results show that the effect regularities of anionic emulsifier, additives and soap solution pH value on the interfacial tension and the stability have good correlation. The interfacial tension decreases with the emulsifier and CMC content and the pH value of system increasing, which results in higher stability. With the pH value of 11, the interfacial tension is the minimum and the stability is the highest. The interfacial tension decreases first and then increases with associative thickener (T) increasing, while the stability shows an opposite tendency. At last both of them tend towards stability. The emulsifier and additives influencing the interfacial tension and the stability in descending order are emulsifier(SD-2), associative thickener (T), CMC.

Key words: CA mortar; asphalt emulsion; emulsifier; additives; interfacial tension; stability

水泥乳化沥青砂浆(CA 砂浆)^[1]由水泥、沥青乳液、砂和多种外加剂组成,是经水泥与沥青共同作用胶结硬化而成的一种新型有机无机复合材料。乳化沥青^[2]是 CA 砂浆的关键组成材料,乳液的稳定性是影响 CA 砂浆用乳化沥青性能的关键因素^[3-4]。笔者针对 CA 砂浆用阴离子乳化沥青的特点,考察乳化剂、助剂和皂液 pH 值等对油水界面张力和乳

化沥青贮存稳定性的影响。

1 试验

1.1 试验原材料与设备

基质沥青选用中石油的昆仑 AH-70 沥青;乳化剂为烷基芳基磺酸盐类慢裂快凝型高铁 CA 砂浆专用阴离子乳化剂 SD-2,助剂选用 20 ℃黏度为 0.800

收稿日期:2011-12-20

基金项目:中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目(YFZX-JW-001)

作者简介:赵品晖(1985-),男(汉族),山东阳谷人,博士,研究方向为沥青、乳化沥青和 CA 砂浆等。

~1.2 Pa·s 的羧甲基纤维素钠(CMC)和聚氨酯类缔合型增稠剂T;pH 调节剂选用化学纯的盐酸和氢氧化钠;生产乳化沥青的设备(胶体磨)为美国DALWORTH 道维施型试验室改性沥青/乳化沥青组产设备;界面张力和乳化沥青贮存稳定性分别采用北京盛维基业科技有限公司生产的TX-500 型全量程界面张力仪和上海昌吉生产的SYD-0655 型乳化沥青贮存稳定性试验仪进行测定。

1.2 试验方法

1.2.1 乳化沥青的制备

按照一定配比配制皂液,调节到适当的pH 值并加热到一定的温度,然后将皂液和加热熔融的沥青一起经过胶体磨,即可制得乳化沥青。

1.2.2 界面张力的测试

配置沥青甲苯模拟油,改变皂液的配比和pH 值等,用TX-500 型全量程界面张力仪在50℃恒温条件下用旋转滴法测定皂液与沥青甲苯模拟油的界面张力。

1.2.3 乳化沥青贮存稳定性的测试

将乳化沥青注入250 mL 的乳化沥青贮存稳定性试验仪中,在25℃下贮存5 d,分别从上部 and 下部取样测其蒸发残留物含量。以上部和下部所得蒸发残留物含量的差值表示乳化沥青的贮存稳定性,差值越小稳定性越好,否则越差。

2 油水界面张力和稳定性的影响因素

2.1 乳化剂

沥青分散到水中要克服较大的界面张力,沥青分散成小的颗粒时其表面积显著增加,产生的沥青乳液具有较高的能量状态,也不稳定,因此在生产乳化沥青时必须加入乳化剂来降低油水界面张力。选用高铁专用阴离子乳化剂SD-2,配置不同乳化剂质量分数的皂液,测定皂液与沥青甲苯模拟油的界面张力,并分别制备乳化沥青测定其贮存稳定性,考察乳化剂用量对油水界面张力和乳化沥青贮存稳定性的影响,结果见图1。

由图1可以看出:乳化剂用量对体系的界面张力和乳化沥青的贮存稳定性影响明显;体系界面张力和乳化沥青贮存稳定性随着乳化剂用量的变化趋势相同,两者呈现出较好的相关性,说明体系的油水界面张力是影响乳化沥青贮存稳定性的主要原因之一。

当乳化剂的用量较少时,乳化剂不能使油水界面张力充分降低,沥青和水几乎是直接接触的,乳化效果不好,所以稳定性差。随着乳化剂用量的增加,

油水界面张力开始趋于稳定,此时沥青乳液逐渐趋向于稳定状态,乳化剂分子的亲水和亲油基团分别和水、沥青结合。再增加乳化剂的用量,沥青乳液稳定性的变化不大,说明沥青乳液中乳化剂的含量已经达到临界值^[5-7]。从图1可以看出乳化剂SD-2 的质量分数为4%时才能在乳化沥青中达到临界值。

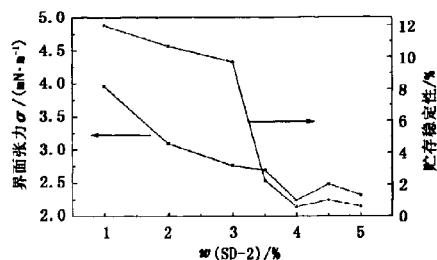


图1 乳化剂用量对界面张力和贮存稳定性界面张力的影响

Fig. 1 Influence of emulsifier on interfacial tension and stability of asphalt emulsion

2.2 皂液 pH 值

阴离子乳化剂SD-2 为烷基芳基磺酸盐型表面活性剂,活性组分为芳基磺酸根离子,pH 值影响阴离子基团的电离程度,进而影响乳化剂的乳化效果。选用浓盐酸和NaOH 调节质量分数4.0% SD-E 皂液体系的pH 值,测定不同pH 值的皂液体系与沥青甲苯模拟油的界面张力和使用不同pH 值的皂液制备的乳化沥青的贮存稳定性,结果见图2。

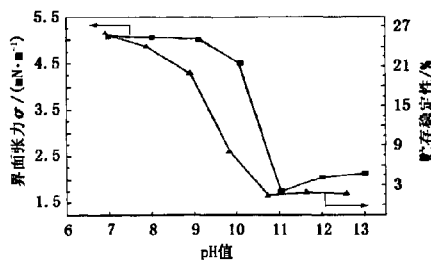


图2 皂液 pH 值对界面张力和贮存稳定性界面张力的影响

Fig. 2 Influence of pH value on interfacial tension and stability of asphalt emulsion

由图2 看出:pH 值对油水界面张力和乳化沥青的贮存稳定性均有较大的影响,二者呈现出较好的相关性,即随着皂液pH 值的增加油水界面张力减小,乳化沥青的贮存稳定性变好,并在pH=11 处出现极值点。这说明皂液pH 值对乳化沥青贮存稳定性的影响是通过其对界面张力的影响来实现的。当pH 值较低时,皂液中的H⁺浓度较大,抑制了烷基芳

基磺酸盐的电离,界面上吸附的活性基团较少,使得界面张力较大。随着 pH 值的增加,皂液中 OH^- 浓度增加,促进了烷基芳基磺酸盐的电离,在 $\text{pH}=11$ 时,界面上吸附的负电基团达到饱和,界面张力减小到极小值,同时 OH^- 与沥青中的酸性物质(HB)生成有机皂,有机皂与乳化剂中的烷基芳基磺酸基发生协同效应,使得界面张力值下降,乳化沥青的贮存稳定性变好^[8]。

总体来说,从皂液酸碱度来看,碱性条件更利于乳化沥青的贮存稳定性,与模拟油试验结果一致^[2]。

2.3 缔合型增稠剂

研究^[9-10]表明,在乳化沥青中加入缔合型增稠剂 T,能够使得使用这种乳化沥青制备的 CA 砂浆具有良好的施工和易性,能够有效降低 CA 砂浆的分离度,避免 CA 砂浆泌水、分层等不利病害的发生。缔合型增稠剂 T 是制备高性能 CA 砂浆用乳化沥青不可或缺的一种助剂。

在乳化剂 SD-2 的质量分数为 4.0%、pH 值为 11 时,考察缔合型增稠剂 T 用量对油水界面张力和乳化沥青贮存稳定性的影响,结果见图 3。

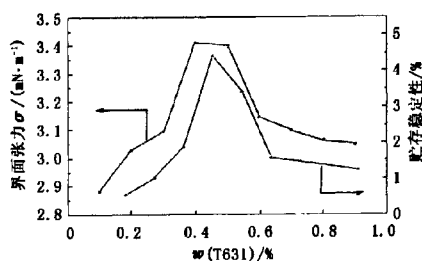


图3 缔合型增稠剂 T 对油水界面张力和贮存稳定性的影响

Fig.3 Influence of associative thickener (T) on interfacial tension and stability of asphalt emulsion

由图 3 看出:随着缔合型增稠剂 T 用量的增加,油水界面张力先增加后减小,乳化沥青贮存稳定性先变差后变好,两者的变化趋势一致,并且均在缔合型增稠剂 T 质量分数为 0.5% 时出现极值点,此时油水界面张力最大,乳化沥青的贮存稳定性最差。

缔合型增稠剂 T 的作用机制主要得益于其特殊的“亲油—亲水—亲油”形式的三嵌段聚合物结构,链端为亲油基团(通常为脂肪烃基),中间为水溶性的亲水链段(通常为较高分子量的聚乙二醇)^[11-13]。这种特殊的结构使得亲油基在不同的沥青颗粒表面发生吸附,这就与乳化剂中的活性成分产

生竞争吸附。在一定的质量分数范围内,随着增稠剂质量分数的增大,增稠剂分子在沥青微粒表面的吸附量逐渐增多,乳化剂活性成分在沥青微粒表面的吸附量减少,使得界面张力值增大,在缔合型增稠剂 T 质量分数为 0.5% 时达到极大值。当增稠剂用量逐渐增大时,亲油基会缔合成胶束,使得增稠剂分子在沥青微粒表面的吸附量逐渐减少,乳化剂分子重新吸附在沥青微粒表面,界面张力值降低。当增稠剂质量分数增大到一定值时,亲油基之间的缔合作用和在沥青颗粒表面的吸附作用达到平衡,界面张力也趋于稳定。

2.4 羧甲基纤维素钠

羧甲基纤维素钠(CMC)^[14]是一种性能优良的增稠剂,可以将其添加到 CA 砂浆用阴离子乳化沥青中作为稳定剂与缔合型增稠剂 T 复配使用。

在乳化剂 SD-2 质量分数为 4.0%、缔合型增稠剂 T 质量分数为 0.6%、pH 值为 11 时,考察羧甲基纤维素钠对油水界面张力和乳化沥青贮存稳定性的影响,结果如图 4 所示。

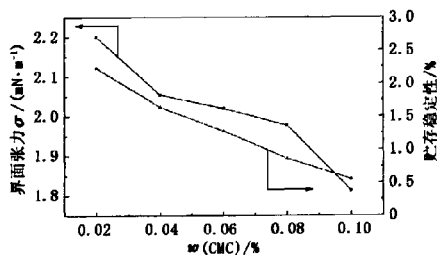


图4 羧甲基纤维素钠对油水界面张力和贮存稳定性的影响

Fig.4 Influence of CMC on interfacial tension and stability of asphalt emulsion

由图 4 看出:随着羧甲基纤维素钠质量分数的增大,界面张力值逐渐减小,乳化沥青稳定性逐渐变好,两者呈现出较好的相关性。

从分子结构上来看,羧甲基纤维素钠也属于表面活性剂的范畴,具有一定的乳化能力。因此,羧甲基纤维素钠与乳化剂 SD-2 具有较好的协同效应,在较低的质量分数时就能够显著降低界面张力值,改善乳液的贮存稳定性。

2.5 正交试验

乳化剂 SD-2、缔合型增稠剂 T 和羧甲基纤维素钠等是 CA 砂浆阴离子乳化沥青中最关键的 3 种组分,对乳化沥青的性能起着决定性的影响。为了比较对油水界面张力和乳化沥青贮存稳定性的影响,采用 $L_9(3^4)$ 正交试验的方法进行优化设计,因素水

平见表1。

表1 正交试验因素与水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal test

因素名称	$w(\text{SD-2})/\%$	$w(\text{T})/\%$	$w(\text{CMC})/\%$
水平1	3.0	0.6	0.02
水平2	3.5	0.8	0.04
水平3	4.0	1.0	0.06

根据正交试验表,配制不同配合比的皂液,调节pH值为11,制备乳化沥青测定其贮存稳定性,并测定不同配合比的皂液与沥青甲苯模拟油的界面张力,结果见表2。对试验结果进行对比分析和极差分析,结果见表3。

表2 正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal test

水平	$w(\text{SD-2})/\%$	$w(\text{T})/\%$	$w(\text{CMC})/\%$	贮存稳定性/%	界面张力 $\sigma/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
1	3.0	0.6	0.02	8.28	3.159
2	3.0	0.8	0.04	9.01	3.316
3	3.0	1.0	0.06	23.07	3.370
4	3.5	0.6	0.04	2.60	3.199
5	3.5	0.8	0.06	3.02	3.264
6	3.5	1.0	0.02	9.64	3.254
7	4.0	0.6	0.06	2.00	2.748
8	4.0	0.8	0.02	2.70	2.978
9	4.0	1.0	0.04	1.61	2.713

表3 正交试验结果对比分析和极差分析

Table 3 Comparative analysis and range analysis about results of orthogonal test

因素	5 d 稳定性/%			界面张力 $\sigma/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$		
	SD-2	T	CMC	SD-2	T	CMC
K1	13.453	4.293	6.873	3.282	3.035	3.130
K2	5.087	4.910	4.407	3.239	3.186	3.076
K3	2.103	11.440	9.363	2.813	3.112	3.127
极差	11.350	7.147	4.956	0.469	0.151	0.054

由正交试验分析结果可知,乳化剂SD-2、缔合型增稠剂T和羧甲基纤维素钠等对油水界面张力和乳化沥青的贮存稳定性的影响规律一致,两者仍然能够呈现出较好的相关性。由极差分析可知,影响界面张力和贮存稳定性的因素由大到小顺序为乳化剂SD-2、缔合型增稠剂T、羧甲基纤维素钠。

3 结论

(1)油水界面张力和乳化沥青的贮存稳定性呈现出较好的相关性,油水界面张力是影响乳化沥青贮存稳定性的主要原因之一。

(2)随着乳化剂和羧甲基纤维素钠用量的增加,油水界面张力降低,贮存稳定性变好;随着皂液pH

值的升高,界面张力和贮存稳定性分别呈现出变小和变好的趋势,在pH=11时,界面张力值最小,贮存稳定性最好;随着缔合型增稠剂T用量的增加,油水界面张力先增加后减小,贮存稳定性先变差后变好,两者最后都趋于稳定。

(3)乳化剂、缔合型增稠剂T和羧甲基纤维素钠对油水界面张力和乳化沥青贮存稳定性的影响由大到小顺序为乳化剂、缔合型增稠剂T、羧甲基纤维素钠,乳化剂是影响油水界面张力和乳化沥青贮存稳定性的最主要的因素。

参考文献:

- [1] 徐健,陈志华,王凯,等. 板式无碴轨道垫层CA砂浆研究与进展[J]. 华东交通大学学报,2009,26(4):58-62.
XU Jian, CHEN Zhi-hua, WANG Kai, et al. Research and progress on CA mortar of ballastless slab track cushion[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2009, 26(4):58-62.
- [2] 左景奇,姜其斌,蔡彬芬. 板式轨道专用沥青乳液的试验研究[J]. 铁道建筑,2005(2):68-70.
ZUO Jing-qi, JIANG Qi-bin, CAI Bin-fen. Experimental study on emulsified asphalt for CA mortar used in slab track[J]. Railway Construction Technology, 2005(2):68-70.
- [3] 张荣明,仇念海,贾辉,等. 胶质、沥青质对模拟原油乳状液破乳影响的探索性研究[J]. 大庆石油学院学报,1995,19(1):55-57.
ZHANG Rong-ming, QIU Nian-hai, JIA Hui, et al. Exploratory research of the effect of gum and asphaltene on the demulsion of simulation crude oil[J]. Journal of Daqing Petroleum Institute, 1995, 19(1):55-57.
- [4] 范维玉,陈树坤,杨孟龙,等. 水包油稠油乳状液稳定性研究(Ⅲ):稠油官能团组分与极性官能团组分的油-水界面张力考察[J]. 石油学报:石油加工,2001,17(5):1-6.
FAN Wei-yu, CHEN Shu-kun, YANG Meng-long, et al. Study on stability of heavy crude oil in water emulsion (Ⅲ): oil/water surface tension for heavy crude components and water system [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2001, 17(5):1-6.
- [5] 王丽娜,范维玉,南国枝,等. 沥青乳化剂及沥青乳液性能研究[J]. 石油大学学报:自然科学版,2002,26(2):99-101,109.
WANG Li-na, FAN Wei-yu, NAN Guo-zhi, et al. Properties of asphalt emulsifiers and emulsified asphalt [J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 2002, 26(2):99-101, 109.

- [6] 才洪美,张玉贞,王涛. SBS 胶乳改性乳化沥青稳定性研究[J]. 石油沥青, 2008, 22(3): 20-23.
CAI Hong-mei, ZHANG Yu-zhen, WANG Tao. Study on the stability of SBS latex modified asphalt emulsion[J]. Petroleum Asphalt, 2008, 22(3): 20-23.
- [7] 庞兴亮,高飞,李国栋,等. 乳化沥青制备和应用中的稳定性分析[J]. 河北工程技术高等专科学校学报, 2003(3): 14-17.
PANG Xing-liang, GAO Fei, LI Guo-dong, et al. Stability analysis during the preparation & application of bituminous emulsion[J]. Journal of Hebei Engineering and Technical College, 2003(3): 14-17.
- [8] 白金美. 稠油组分及乳化剂对油水界面性质影响的研究[D]. 青岛: 中国石油大学化学化工学院, 2009.
BAI Jin-mei. Study on the influence of heavy crude components and emulsifiers on the interfacial properties[D]. Qingdao: College of Chemical Enigneering in China University of Petroleum, 2009.
- [9] 赵品晖,范维玉,田翠芳,等. CA 砂浆用阴离子乳化沥青稳定性研究[J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(1): 62-67.
ZHAO Pin-hui, FAN Wei-yu, TIAN Cui-fang, et al. Study on stability of CA mortar with emulsified asphalt[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2012, 43(1): 62-67.
- [10] 王金凤,范维玉,赵品晖,等. 一种阴离子乳化沥青及其制备方法: 中国, CN201110178280.1[P]. 2011-10-17.
- [11] 张方涛,罗钟瑜,修玉英. 聚氨酯缩合增稠剂增稠机理及增稠效果研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2009(2): 50-53.
ZHANG Fang-tao, LUO Zhong-yu, XIU Yu-ying. Research of mechanism and thickening effect in hydrophobe-modified ethoxylated urethane[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2009(2): 50-53.
- [12] ANNABLE T, BUSCALL R, ETTELAIE R, et al. The rheology of solutions of associating polymers: comparison of experimental behavior with transient network theory[J]. Journal Rheology, 1993, 37(4): 695-726.
- [13] DHKIM, JWKIM, SGOH, et al. Effects of nonionic surfactant on the rheological property of associative polymers in complex formulations [J]. Polymer, 2007, 48: 3817-3821.
- [14] 李静. 羧甲基纤维素钠溶液的流变性质及其对酸性乳体系的稳定作用[D]. 上海: 上海交通大学化学化工学院, 2007.
LI Jing. Rheological properties of CMC aqueous solutions and its application in the stabilization on acidified milk drinks [D]. Shanghai: School of Chemistry and Chemical Engineering in Shanghai Jiaotong University, 2007.

(编辑 刘为清)

(上接第 174 页)

- [40] IRANMAHBOOB J, TOGHIANI H, HILL D O. Dispersion of alkali on the surface of Co-MoS₂/clay catalyst: a comparison of K and Cs as a promoter for synthesis of alcohol[J]. Appl Catal A: General, 2003, 247(2): 207-218.
- [41] WAGNER C D, RIGGS W M, DAVOS L E. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[M]. USA, Minnesota: Perkin-Elmer Corp, 1979.
- [42] HUANG X, YANG Y, ZHANG J. Influence of soluble aluminium on the state and surface properties of platinum in a series of reduced platinum/alumina catalysts[J]. Appl Catal, 1988, 40: 291-313.
- [43] 杨锡尧, 胡瑞生. 盐酸处理 γ -Al₂O₃ 的表面性质及其对负载的 Pt 的表面性质和反应性能的影响[J]. 燃料化学学报, 1995, 23(1): 1-5.
YANG Xi-yao, HU Rui-sheng. The surface characteristics of hydrochloric acid treated γ -Al₂O₃ and its effect on the surface characteristics and reactivity of Pt in Pt/Al₂O₃[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995, 23(1): 1-5.
- [44] 白赢, 卢春山, 马磊, 等. Ce 和 Mg 改性的 γ -Al₂O₃ 负载 Pt 催化剂催化乙二醇水相重整制氢[J]. 催化学报, 2006, 27(3): 275-280.
BAI Ying, LU Chun-shan, MA Lei, et al. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of ethylene glycol over Pt catalysts supported on γ -Al₂O₃ modified with Ce and Mg[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(3): 275-280.
- [45] 刘良坦, 龙刚. 改性 ZSM-5 载铂催化剂的活性和酸性[J]. 南昌大学学报: 理科版, 1994, 18(2): 155-160.
LIU Liang-tan, LONG Gang. Acidity and reforming activity of platinum catalysts supported on modified ZSM-5 zeolites[J]. Journal of Nanchang University (Natural Science), 1994, 18(2): 155-160.

(编辑 刘为清)