

文章编号:1673-5005(2014)04-0180-06

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2014.04.027

石油沥青与煤沥青的调和及乳化性能

孙华东, 范维玉, 张锐, 董夫强, 孔祥军, 梁明, 钱成多, 南国枝

(中国石油大学重质油国家重点实验室, 山东青岛 266580)

摘要:将煤沥青与秦皇岛 AH-90 沥青进行调和及乳化, 考察调和沥青及调和后乳化沥青的性质, 研究煤沥青的种类及掺量对调和沥青及乳化沥青性质的影响规律。结果表明:煤沥青中大量甲苯不溶物(煤粉)的存在使得调和沥青和乳化沥青蒸发残留物的 25 °C 延度大幅度下降, 难以达到标准要求;1[#]和 2[#]煤沥青最大掺量分别为 25% 和 20% 时, 乳化沥青的 1 d 和 5 d 稳定性合格;相同煤沥青掺量时, 1[#]调和沥青及乳化沥青蒸发残留物较相应的 2[#]调和沥青及乳化沥青蒸发残留物的针入度小、25 °C 延度大、软化点高;随着煤沥青掺量的增大, 两种调和沥青及乳化沥青蒸发残留物的 25 °C 延度、针入度都呈现下降趋势, 软化点呈升高趋势。

关键词:石油沥青; 煤沥青; 调和沥青; 乳化性能; 蒸发残留物性能

中图分类号:TE 626.86 **文献标志码:**A

引用格式:孙华东, 范维玉, 张锐, 等. 石油沥青与煤沥青的调和及乳化性能[J]. 中国石油大学学报:自然科学版, 2014, 38(4):180-185.

SUN Huadong, FAN Weiyu, ZHANG Rui, et al. Research of blended petroleum asphalt and coal tar pitch and its emulsification performance[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2014, 38(4):180-185.

Research of blended petroleum asphalt and coal tar pitch and its emulsification performance

SUN Huadong, FAN Weiyu, ZHANG Rui, DONG Fuqiang, KONG Xiangjun,
LIANG Ming, QIAN Chengduo, NAN Guozhi

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Two types of coal tar pitches and Qinhuangdao AH-90 petroleum asphalt were blended and emulsified. The influences of coal tar pitch types and dosages on the properties of blended asphalt and emulsified asphalt were investigated. The experimental results show that the coal tar pitches containing a lot of toluene insoluble (pulverized coal) lead to the ductility at 25 °C of the blended asphalt and evaporation residue of the emulsified asphalt decrease significantly, which cannot meet the specification. When the maximal dosages of coal tar pitch 1[#] and 2[#] are 25% and 20%, the 1d and 5d stability results of the emulsified asphalts meet the standard. At the same coal tar pitch dosage, the blended asphalt and its emulsion evaporation residue by adding coal tar pitch 1[#] have less penetration at 25 °C, and have larger ductility at 25 °C and softening than those by adding 2[#]. With the dosage of the two coal tar pitches increasing, the blended asphalts and the emulsion evaporation residues present the reduced tendency for ductility and penetration at 25 °C, while the softening point shows increasing trend.

Key words: petroleum asphalt; coal tar pitch; blended asphalt; emulsification property; performance of evaporation residue

煤沥青是煤经过干馏得到煤焦油再经蒸馏制成的沥青^[1],煤沥青对各种碎石料具有非常好的浸润、润湿性能和黏附能力,且抗油侵蚀,路面摩擦系数较

大,成本低廉。把煤沥青用于道路一般要先对其进行处理:①通过添加剂^[2-10]对煤沥青进行改性,提高煤沥青的延展性和弹性;②通过煤沥青与石油沥青共

收稿日期:2013-12-15

基金项目:中国博士后面上基金项目(F1402036B)

作者简介:孙华东(1984-),男,博士研究生,研究方向为石油天然气加工。E-mail:sunhuadong2004@163.com。

通讯作者:范维玉(1957-),男,教授,博士,博士生导师,研究方向为精细化工。E-mail:fanwyu@upc.edu.cn。

混改性,将煤沥青和石油沥青按照一定的比例和方式掺混形成一种性能比单一沥青更加优良的改性沥青品种^[11],明显改善其路用性能。把煤沥青掺混到石油沥青中加热会产生大量的沥青烟,而将煤沥青与石油沥青进行掺混然后进行乳化制成乳化沥青^[12]会更加环保。笔者选用秦皇岛 AH-90 沥青与两种煤沥青进行调和及乳化,考察煤沥青的种类及掺量对调和沥青及调和后的乳化沥青性能的影响规律。

表1 3种沥青的基本性质

Table 1 Properties of three asphalts

名称	软化点/ ℃	针入度/ mm	25℃延度/ cm	灰分/ %	甲苯不溶物/ %	四组分/%			
						饱和分	芳香分	胶质	沥青质
秦皇岛 AH-90	43.8	92	>150	—	—	15.3	39.8	32.9	12.0
1#煤沥青	83.6	0	脆断	0.31	16.36	2.9	24.9	20.1	35.7
2#煤沥青	89.1	0	脆断	0.05	25.24	3.3	24.5	20.1	25.2
采用标准	GB/T 4507	GB/T 4509	GB/T 4508	GB/T 2295	GB/T 2293	SH/T 0509			

表2 三种沥青的元素分析

Table 2 Elemental analysis of three asphalts

名称	元素分析/%					氢比
	C	H	S	N	O	
秦皇岛 AH-90	83.37	10.00	5.93	0.47	0.23	0.70
1#煤沥青	92.95	4.20	0.61	1.03	1.21	1.84
2#煤沥青	93.43	3.79	0.49	0.90	1.39	2.05

1.2 试验方法

(1) 石油沥青和煤沥青的调和。石油沥青和煤沥青的调和采用 FLUKO FM300 高剪切分散乳化机。调和方法为:将煤沥青和秦皇岛 AH-90 沥青分别加热到设定温度,按照一定的质量比称量混合,在设定的温度和剪切机转速条件下,搅拌剪切一定时间至混合均匀即得到调和沥青。1#煤沥青与秦皇岛 AH-90 掺混后得到的沥青为 1#调和沥青;2#煤沥青与秦皇岛 AH-90 掺混后得到的沥青为 2#调和沥青。

(2) 乳化沥青的制备。乳化沥青的设备采用德国 Herbert Rink 胶体磨。将乳化剂溶于一定量的水中制成皂液,将皂液和沥青预热到设定温度后,按照一定的油水比(质量比为 6:4)将热沥青加入到预热好的皂液中,经过胶体磨剪切 1 min,即得到乳化沥青乳液。1#调和沥青乳化得到的乳化沥青为 1#乳化沥青;2#调和沥青乳化得到的乳化沥青为 2#乳化沥青。

(3) 乳化沥青粒径测量。乳化沥青的粒度分布和平均粒径采用马尔文 2000 型激光粒度仪。

2 结果及分析

2.1 煤沥青的种类及掺量对调和沥青性质的影响

调和后沥青的基本性质见表 3。

1 试验

1.1 试验材料

试验材料包括:秦皇岛 AH-90;1#煤沥青和 2#煤沥青均由河北某煤化工公司提供,其基本性质和元素分析分别见表 1 和表 2;阴离子乳化剂由美德维实伟克提供;洁净的自来水。

表3 调和沥青的基本性质

Table 3 Properties of mixed asphalt

煤沥青 含量/ %	1#调和沥青			2#调和沥青		
	针入 度/mm	软化 点/℃	25℃延 度/cm	针入 度/mm	软化 点/℃	25℃延 度/cm
10	88	46.8	61	92	45.6	44
15	76	47.7	59	82	47.1	35
20	65	50.3	57	80	48.3	33
25	58	51.9	49	73	49.7	31
30	49	53.4	33	54	50.3	26

由表 3 可知,从针入度、软化点来看,1#调和沥青和 2#调和沥青能够满足相应标号的重交沥青标准的要求,即当 1#煤沥青掺量为 10% 时能够达到 AH-90 的要求,掺量 15% ~ 20% 时能够达到 AH-70 的要求,掺量为 25% ~ 30% 时能够达到 AH-50 的要求;当 2#煤沥青掺量 10% ~ 15% 时能达到 AH-90 的要求,掺量为 20% ~ 25% 时能达到 AH-70 的要求,掺量为 30% 时能达到 AH-50 的要求,但是从延度来看,1#和 2#调和沥青均不能满足相应标号的重交沥青的要求。原因是:两种煤沥青中都含有大量的甲苯不溶物(表 1),而灰分测试显示无机物含量较少,所以推断不溶物属于苯环高度缩合的煤粉;从元素分析可以看出,两种煤沥青的 C/H 远大于秦皇岛 AH-90 沥青的 C/H,也说明甲苯不溶物属于芳环高度缩合而成的煤粉,大量煤粉的存在导致在延度测试中煤粉部位成为应力集中点,使得延度大幅度降低。

2.2 煤沥青种类及掺量对调和沥青及乳化沥青蒸发残留物性质的影响

2.2.1 对调和沥青及乳化沥青蒸发残留物软化点的影响

调和沥青及乳化沥青蒸发残留物软化点的规律

见图1。由图1可知,随着煤沥青掺量的增加,调和沥青及乳化沥青蒸发残留物软化点均呈现逐渐增大的趋势。这是因为随着掺量增加,煤沥青中的沥青质在整个体系中的比例增大,导致整个体系的软化点升高。当煤沥青掺量相同时,1[#]调和沥青及乳化沥青蒸发残留物的软化点均高于相应的2[#]调和沥青及乳化沥青蒸发残留物的软化点,这主要是由于沥青中的饱和分、芳香分属于软组分,胶质、沥青质属于硬组分。一般情况下,硬组分的软化点高于软组分,对比1[#]与2[#]煤沥青,其饱和分、芳香分、胶质含量差别不大,而1[#]煤沥青的沥青质含量明显高于2[#]的(约10.5%),导致1[#]调和沥青和1[#]乳化沥青蒸发残留物的软化点相对较高。从图中还可以看出,当煤沥青掺量相同时,调和沥青的软化点明显高于乳化沥青蒸发残留物的软化点,这是因为乳化剂一般都是小分子的有机化合物,乳化沥青蒸发残留物水分蒸发后,小分子的有机物质留在蒸发残留物中使得整个沥青体系小分子有机物质增加,对沥青起到了稀释的作用,所以调和沥青较乳化沥青蒸发残留物的软化点高。

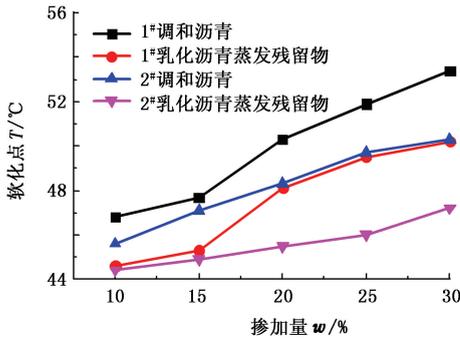


图1 煤沥青的种类及掺量对软化点的影响

Fig.1 Effect of dosage and types of coal tar pitch on softening point of asphalt

2.2.2 对调和沥青及乳化沥青蒸发残留物针入度的影响

调和沥青及乳化沥青蒸发残留物针入度的规律见图2。由图2可知,掺加1[#]和2[#]煤沥青的调和沥青及乳化沥青蒸发残留物的针入度都随着掺量的增多呈现逐渐降低的趋势。原因主要是:两种煤沥青的针入度为0,随着煤沥青掺量的增大,针入度小的组分含量增加,整个沥青体系的针入度也随之逐渐降低。当煤沥青掺量相同时,1[#]调和沥青及乳化沥青较相应的2[#]调和沥青及乳化沥青的蒸发残留物针入度小,这是因为1[#]煤沥青相比2[#]煤沥青含有更多的硬组分(沥青质)导致1[#]调和沥青及乳化沥青蒸发残留物较相应的2[#]调和沥青及乳化沥青蒸发残留物小。从图中还可以

看出,煤沥青掺量相同时,调和沥青的针入度明显高于乳化沥青蒸发残留物的针入度,这是因为乳化沥青在蒸发水分成为蒸发残留物的过程中需要加热,加热过程中沥青本身发生老化变硬且一些小分子的活性物质会与部分的沥青活性组分发生一部分的交联反应也会使沥青变硬,针入度减小。

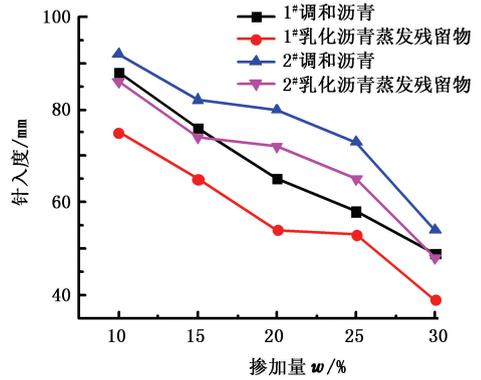


图2 煤沥青的种类及掺量对针入度的影响

Fig.2 Effect of dosage and types of coal tar pitch on penetration

2.2.3 对调和沥青及乳化沥青蒸发残留物延度的影响

调和沥青及乳化沥青蒸发残留物延度的规律见图3。由图3可知,掺加1[#]和2[#]煤沥青的调和沥青及乳化沥青蒸发残留物的延度都随着煤沥青掺

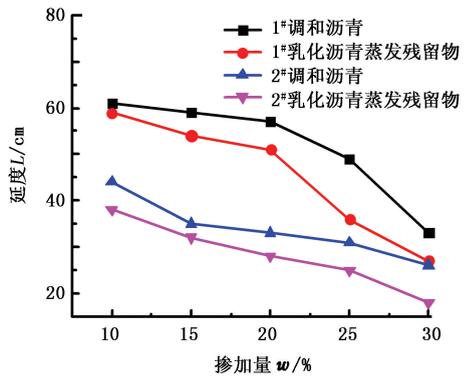


图3 煤沥青的种类及掺量对延度的影响

Fig.3 Effect of dosage and types of coal tar pitch on ductility

量的增多呈现逐渐降低的趋势。原因主要是:秦皇岛 AH-90 的延度大于 150 cm,两种煤沥青的延度为 0,随着煤沥青掺量的增大,延度小的组分含量增加,使得整个沥青体系的延度呈现降低趋势,且体系中大量煤粉的存在,使得调和沥青及乳化沥青蒸发残留物中的煤粉成为延度过程中的应力点,煤粉越多,越容易断裂。当煤沥青掺量相同时,1[#]调和沥青及乳化沥青较相应的 2[#]调和沥青及乳化沥青的

蒸发残留物延度大,这是因为 1#煤沥青较 2#煤沥青的煤粉含量少,煤粉含量相对较少不容易断裂。

2.3 煤沥青种类及掺量对乳化沥青粒径的影响

2.3.1 1#煤沥青不同掺量

1#煤沥青不同掺量对乳化沥青粒径分布的影响见图 4。由图 4 可知,当煤沥青的掺量为 10% ~ 30% 时,乳化沥青的粒径分布呈现双宽峰形态,且随着煤沥青掺量的增大前面的峰明显减小,后面的峰明显增大;当煤沥青掺量为 10% ~ 25% 时,乳化沥青的最大平均粒径约为 4.2 μm ;当煤沥青掺量为 30% 时,

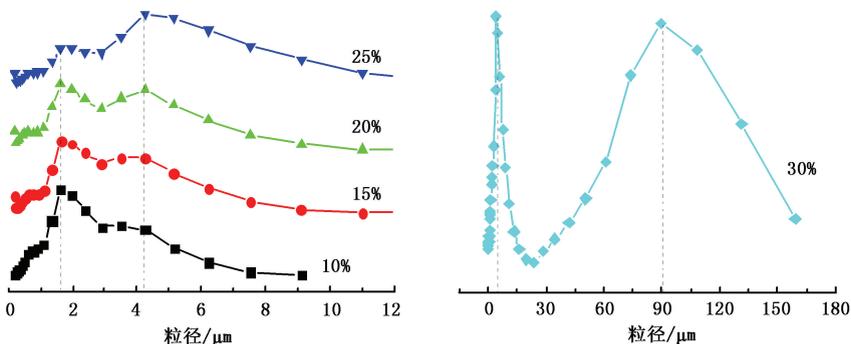


图 4 1#煤沥青掺量对粒径分布的影响

Fig. 4 Effect of dosage of coal tar pitch 1# on the particle size distribution

2.3.2 2#煤沥青不同掺量

2#煤沥青不同掺量对乳化沥青粒径分布的影响见图 5。由图 5 可知,当煤沥青的掺量为 10% ~ 30% 时,乳化沥青的粒径分布规律与掺加 1#煤沥青的乳化沥青粒径分布相似;当煤沥青掺量为 10% ~ 20% 时,乳化沥青的最大平均粒径约为 4.2 μm ;当煤沥青掺量为 25% 时,乳化沥青的最大平均粒径为 29 μm ;当煤沥青掺量为 30% 时,乳化沥青的最大体积平均粒径为 63 μm 。可见,2#煤沥青掺量达到

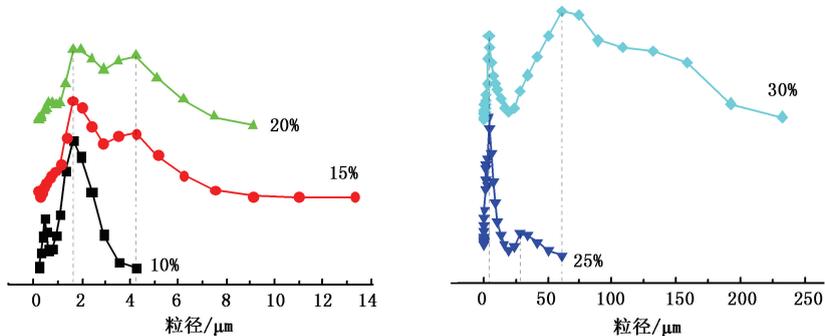


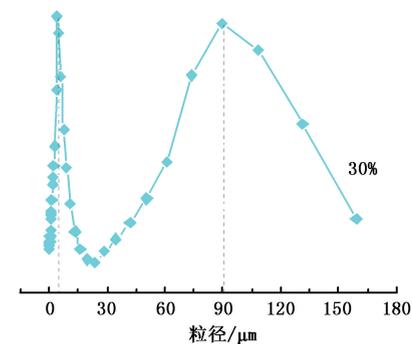
图 5 2#煤沥青掺量对粒径分布的影响

Fig. 5 Effect of dosage of coal tar pitch 2# on the particle size distribution

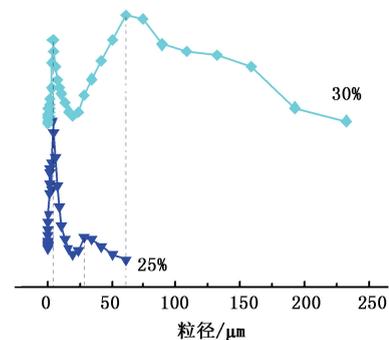
2.4 煤沥青的种类及掺量对乳化沥青 $D(4,3)$ 及 1 d 和 5 d 稳定性的影响

煤沥青的种类及掺量对乳化沥青体积平均粒径

时,乳化沥青的最大体积平均粒径达到 90 μm ,此时乳化沥青不稳定,发生了明显的聚集现象。主要原因是由于煤沥青中含有大量的不溶于沥青的煤粉不易被乳化所以整个乳化沥青体系呈现多粒径分布的双宽峰形态,当 1#煤沥青的掺量在 10% ~ 25% 时,乳化沥青粒径分布随着煤沥青添加量的增大逐渐变宽,明显朝着大粒径的方向移动;当 1#煤沥青的掺量达到 30% 时,由于煤粉的大量存在,引起了乳化体系的不稳定,大量的煤粉吸附乳化沥青颗粒表面引起破乳、聚沉。



25% ~ 30% 时,乳化沥青不稳定,发生了明显的聚集现象。由图 5 可知,随着煤沥青掺量的增大,前面峰的面积逐渐减小而后面峰的面积逐渐增大,引起这种情况的原因与掺加 1#煤沥青一致,当加入量超过 25% 时,由于大量煤粉的存在,煤粉引起乳化沥青的不稳定,聚集现象严重,差别在于掺加 2#煤沥青比掺加 1#煤沥青的极限掺量小,这与 2#煤沥青中的沥青质含量较 1#低而煤粉含量较 1#高有关。



$D(4,3)$ 及 1 d 和 5 d 稳定性的影响见图 6。由图 6 (a) 可知,乳化沥青的体积平均粒径随着两种煤沥青掺量的增加,均呈现逐渐增大趋势,差别是 1#煤

沥青掺量在 10% ~ 25% 时,体积平均粒径 $D(4,3)$ 变化不大,但当掺量达到 30% 时,体积平均粒径突然增大到 31 μm ;2[#]煤沥青掺量在 10% ~ 20% 时,体积平均粒径 $D(4,3)$ 变化不大,但当掺量达到 25% 时,体积平均粒径达到了 10 μm ,当掺量达到 30% 时,体积平均粒径达到了 33 μm 。由图 6(b)和(c)可知,1 d 和 5 d 稳定性都随着煤沥青掺量的增大逐渐变差,这与煤沥青的掺量对体积平均粒径 $D(4,3)$ 的影响规律有很好的一致性,可见随着煤沥青掺量的增大,两种煤沥青的体积平均粒径会有一个明

显的突变点。从粒径突变点分析 1[#]煤沥青的最大掺量是 25% ,2[#]煤沥青的最大的掺量是 20% 。原因主要是,2[#]煤沥青相比 1[#]煤沥青的沥青质含量大,由于沥青质高时沥青较易乳化,而且 1[#]煤沥青的煤粉(甲苯不溶物)含量比 2[#]煤沥青低,煤粉少量存在时,可以增加体系的黏度,使得体系增稠,从而使得整个乳化沥青体系稳定,而当煤粉大量存在时,煤粉会吸附在乳化沥青颗粒的外面,引起乳化沥青的破乳聚沉,引起体系的不稳定,这是造成 1[#]煤沥青的最大掺量比 2[#]煤沥青高的重要原因。

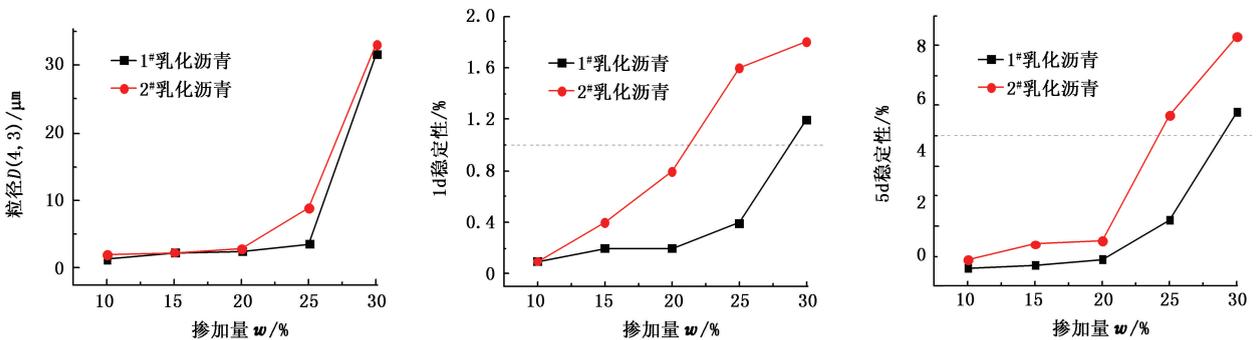


图 6 煤沥青的种类及掺量对乳化沥青体积平均粒径 $D(4,3)$ 和 1 d、5 d 稳定性的影响

Fig. 6 Effect of dosage and types of coal tar pitch on $D(4,3)$, 1 d and 5 d stability

3 结 论

(1)从调和沥青及调和乳化沥青蒸发残留物来看,随着煤沥青掺量的增大,调和沥青及乳化沥青蒸发残留物的软化点呈升高趋势,针入度呈降低趋势,延度呈降低趋势;相同的煤沥青掺量时,2[#]调和沥青及乳化沥青蒸发残留物较相应的 1[#]调和沥青及乳化沥青蒸发残留物软化点低、针入度和延度大,主要是由 2[#]煤沥青的沥青质含量低而煤粉含量高所致。

(2)两种煤沥青随着掺量的增大,粒度都呈现逐渐增大趋势,1d、5 d 稳定性逐渐降低,从粒度明显增大的突跃点判断,1[#]煤沥青的最大添加量是 25% ,2[#]煤沥青的最大添加量为 20% 。

(3)从调和沥青和乳化沥青蒸发残留物的针入度、延度、软化点及乳化沥青的粒度和稳定性来看,煤沥青中的甲苯不溶物(煤粉)是对延度、粒度及稳定性产生影响的主要原因,而沥青质含量是对针入度和软化点产生影响的主要原因。

参考文献:

[1] 赵普. 煤沥青与石油沥青调配道路沥青的路用性能研究[D]. 太原:太原科技大学材料与工程学院,2012.
ZHAO Pu. Study and evaluation of pavement performance

of coal tar pitch modified asphalt and its mixture [D]. Taiyuan: School of Materials Science and Engineering in Taiyuan University of Technology, 2012.

[2] 朱静,金鸣林,魏林,等. 添加剂对煤沥青筑路油改质的影响[J]. 燃料与化工, 2000,31(2):97-100.
ZHU Jing, JIN Minglin, WEI Lin, et al. Modification of pitch road binder by different additive[J]. Fuel & Chemical Process, 2000,31(2):97-100.

[3] 罗道成,刘俊峰. 对苯二甲醛对煤沥青流变性能的影响研究[J]. 湖南科技大学学报:自然科学版, 2008, 23(1):90-93.
LUO Daocheng, LIU Junfeng. Study on effects of terephthalic aldehyde on rheologic properties of coal tar pitch [J]. Journal of Hunan University of Science & technology (Natural Science Edition), 2008,23(1):90-93.

[4] 杨琴,李铁虎,林起浪,等. 呋喃树脂对煤沥青流变性能的影响[J]. 新型炭材料, 2005,20(1):67-70.
YANG Qin, LI Tiehu, LIN Qilang, et al. The effect of furan resin on the rheological properties of coal tar pitch [J]. New Carbon Materials, 2005,20(1):67-70.

[5] 陈建,许永明. 聚乙烯改性沥青路用性能的室内研究[J]. 公路交通科技, 1995,12(1):19-24.
CHEN Jian, XU Yongming. Research on the pavement performance of polythene modified asphalt in laboratory [J]. Journal of Highway and Transportation Research

- and Development, 1995, 12(1):19-24.
- [6] 杨琴,李铁虎,王娟,等. 呋喃树脂改性煤沥青的机理及热行为研究[J]. 煤炭转化, 2006, 29(1):66-69.
YANG Qin, LI Tielu, WANG Juan, et al. Study on mechanism and thermal behavior of the coal tar pitch modified with furan resin[J]. Coal Conversion, 2006, 29(1):66-69.
- [7] 罗道成,刘俊峰. 煤沥青改性后流变性能的变化分析[J]. 煤化工, 2008, 136:52-55.
LUO Daocheng, LIU Junfeng. Study on the variety of rheologic properties of modified coal tar pitch[J]. Coal Chemical Industry, 2008, 136:52-55.
- [8] 林起浪,谢琼林. 二乙烯基苯改性煤沥青的热解行为研究[J]. 煤炭转化, 2007, 30(3):69-72.
LIN Qilang, XIE Qionglin. Pyrolysis behavior of coal tar pitch modified with divinylbenzen[J]. Coal Conversion, 2007, 30(3):69-72.
- [9] 宋士华,魏建宁,马明亮. 对甲苯甲醛改性煤沥青的改性机理研究[J]. 九江学院学报, 2007, 3(3):82-84.
SONG Shihua, WEI Jianning, MA Mingliang. Study on modification mechanism of the modified coal tar pitch with 4-methyl benzaldehyde[J]. Journal of Jiujiang University, 2007, 3(3):82-84.
- [10] LIU Fengqi, LIU Yexiang, YANG Hongjie. Production and application of coal tar pitch in China[J]. Light Metals, 2007, 30(2):901-905.
- [11] ZIELINSKI J, GORECKI G. Utilization of coal tar pitch in insulating seal materials[R]. ACS Division of Fuel Chemistry, 1993:927-933.
- [12] 夏朝彬,马波. 国内外乳化沥青的发展及应用概况[J]. 石油与天然气化工, 2000, 29(2):88-91.
XIA Chaobin, MA Bo. The development and application situation of emulsified asphalt at home and abroad[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2000, 29(2):88-91.

(编辑 刘为清)