

煤直接液化残渣和粉胶比对沥青胶浆高低温性能的影响

季 节, 石越峰, 李鹏飞, 杨 松, 索 智, 徐世法

(北京建筑大学土木与交通工程学院, 北京, 100044)

摘要: 为了分析煤直接液化残渣 (Direct Coal Liquefaction Residue) 和粉胶比对沥青胶浆高低温性能的影响, 利用 DSR (Dynamic Shear Rheometer) 和 BBR (Bending Beam Rheometer) 试验, 对不同粉胶比 (0.6, 0.8, 1.0, 1.2) 和 DCLR 下沥青胶浆的高低温性能进行研究, 分析 DCLR 和粉胶比对 $G^*/\sin\delta$ (车辙因子)、S (蠕变劲度模量) 以及 m-值 (蠕变速率) 的影响规律. 试验结果表明: 随着粉胶比的提高和 DCLR 的添加, 沥青胶浆的高温性能在不断增强, 低温性能在逐渐下降, 出现了最佳粉胶比. 综合平衡沥青胶浆的高低温性能, 当粉胶比为 1.0 时, 其高低温性能最佳.

关键词: 煤直接液化残渣 (Direct Coal Liquefaction Residue); 粉胶比; 沥青胶浆; DSR 和 BBR 试验; 高低温性能

中图分类号: U414

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2015)04-0511-7

Analysis of high and low temperature properties of asphalt mortar affected by DCLR and filler-asphalt ratio

Ji Jie, Shi Yuefeng, Li Pengfei, Yang Song, Suo Zhi, Xu Shifa

(School of Civil and Transportation Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing, 100044, China)

Abstract: To analyze the high and low temperature properties of asphalt mortar affected by DCLR (Direct Coal Liquefaction Residue) and filler-asphalt ratio, the asphalt mortar with different filler-asphalt ratio (0.6, 0.8, 1.0, 1.2) and DCLR were prepared. Their properties were tested by using DSR and BBR. The $G^*/\sin\delta$, S and m-value of asphalt mortar affected by DCLR and filler-asphalt ratio were analyzed. With the DCLR and the filler-asphalt ratio increases, the high temperature property of asphalt mortar improves but the low temperature property of asphalt mortar declines, and there exists the optimum filler-asphalt ratio. It suggests that the high and low temperature properties of asphalt mortar are best when filler-asphalt ratio is 1.0.

Key words: DCLR (Direct Coal Liquefaction Residue); filler-asphalt ratio; asphalt mortar; DSR and BBR; high and low temperature properties

煤直接液化残渣 DCLR (Direct Coal Liquefaction Residue) 是在煤直接液化工艺中不可避免地产生的占原料煤总量 30% 的主要副产物, 其是一种高灰、高硫、高炭和高发热量的物质, 由重质油、沥青烯、前沥青烯和四氢呋喃不溶物 4 个组分组成, 其中重质油和沥青烯类物质占 30~50%^[1-4]. 合理有效利用 DCLR 不仅可以解决环境污染问题, 而且对煤直接液化过程中的热效率及经济性产生很大的影响, 因此, 如何提高 DCLR 的二次附加值是目前煤直接液化工艺中面临的主要问题之一.

70 年代开始, 人们对 DCLR 的热解特性、如何二次有效利用 DCLR 等方面的问题展开了研究, Lytle J.M 等发现了煤直接液化过程中会产生较多的 DCLR, 并对 DCLR 的特性进行了研究^[5]; S.Khare、Suganom 等研究了 DCLR 的性质, 发现了 DCLR 的基本结构及其热解特性^[6-7]; 王寨霞研究了 DCLR 对石油沥青的改性作用, 发现在沥青中加入

7%DCLR 时, 改性沥青的相关指标满足美国 ASTM D5710-95 标准中 40-55 针入度级别, 提出了 DCLR 可以作为一种沥青改性剂使用^[8]; 朱伟平用 DCLR 作为沥青改性剂, 研究了 DCLR 添加量、配混工艺及配混温度对沥青性能的影响^[9]; 季节等对 DCLR 与沥青共混物的性能进行了研究, 发现 DCLR 对沥青的高温性能有很好的改善作用^[10]; 曹东伟等研究了 DCLR 调配工艺对沥青性能的影响, 发现调配温度升高、调配时间延长会促进 DCLR 在石油沥青中分散, 但也直接导致沥青的老化^[11]; 盛英等也从 DCLR 中分离得到沥青烯或前沥青烯, 制备中间相沥青, 从而生产一系列高性能碳纤维材料^[12].

综上所述, 在 DCLR 再利用方面, 人们普遍认为 DCLR 可以二次开发成沥青的改性剂、中间相沥青等, 但作为沥青改性剂 DCLR 对沥青的改性作用仍停留在针对沥青性能的研究阶段, 很少涉及到 DCLR 对沥青胶浆、沥青混合料性能影响等方面的研究. 众所周知, 按照胶浆理论, 沥青混合料是一

收稿日期: 2015-03-06

修改稿日期: 2015-07-25

基金项目: 北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目 (No.PXM2013-014210-000165) 和国家自然科学基金 (51478028)

作者简介: 季节 (1972-), 教授, 博士, 主要研究方向为道路工程材料. E-mail: jijie@bucea.edu.cn

种具有多级空间网络结构的分散系统,其中沥青胶浆最为重要,起着黏结集料并填充空隙的作用,它的组成结构以及沥青与矿粉的相对比例(粉胶比)决定着沥青混合料的高温稳定性和低温变形能力^[13].粉胶比过小时,自由沥青过多,易产生滑移,与粗、细集料的黏附性差;粉胶比过大时,自由沥青完全被填料吸收,没有足够的沥青起介质作用,整个沥青胶浆稠度过大,易发脆、发硬,与粗、细集料的黏附性变差;只有当粉胶比处于一个较理想的水平时,沥青胶浆与粗、细集料的黏附性才会达到最佳^[14].因此,要想提高DCLR的附加值,将其二次合理开发成沥青改性剂,研究DCLR对沥青胶浆及沥青混合料性能的改性作用具有十分重要的意义.

采用流变学原理研究沥青胶浆的高低温性能指标的变化规律,基于DSR和BBR试验,分析粉胶比和DCLR对沥青胶浆的 $G^*/\sin\delta$ (车辙因子)、S(蠕变劲度模量)和m-值(蠕变速率)的影响程度,进而合理确定沥青胶浆的粉胶比和DCLR掺量,为DCLR的推广应用提供参考依据.

1 试验材料

基质沥青采用韩国进口的SK-90沥青以及山东明生产的DM-70沥青,矿粉采用石灰岩矿粉,DCLR来自中国神华煤制油化工有限公司内蒙古分公司在煤制油过程中产生的附产物.

根据《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20-2011)以及《公路工程集料试验规程》(JTG E42-2005)中的相关规定测试沥青、矿粉以及DCLR的主要技术指标和沥青的PG分级^[15-16],见表1~3.

表 1 SK-90 和 DM-70 的性能
Tab.1 The Properties of SK-90 and DM-70

指标	技术要求	DM-70	技术要求	SK-90
25℃针入度/0.1mm	60-80	66	80~100	85
软化点/℃	≥46	50	≥45	51
10℃延度/cm	≥20	24	≥45	51.8
60℃动力黏度/Pa·s	≥180	185.3	≥160	218
RFTOF 后残留物				
质量变化%	±0.8%	-0.1%	±0.8%	+0.1%
针入度比/%	≥61	68	≥57	64
10℃残留延度/cm	≥6	6.5	≥8	8
PG 分级	—	58-22	—	58-28

表 2 矿粉性能
Tab.2 The Properties of Filler

试验项目	技术标准	试验结果
表观密度, 不小于	2.5	2.732
含水量, 不大于/%	1	0.5
粒度范围<0.6mm/%	100	100
<0.15mm/%	90~100	99.75
<0.075mm/%	75~100	88.56
亲水系数	<1	0.71
塑性指数/%	<4	2.8

表 3 DCLR 性能
Tab. 3 The Properties of DCLR

试验项目	测试值
密度/g·cm ⁻³	1.23
25℃针入度/0.1mm	2
软化点/℃	170

2 沥青胶浆的制备

2.1 DCLR 改性沥青的制备

制备DCLR改性沥青,其具体工艺如下:
(1)分别将SK-90、DM-70和DCLR加热到120℃和190℃,使其成为流动状态;
(2)将加热成流动状态的SK-90、DM-70和DCLR分别按质量比为5: 100, 10: 100, 15: 100以及20: 100进行共混,并用低速剪切仪(4 000 r/min)将共混物在160℃下剪切1.5小时以制备DCLR改性沥青.

根据《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20-2011)中的相关规定测试DCLR改性沥青的主要技术指标和PG分级^[15-16],见表4.从表4可知

(1)相对与基质沥青,加入DCLR后,随着DCLR掺量增加,DCLR改性沥青的针入度减小,软化点提高,延度在下降,黏度在增加,说明DCLR加入后使得沥青变硬,变稠,黏滞度变大.当DCLR掺量大于10%时,DCLR改性沥青性能指标基本上满足30号沥青的技术要求,说明DCLR加入可以提高沥青高温性能,但对沥青低温性能有一定不利影响;

(2)相对与基质沥青,加入DCLR后,随着DCLR掺量增加,DCLR改性沥青的PG高温等级在不断增加,PG低温等级在逐渐下降,当DCLR掺量大于10%时,DCLR改性沥青的PG低温等级下降了2个等级,而PG高温性能提高了3个等级,说明DCLR掺量对沥青高温等级的影响程度要高于其对沥青低温等级的影响程度;

(3)相对与基质沥青,加入DCLR后,随着DCLR掺量增加,由于DCLR吸附沥青中的油分(饱和分+芳香分),导致DCLR改性沥青的油分逐渐减少,沥青质逐渐增多,胶质不断降低. 沥青质的增加,胶

质和油分的减少意味着加入DCLR后, 沥青的胶体结构和组分比例发生了变化, 从而导致性能改变;

(4)综合DCLR改性沥青高低温性能, 推荐DCLR最佳掺量为10%.

表 4 DCLR 改性沥青的性能
Tab.4 The Properties of DCLR modified asphalt

指标	DCLR 改性沥青 (DM-70)				DCLR 改性沥青 (SK-90)				试验方法
	5%	10%	15%	20%	5%	10%	15%	20%	
25℃针入度/0.1mm	48	37	35	25	59	35	32	27	T0604-2011
软化点/℃	50.1	58.3	59.3	60	51.5	59.2	63.4	65.2	T0606-2011
10℃延度/cm	7.6	6.2	5.2	0.9	8.7	5.7	3.1	1.3	T0605-2011
60℃动力黏度/Pa·s	381	644	1 269	2 325	236	561	1 023	1 891	T0620-2000
RTFOT 后残留物									
质量变化/%	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	T0608-1993
针入度比/%	66	68	71	76	55	69	70	74	T0604-2011
10℃残留延度/cm	7.4	1.9	1.3	0.7	5.3	4.2	3.8	2.6	T0605-2011
PG 分级	64-16	70-16	70-10	76-10	64-16	70-16	70-10	76-10	T0627/T0628-2011

2. 2 沥青胶浆的制备

制备DCLR改性沥青胶浆, 其具体工艺如下:

1) 制备10%DCLR改性沥青, 并将其在160℃下保温; 2) 矿粉加热至110℃; 3) 将矿粉与沥青按照质量比(粉胶比) 0.6, 0.8, 1.0, 1.2混合并不断搅拌, 直至混合均匀为止.

3 粉胶比对沥青胶浆高低温性能影响

利用AR-1500型高级流变仪, 在46~760C温度范围内, 角速度均采用10 rad/s, 温度间隔为6℃条件下, 对不同粉胶比下10%DCLR沥青胶浆在原样阶段和RTFOT阶段进行DSR试验, 分别得到沥青胶浆的 δ 、 G^* 、 $G^*/\sin\delta$ 等参数. 另外, 利用TE-BBR型高级流变仪, 对RTFOT +PAV阶段后的10%DCLR沥青胶浆在0℃, -6℃, -12℃下进行BBR试验, 分别得到S、m-值等参数. 其中图1~2不同粉胶比下沥青胶浆 $G^*/\sin\delta$, S、m-值的变化.

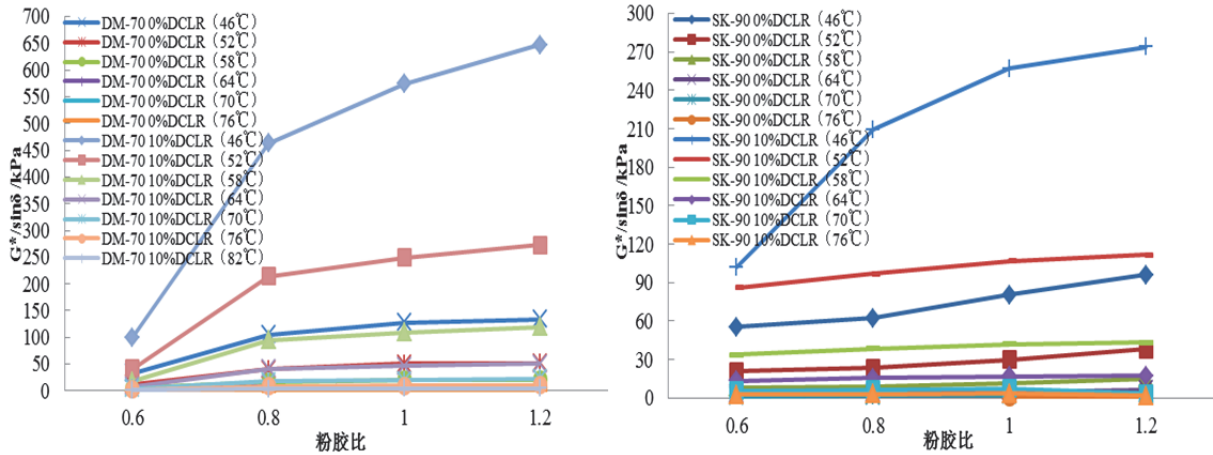


图 1 沥青胶浆的 $G^*/\sin\delta$ 随粉胶比的变化
Fig. 1 The $G^*/\sin\delta$ of asphalt mortar over the filler-asphalt ratio

从图1~2可知:

1) 相同粉胶比、相同试验温度条件下, DCLR 沥青胶浆 (DM-70) 的 $G^*/\sin\delta$ 和S要略高于DCLR 沥青胶浆 (SK-90), 但这个差距会随着试验温度的升高而逐渐减小, 说明沥青的性质会对沥青胶浆的高低温性能产生一定的影响, 但影响不明显. 这主要在于DCLR改性沥青 (分别为DM-70和SK-90) 的

黏度相差不大(分别为644和561 Pa·s), 一般而言, 黏度大的沥青能显著改善沥青胶浆的高温性能, 但会降低沥青胶浆的低温性能;

2) 相同试验温度条件下, 随着粉胶比的提高, 无论基质沥青为SK-90还是为DM-70的DCLR 沥青胶浆, 其的 $G^*/\sin\delta$ 和S在不断增加, m-值在逐渐减小, 基本上是一个单调递增或递减的过程, 说明提

高粉胶比可以增强沥青胶浆的高温性能,但对其低温性能有损伤;

3) 随粉胶比的变化,沥青胶浆高低温性能变化幅度不同,均在粉胶比为0.8和1.0处出现了较为明显的拐点,将粉胶比分为三个阶段:

(1) 当粉胶比在0.6~0.8时,沥青胶浆的 $G^*/\sin\delta$ 提高比较迅速,但S和m-值却变化不大,此区间为沥青胶浆高低温性能正相悖阶段;

(2) 当粉胶比在0.8~1.0时,沥青胶浆的 $G^*/\sin\delta$ 仍在不断提高,但提高幅度不显著,但S和m-值有一定的变化,但变化幅度不明显,此区间为沥青胶浆高低温性能平衡阶段;

(3) 当粉胶比在1.0~1.2时,沥青胶浆的 $G^*/\sin\delta$ 提高趋于平缓,但S却迅速增加,m-值也相应减小,此区间为沥青胶浆高低温性能负相悖阶段。

这主要在于粉胶比小于1.0时,矿粉在富沥青中达到一种液固平衡,虽然矿粉含量有一定提高,但沥青胶浆中仍由一定的自由沥青,对沥青胶浆的流变性能影响不大;当粉胶比大于1.0时,沥青胶浆逐步由沥青作用占主导过渡到矿粉作用突出的地位,沥青在富粉中形成一种固液平衡,自由沥青被矿粉吸收,越来越少,导致沥青胶浆稠度过大,易发脆、发硬,黏性流动能力降低,低温性能急剧下降;

4) 在同一粉胶比下,高温性能好的沥青胶浆其低温性能相对较差,即沥青胶浆在高温性能与低温性能的一致性上存在矛盾,高温性能好的沥青胶浆,其低温性能相对薄弱,反之亦然。综合平衡沥青胶浆高低温性能,当粉胶比为1.0时,沥青胶浆的高低温性能最为优越。

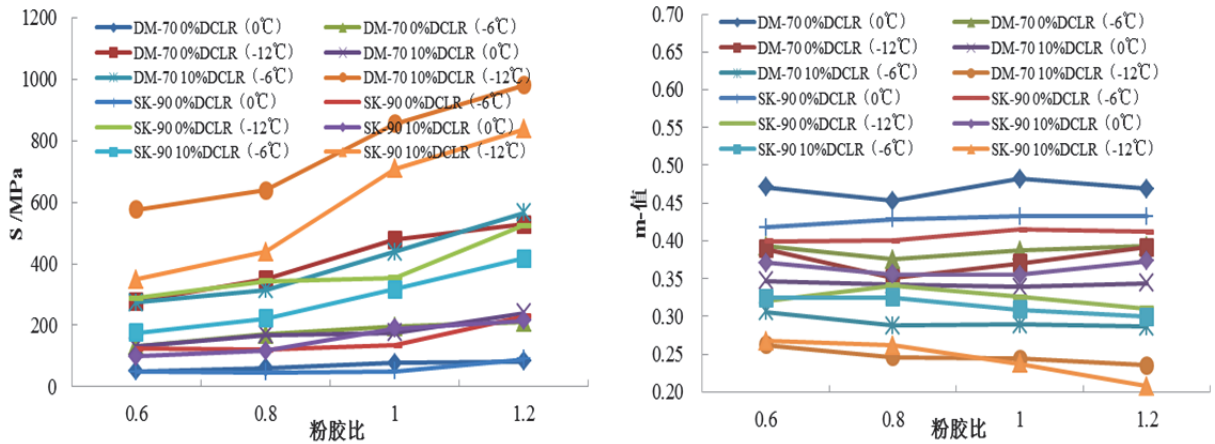


图2 沥青胶浆的m-值和S随粉胶比的变化

Fig. 2 The m-value and S of asphalt mortar over the filler-asphalt ratio

4 DCLR对沥青胶浆高低温性能的影响

利用DSR和BBR试验,分别测试当粉胶比为1.0时,未添加DCLR的沥青胶浆和添加10%DCLR沥青

胶浆的高低温性能,分析DCLR对沥青胶浆的高低温性能影响规律。图3~5为未添加DCLR和添加10%DCLR不同沥青胶浆 $G^*/\sin\delta$ 、S以及m-值的对比。

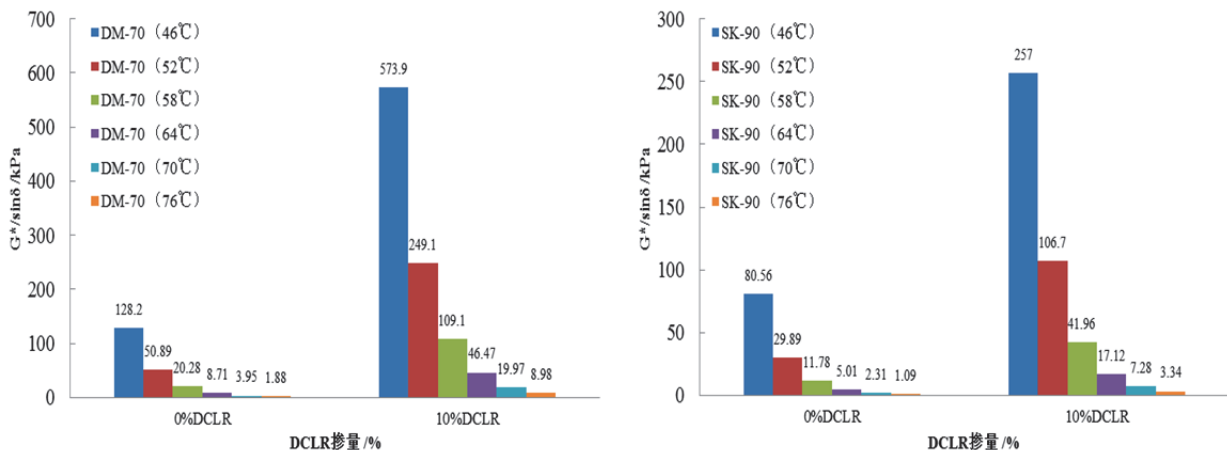


图3 不同沥青胶浆的 $G^*/\sin\delta$

Fig. 3 The $G^*/\sin\delta$ of different asphalt mortar

从图3~5可知:

1) 无论基质沥青为DM-70还是为SK-90的沥青胶浆,在同一温度下,DCLR沥青胶浆的 $G^*/\sin\delta$ 值和S值显著大于未添加DCLR沥青胶浆的 $G^*/\sin\delta$ 和S值,说明DCLR的添加会提高沥青胶浆的高温性能,降低沥青胶浆的低温性能.其原因主要在于DCLR中含有大量的四氢呋喃不溶物(一般占到45%左右),而四氢呋喃不溶物会显著提高沥青及胶浆的高温性能,但降低沥青及胶浆的低温性能,如果DCLR掺量过高,DCLR中的四氢呋喃不溶物容易吸附自由沥青导致沥青胶浆性能的突变,结合DCLR改性沥青高低温性能的变化,推荐DCLR最佳掺量为10%;

2) 相对与未添加DCLR的沥青,DCLR改性沥青的黏度显著提高,黏度的增高意味着沥青的分子量变大,沥青质、胶质含量提高,而胶质与沥青质

为带有极性或有表面活性的物质,沥青中具有化学活性组分的沥青酸、沥青酸酐等极性组分大都集中在胶质和沥青质中,沥青酸、沥青酸酐含量增多,会提高沥青胶浆的高温性能,降低沥青胶浆的低温性能;

3) DCLR对沥青胶浆高低温性能的影响程度不同,对于基质沥青为DM-70,添加10%DCLR的沥青胶浆与未添加DCLR的沥青胶浆相比, $G^*/\sin\delta$ 平均提高了近4倍,而S仅平均提高1倍,m-值平均降低29.7%;同样,对于基质沥青为SK-90,添加10%DCLR的沥青胶浆与未添加DCLR的沥青胶浆相比, $G^*/\sin\delta$ 平均提高了近3倍,而S仅平均提高1倍,m-值平均降低23.5%,说明DCLR对沥青胶浆高温性能的影响程度要高于其对低温性能的影响程度.

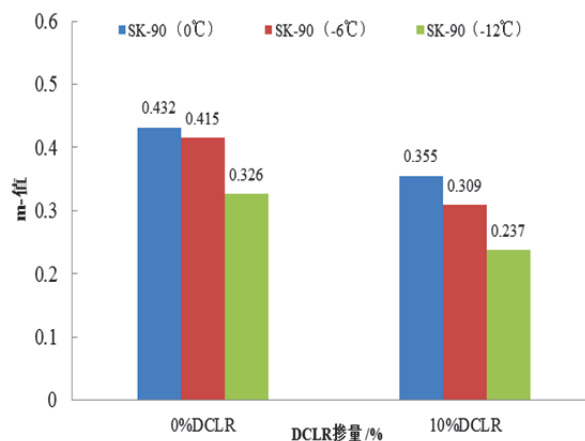
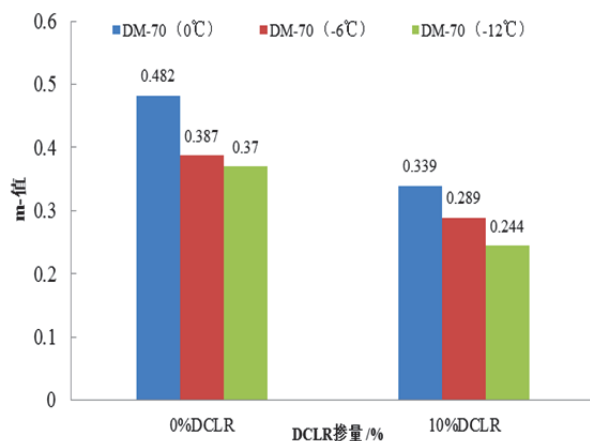


图4 不同沥青胶浆的m-值
Fig. 4 The m-value of different asphalt mortar

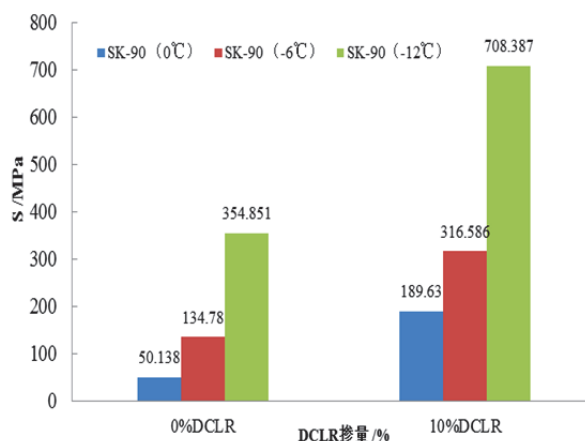
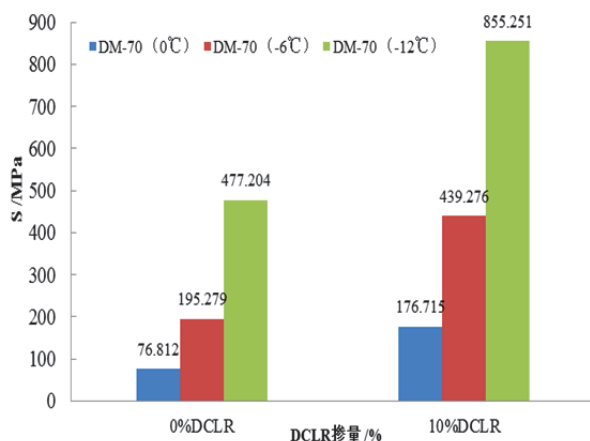


图5 不同沥青胶浆的S
Fig. 5 The S of different asphalt mortar

5 结论

通过上述的试验分析,得出以下结论:

(1)随着粉胶比增大和DCLR的添加,沥青胶浆的 $G^*/\sin\delta$ 和S显著增加,m-值在减小,说明提高粉胶比或添加DCLR可以改善沥青胶浆的高温性能,

但破坏其低温性能;在同一粉胶比下,沥青胶浆在高温性能与低温性能的一致性上存在矛盾,综合平衡沥青胶浆高温性能,推荐粉胶比为1.0;

(2)由于DCLR中含有大量的四氢呋喃不溶物,导致DCLR改性沥青及胶浆的高温性能提高,低温性能下降.如果DCLR掺量过高,过多的四氢呋喃不溶物容易吸附胶浆中的自由沥青而导致胶浆性能上的突变.基于DCLR改性沥青及胶浆高温性能,推荐DCLR最佳掺量为10%;

(3)相对而言,DCLR对沥青及沥青胶浆高温性能的影响程度要高于其对低温性能的影响程度.

参考文献 References

- [1] 舒歌平,史士东,李克健. 煤炭液化技术[M].北京:煤炭工业出版社,2003.
SHU Geping, SHI Shidong, LI Kejian. Coal liquefaction technology [M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 2003.
- [2] ELLIOT M A. Chemistry of Coal Utilization (Second Supplementary Volume)[M]. New York: John Wiley and Sons, Inc, 1981.
- [3] 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.
GU Xiaohui. Properties and utilization of coal direct liquefaction residue [J]. Clean Coal Technology, 2012,18(3): 24-31.
- [4] 赖世熠,陈学连,盛英,等.一种用于从煤直接液化残渣中分离沥青烯、前沥青烯和/或重质油的离子液复合萃取剂[P].中国:201010614927.2011.
LAI Shiliu, CHEN Xuelian, SHENG Ying, et al. Compound extraction agent used to separate asphaltenes, front asphaltenes or heavy oil from coal direct liquefaction residue[P]. China: 201010614927. 2011.
- [5] LYTLE J M, HSIEH B C B, ANDERSON L L. A survey of methods of coal hydrogenation for the production of liquids[J]. Fuel Processing Technology, 1979,(03): 235-246.
- [6] KHARE S, DELL'AMICO M. An overview of conversion of residues from coal liquefaction processes [J]. Journal of Chemical Engineering, 2013,91(10): 1660-1670.
- [7] SUGANO M, IKEMIZURU, MASHIMOKU. Effects of the oxidation pretreatment with hydrogen peroxide the hydrogenolysis reactivity of coal liquefaction residue[J]. Fuel Process Technology, 2002,77(78):67-73.
- [8] 王寨霞.煤直接液化残渣用于道路石油沥青改性的基础研究[D].太原:中国科学院山西煤炭化学研究所, 2006.
WANG Zhaixia. The basic research of direct coal liquefaction residue used for road modified asphalt [D]. Taiyuan: Institute of coal chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2006.
- [9] 朱伟平.煤直接液化残渣改性沥青的研究[J].神华科技, 2009,7(6):68-85.
ZHU Weiping. Research on direct coal liquefaction residue modified asphalt [J]. Shenhua science and technology, 2009,7(6):68-85.
- [10] JI Jie, ZHAO Yongshang, XU Shifa. Study on properties of the Blends with Direct Coal Liquefaction Residue and Asphalt [C]//Materials Science, Civil Engineering and Architecture Science, Mechanical Engineering and Manufacturing Technology, ICAEMAS 2014. Xi'an, China, 2014. USA: Trans Tech Publication Inc, 2014:316-321.
- [11] 曹东伟, 张海燕, 薛永兵, 等. 煤沥青与石油沥青混合调制道路沥青的研究 [J]. 燃料化学学报, 2012,40(6):680-685.
CAO Dongwei, ZHANG Haiyan, XUE Yongbing, et al. Preparation of mixed asphalt by blending coal tar pitch with petroleum asphalt [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012,40(6):680-685.
- [12] 盛英, 李克健, 李文博, 等. 煤直接液化残留物制备中间相沥青[J]. 煤炭学报, 2009,34(8): 1125-1128.
SHENG Ying, LI Kejian, LI Wenbo, et al. Preparation of mesosphere pitch using coal liquefaction residue [J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2009,34(8):1125-1128.
- [13] 吴玉辉. 矿粉含量对沥青胶浆性能的影响研究[J]. 公路交通科技, 2008,25(9):35-38.
WU Yuhui. Effect of content mineral filler on asphalt mortar performance [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2008,25(9):35-38.
- [14] 谢忠杰. TLA 改性沥青胶浆路用性能研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2008.
XIE Zhongjie. Research on pavement performances of TLA modified asphalt mortar [D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2008.
- [15] 中华人民共和国交通运输部, JTG E20-2011, 公路工程沥青及沥青混合料试验规程[S]. 北京: 人民交通出版社, 2011.
Ministry of Communications of the People's Republic of China. JTG E20-2011, Highway engineering asphalt and asphalt mixture test procedures [S]. Beijing: China Communications Press, 2011.
- [16] 中华人民共和国交通运输部, JTG E42-2005, 公路工程集料试验规程[S]. 北京: 人民交通出版社, 2005.
Ministry of Communications of the People's Republic of China. JTG E20-2011, Test methods of aggregate for highway engineering [S]. Beijing: China Communications Press, 2011.

(编辑 吴海西)