

基于煤直接液化残渣的沥青改性剂研究进展

王海涛¹, 赖世耀¹, 毕飞², 梁皓², 樊亮²

(1. 枣庄银光新型建材有限公司, 山东 枣庄 277200; 2. 山东省交通科学研究院, 山东 济南 250100)

摘要: 综述了煤直接液化残渣(DCLR)在沥青改性剂方面的研究进展, 阐述了其物态属性, 通过对比青川岩沥青以及特立尼达湖沥青 2 种天然沥青, 分析各改性剂优缺点, 论述了煤直接液化残渣作为沥青改性剂在煤炭清洁高效利用技术的重要意义。从相容性理论概述, 从复合改性角度介绍了目前其作为沥青改性剂的研究进展。最后, 对煤直接液化残渣作为沥青改性剂方向的未来发展进行展望, 在改性体系方法设计、材料行为机理认识以及路面功能化等方面提供借鉴和参考。

关键词: 煤直接液化残渣; 改性剂; 改性沥青; 相容性

中图分类号: U414

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2023)S2-0058-05

Research progress of asphalt modifier based on coal direct liquefaction residue

WANG Haitao¹, LAI Shiyao¹, BI Fei², LIANG Hao², FAN Liang²

(1. Zaozhuang Yinguang New Building Materials Co., Ltd., Zaozhuang 277200, China; 2. Shandong Transportation Research Institute, Jinan 250100, China)

Abstract: The application of coal direct liquefaction residue (DCLR) in the direction of asphalt modifier was summarized, its physical properties was expanded, advantages and disadvantages of each modifier by comparing Qingchuan rock asphalt and Trinidad Lake asphalt was analyzed and the important significance of coal direct liquefaction residue as asphalt modifier in the clean and efficient utilization of coal was discussed. From the perspective of compatibility theory, the research and development of asphalt modifier were introduced from the perspective of composite modification. Finally, the future development of coal direct liquefaction residue as asphalt modifier was prospected to provide reference and reference in the design of modification system method, the understanding of material behavior mechanism and pavement functionalization.

Key words: residue of direct coal liquefaction; modifier; modified asphalt; compatibility

0 引言

煤炭液化技术作为煤炭清洁高效利用技术之一, 产生约占原料煤炭 10%~30% 的煤直接液化残渣。煤直接液化残渣是一种高碳、高灰和高硫物质, 主要由未转化的煤炭、无机矿物质及煤液化催化剂组成^[1]。煤直接液化残渣(Direct coal liquefaction residue, DCLR)主要用于制备煤焦油提高产率以及作为碳素制品提供碳源加工成高附加值的碳素材料。

通过制备沥青改性剂加入沥青中改善胶结料性能, 成为一种新的方向, 受到越来越多研究人员关注, 且已取得一定研究成果。笔者主要总结了近年国内外沥青改性剂对于煤直接液化残渣转化的成果, 并对方法进行综述和分析, 为煤炭清洁高效利用

技术的发展和研究工作提供参考。

1 煤直接液化残渣的基本性质

煤直接液化残渣外观为黑色片状, 表面有光泽、常温下质地硬脆, 易粉碎(图 1)。用于改性剂及改性沥青制备过程中, 为提高煤直接液化残渣与石油沥青的相容性, 减小加工难度, 需将片状残渣进行机械粉碎成粉状。

1.1 元素分析

选用德国 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪测试了 DCLR 以及 70 号基质沥青的主要元素见表 1。DCLR 中硫含量明显较低, 其硫元素主要来源于生成过程中的铁基催化剂, 存在形态多为结合硫。鉴于较低含量及其存在形态, 在一定程度上减

收稿日期: 2022-10-11; 责任编辑: 张鑫 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.22101103

作者简介: 王海涛(1978—), 男, 山东枣庄人, 高级工程师。E-mail: 13306329767@163.com

通讯作者: 毕飞(1993—), 男, 山东济南人, 工程师, 硕士。E-mail: bifei931223@126.com

引用格式: 王海涛, 赖世耀, 毕飞, 等. 基于煤直接液化残渣的沥青改性剂研究进展[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(S2): 58-62.

WANG Haitao, LAI Shiyao, BI Fei, et al. Research progress of asphalt modifier based on coal direct liquefaction residue[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(S2): 58-62.

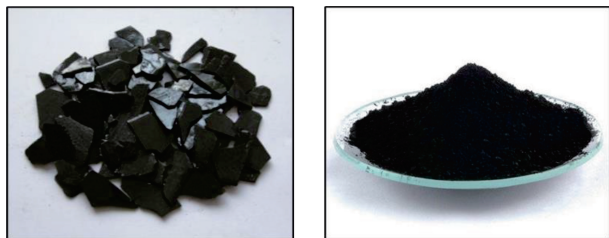


图1 煤直接液化残渣外观

小了硫化物挥发带来的环境污染问题。DCLR 中氮元素含量较高,分子极性增强,分子的缔合能力增强,保证 DCLR 作为改性剂制备改性沥青具有充足的黏附性。

表1 DCLR 及 70 号基质沥青的主要元素质量分数

样品	C/%	H/%	N/%	S/%	C/H
DCLR	78.31	4.465	0.845	2.110	17.54
70 号基质沥青	83.65	10.44	0.28	5.29	8.02

1.2 组分分析

参照 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》,按照极性不同对 DCLR 和 70 号基质沥青进行饱和分、芳香分、胶质和沥青质 4 种组分测试,具体见表 2。

表2 DCLR 及 70 号基质沥青的 4 种组分质量分数

样品	饱和分/%	芳香分/%	胶质/%	沥青质/%
DCLR	0.8	4.4	13.5	81.3
70 号基质沥青	14.1	44.2	35.5	10.2

DCLR 组分组成情况与石油沥青相比差别较大,饱和分和芳香分含量低,仅为 5.2%,胶质和沥青质较含量高,占整体质量的 94.8%。

DCLR 中沥青质质量分数为 81.3%,几乎为基质沥青的 8 倍。沥青质作为沥青胶体的胶核,是 4 个组分中极性最强的部分,与 N 元素含量对应,对沥青黏附性起决定性作用。但沥青质含量过多,会使沥青延伸度锐减,低温性能衰退,偶发脆裂现象。DCLR 作为沥青改性剂使用时,有助于提高沥青的高温性能和抗水能力;但如若掺量过大,会影响材料的低温性能,因此,确定 DCLR 改性剂掺量需综合多方面因素考虑。

1.3 不溶物分析

分别采用离心法及燃烧法获取 DCLR 以及基质沥青中的有机溶剂不溶物和灰分。离心法分离得到的 DCLR 有机溶剂(三氯乙烯)不溶物呈黑色,燃烧法得到的灰分呈铁锈红色。

DCLR 在有机溶剂中的溶解性能弱于石油沥青,甲苯不溶物含量超过 50%。DCLR 甲苯不溶物中,有机物占多数,主要是超高分子有机质;无机物

占比相对较少,不足 13%,主要是一些铁基催化剂和矿物质(表 3)。

表3 DCLR 及 70 号基质沥青的不溶物质量分数

样品	沥青总质量 分数/%	三氯乙烯 不溶物/%	甲苯不 溶物/%	灰分(燃烧 法)/%
DCLR	46.7	54.8	53.30	12.62
70 号基质沥青	99.9	0.1	2.08	0.05

采用激光粒度仪对灰分颗粒粒度进行表征(表 4),结果显示,燃烧法得到的 DCLR 灰分粒度比矿粉粒度小,且较均匀;0.075 mm 筛孔的通过率为 100%,比常用矿粉粒度细,可充当矿粉使用。在改性沥青及混合料的生产过程中,研究灰分对性能的影响。

表4 DCLR 的灰分颗粒粒度分布

项目	X_{50}	X_{90}	X_{ave}	S/V
粒度/ μm	≤ 16.191	≤ 36.739	≤ 19.545	5 947.225

2 在沥青改性剂中的应用

2.1 煤直接液化残渣与天然沥青对比

煤直接液化残渣的外观与天然沥青相似,常温状态下黑褐色固体,表面具有光泽度,但物质组成不一致,性质不同。由于天然沥青种类繁多,因产地分布等原因性质有差别,选用应用最广泛、最具代表性的特立尼达湖沥青(TLA)以及青川岩沥青(QRA)与煤直接液化残渣(DCLR)进行对比分析,为后续作为沥青改性剂进行基础研究。

2.1.1 青川岩沥青(QRA)

四川北秦岭支脉九龙山一带,分布着丰富的天然岩沥青矿资源,已探明储量 300 万 t,远景储量 1 000 万 t。这些天然岩沥青是以分子量高达 10 000 的沥青质为主要成分,包含氢、氮、氧等其他化学成分组成的混合物。碳 81.7%、氢 7.5%、氧 2.3%、氮 1.95%、硫 4.4%、铝 1.1%、硅 0.18% 及其他金属 0.87%。在这些沥青质中,几乎每个大分子中都含有由上述元素组成的极性官能团,这些极性官能团使天然岩沥青与岩石表面间吸附力极强。

试验数据表明,青川岩沥青中的极性官能团吸附硅酸岩、石英岩、石灰石、高岭石和硅铝酸盐等岩体表面能量的能力,比普通沥青胶质要高数倍,具有良好抗剥落性能。同时,青川岩沥青还含有多种能促进石油沥青中活性基团(羧基、羰基、醛、萘等)交联聚合的有机链,使掺入青川岩沥青中的石油沥青分子的排列方式和网状结构(结点和强度)改善,增强了沥青内聚力,使改性沥青的抗流动性、抗氧化性、黏附性和感温性等明显改善,尤其在抗车辙方面

十分优异。目前,青川岩沥青已在国内广泛应用。如河北省 107 国道、山东省菏关高速、广西全桂路、丹拉高速公路河北段、云南大宝路、京福高速公路(山东段)、河南省许亳、许禹高速公路、济南绕城高速大北环线等。青川岩沥青的性能指标见表 5。

表 5 青川岩沥青的性能指标

比重	软化点/℃	针入度/mm	延度/cm	溶解度 (CS ₂)/%
1.060~1.085	>200	10	脆断	45~100

2.1.2 特立尼达湖沥青(TLA)

目前在道路工程上研究和使用的湖沥青,采自中美洲的特拉尼达湖中的天然沥青。特拉尼达湖沥青属于天然沥青中的地沥青类,系沥青和沙砾的混合物,呈块状沥青层,一般由很软的沥青或重油浸透的砂子或砂石组成,可作为铺路材料,可分为矿物质含量少于 10% 和矿物质含量大于 10% 的 2 个主要类别。含矿物质低于 10% 的天然沥青,矿物质含量高于 10% 的天然沥青中,最出名的属中美洲特拉尼达湖沥青。脱水后沥青的物理性质见表 6。

表 6 特立尼达湖沥青的性能指标

比重	软化点/℃	针入度/mm	延度/cm	溶解度 (CS ₂)/%
1.060~1.085	69~75	20~30	11	53~55

国内外均已开展了对特拉尼达湖沥青路用性能的开发和应用工作,我国于 20 世纪后期进行一些桥面铺装、道路工程等方面的应用研究。

特立尼达湖沥青由于矿物组成多为火山灰成分,与天然岩沥青改性效果不同,在沥青混合料的综合性能上更具优势,低温性能和耐疲劳性能尤为突出。灰分含量变化,影响 TLA 改性沥青混合料的压实,从而影响体积指标、抗变形能力、水稳定性和密水性能。灰分沉淀离析会造成沥青混合料承载能力和抗车辙能力降低。

2.1.3 煤直接液化残渣(DCLR)优势

虽青川岩沥青和特立尼达湖沥青具有良好改性效果,但其均属于天然沥青范畴,受自然条件影响,首先灰分含量较大,需进行大量前端处理工作;另外受存量限制,不能进行循环利用,无法顺应目前双碳减碳背景;最后,因其开采工艺等限制,2 种沥青价格较高,对于目前路面大量采用的 SBS 改性沥青来说,无价格优势。综合来看,选择价格低廉,且为能够二次利用的工业废弃物产品——煤直接液化残渣(DCLR),同时能够有效避免 SBS 等聚合物改性剂生产中高耗能,充分利用 DCLR 中 N 元素含量高,

具有潜在的增加黏附效果,增加了与集料间的水稳定性^[2]。

2.2 煤直接液化残渣与沥青的相容性

由于 DCLR 与石油沥青在元素、组分、不溶物参数等方面存在一定差异,但又相似,二者间不可能形成完全相容或不相容体系,大多数情况下,DCLR 与石油沥青二者之间形成部分相容体系且为物理改性,具体形式为 DCLR 的溶解或被溶解、DCLR 的吸附溶胀以及 DCLR 的增强与填充作用^[3]。但这种部分相容体系是否对石油沥青具有选择性以及如何评价 DCLR 与石油沥青的部分相容状态,目前国外研究较少,国内多集中于北京低碳清洁研究院、北京建筑大学以及太原科技大学等。关于煤直接液化残渣与沥青的相容性研究,目前主要应用了玻璃化转变温度法、Cole-Cole 图法、溶解度参数法、红外光谱法、四组分法、凝胶色谱法、离析法、显微镜法等评价方法。

许鹰等^[4]对比了玻璃化转变温度法、Cole-Cole 图法、溶解度参数法、红外光谱法、离析法、显微镜法等评价方法,发现离析法对于评价 DCLR 与石油沥青的相容性不够敏感,且受试验员操作因素影响较大;玻璃化转变温度 T_g 法由于选取样品量(仅有 10 mg)过小,对于石油沥青来说离散性较大;溶解度参数 SPD 法主要用于评价纯物质共混后的相容性,对于石油沥青这种复杂的共混物的测试结果过于模糊;红外光谱法和显微镜法由于受操作仪器的限制,使用面较窄。因此,结合石油沥青本身的特性(属于黏弹性材料),推荐基于流变学方法的 Cole-Cole 图法评价 DCLR 与石油沥青的相容性。

武昊^[5]通过红外光谱法、四组分法、凝胶色谱法、原子力显微镜法 4 种方法对 DCLR 与石油沥青的相容性的微观作用机理进行研究。发现石油沥青中的沥青质质量分数不超过 11% 和胶体不稳定系数((沥青质+饱和分)/(胶质+芳香分))(不超过 30%)较低时,其与 DCLR 相容性较好。JI 等^[6]通过计算石油沥青与 DCLR 共混物的 T_g 差值、溶解度参数差值、离析软化点差值、离心率,绘制了 Cole-Cole 图,发现了具有较低沥青质含量和 I_c 值的石油沥青相容性较好。

2.3 复合 DCLR 改性沥青

通过总结 DCLR 与基质沥青的相容性研究进展,发现由于 DCLR 的饱和分、芳香分、胶质含量较低、沥青质含量较高,四组分间比例不平衡,导致 DCLR 质地硬、脆、稠。发现其作为改性剂进行单一沥青改性时,DCLR 的加入可改善沥青的高温性

能^[7-8],但对其低温性能不利。DCLR 掺量越高, DCLR 改性沥青的高温性能越强,低温和疲劳性能越差,适用范围越小。为更好满足实际路面需求,学者采用添加其他改性剂的方法制备复合 DCLR 改性沥青,研究多种添加剂下 DCLR 改性剂改性效果。

2.3.1 DCLR 丁苯橡胶改性沥青

丁苯橡胶类改性剂因其改性后的沥青兼具优越的高低温性能,可降低感温性能,同时可提高抗老化性能和弹性恢复性能,具有较好热储存稳定性,学者通过加入 SBS 以及 SBR 等丁苯橡胶类改性剂于 DCLR 共混制备复合改性沥青优化改性效果。

赵永尚^[9]通过制备 SBS、DCLR 共混复合改性沥青,对其进行延度测试分析,加入 SBS 能够溶胀后形成网状结构均匀分散在沥青体系中,有效弥补 DCLR 加入后低温效果不佳。但对于 SBS 掺加量有上限要求,过量的 SBS 会在剪切机作用下吸收改性沥青体系中的油分,网状结构形成受限,加之轻质组分的减少,反而会对延度等低温性能有负面影响。

季节等^[10]认为 DCLR 改性沥青中添加少量 SBS 时,在高速剪切仪的作用下,SBS 吸收沥青中的软组分呈网状结构在沥青中均匀分散,DCLR 改性沥青为连续相,SBS 改性剂为分散相。在低温环境条件下,网状结构相互交联,形成亚均相结构,因而具有很强的吸附沥青能力且二者间融合较好,表面均匀,增强了 DCLR 改性沥青的弹性和塑形,进而提高了 DCLR 改性沥青的低温性能。

申全军等^[11]将 DCLR 改性剂加入成品 SBS 改性沥青中,研究 DCLR 不同掺量下对改性沥青的影响。发现加入 DCLR 使 SBS 改性沥青高温性能达到新高,DCLR 掺量达 3.6%时,复合改性沥青的 PG 高温等级可达 82,掺量加大到 18%时,PG 高温等级达 88。同样的,随 DCLR 掺量增大,低温缺陷逐渐显露,因此根据地域等级实际路面需求,合理控制 DCLR 的掺量。

赵永尚^[9]探索添加 SBR 改性剂对 DCLR 共混改性沥青低温性能的改善作用。研究发现,与 SBS 改性剂类似,少量 SBR 以聚集体形式存在于改性体系中,由于模量较小造成应力集中,在延度试验的牵拉变形中吸收了部分能量,提高了延伸长度,改善其低温性能。

2.3.2 DCLR 胶粉改性沥青

废弃轮胎等橡胶制品为原料加工的胶粉包含硫化橡胶、填充剂、补强剂、防老剂和未消耗的硫化剂等,已被用作沥青改性剂,对于沥青高低温性能均有改善,同时能提高抗老化能力,继而许多学者将废旧

胶粉以及 DCLR 两种废弃物材料进行共混制备 DCLR 胶粉改性沥青。

季节等^[10]将胶粉加入 DCLR 改性沥青中,随胶粉掺量增大,改性沥青延度先增后减,表明一定量胶粉能够增强 DCLR 改性沥青的低温性能。主要是当 DCLR 改性沥青中添加少量橡胶粉时,在高速剪切仪作用下,橡胶粉颗粒与沥青质界面充分结合形成分散质,黏结性较佳。当掺量超过体系吸收量时,胶粉易发生团聚现象,均匀体系被破坏,反而不利于改性。

冯雷等^[12]将基质沥青、DCLR 和胶粉加热至 160、190 和 60 °C,按照质量分数共混后低速剪切制备得到 DCLR 胶粉改性沥青。DCLR 与胶粉相互作用提升了沥青的塑性以及形变能力,车辙因子大幅提升,改性沥青混合料的马歇尔稳定度以及流值均符合 JTJ 032-1994《公路沥青路面施工技术规范》要求。

2.3.3 DCLR-ZnO 改性沥青

翟旭刚等^[13]为解决 DCLR 改性沥青应用到道路表层时存在的抵抗永久变形和紫外老化性能较差问题,引入纳米 ZnO 对 DCLR 沥青进行改性。结果表明,加入 ZnO 降低了改性沥青温度敏感性,能够提高改性沥青体系中的抵抗永久变形以及抗紫外老化的能力。

2.3.4 增容剂 DCLR 改性沥青

由于 DCLR 与石油沥青相容性欠佳,导致 DCLR 与沥青 2 种物质相溶时显露出低温效果较差,改性沥青易脆断等弊端。为处理相容性问题,李辉^[14]选用 5 种不同种类的增容剂(芳烃油、煤油、苯甲醛、硅烷偶联剂和二甲苯)对 DCLR 改性沥青低温特性进行改善,研究发现加入增容剂有助于 DCLR 在沥青中的均匀分散,同时在一定程度上提高沥青的应力松弛能力,快速释放消散内部过多积压的能量从而降低能量储存,提高 DCLR 改性沥青的低温性能。

Ji 等^[15]比较 DCLR 改性剂含量和加工方法对混合料高温性能、低温性能和耐久性的影响规律。研究发现,DCLR 可改善沥青的高温性能,但会降解其低温性能。将一定量糠醛抽出油加入其中,测试分析了 DCLR、沥青和糠醛抽出油组成的共混物性能,表明加入 DCLR 可改善沥青高温性能,同时避免 DCLR 对沥青低温性能影响。

2.3.5 多种物质复合改性沥青

季节等^[16]将 SBS、橡胶粉及 DCLR 共同加入改性沥青体系中,复合 DCLR(SBS+橡胶粉)改性沥青

不仅低温性能大幅提升,且高温性能进一步加强,从SHRP PG分级体系上看,复合DCLR改性沥青的性能优于SBS改性沥青。

赵永尚^[9]研究发现SBS掺量为2%、胶粉掺量为15%、DCLR掺量为5%时的复合改性沥青低温效果提升最佳。

赵建峰^[17]以多联产煤沥青为原料、SBS和聚异丁烯为聚合物改性剂、三氟化硼乙醚为催化剂,制备改性煤沥青。研究了煤沥青物理改性和化学改性对改性煤沥青的热稳定性和断面结构的影响。结果表明改性沥青与原料沥青比较软化点明显提高,说明沥青高温性能改善;针入度较小增加,其温度敏感性变小;延展度有所增加,其低温性能较好。

3 结 语

1)煤直接液化残渣与沥青的相容性方面,仍需解决其离析问题,从原材料以及制备沥青工艺方面寻求新突破。

2)目前对DCLR改性剂应用仅限于物理改性,应引入新物质从官能团方向形成新化合物,形成更为稳定的化学改性,便于突破其相容性瓶颈。

3)因为DCLR与TLA性质较为相似,目前DCLR与TLA仅为相互替代的作用,能否将二者共混,二次开发成沥青改性剂代替TLA改性沥青弥补TLA改性沥青造价较高的短板。

4)目前,对DCLR沥青实际的工程路面应用较少,需后期实体工程来验证DCLR在整个路面体系中的应用效果。

5)煤直接液化残渣及技术为道路材料及工程应用研究提供了新的改性思路以及良好的发展契机,在材料行为机理认识、路面功能化等方面将快速发展。

参考文献:

[1] KHARE S, DELL AMICO M. An overview of conversion of residues

from coal liquefaction processes [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2013, 91(10): 1660-1670.

- [2] 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.
- [3] 季节,索智,石越峰,等. 煤直接液化残渣与沥青共混后的性能试验研究[J]. 公路交通科技, 2016, 33(5): 33-38.
- [4] 许鹰,季节,索智,等. DCLR改性沥青宏观性能与微观相对分子质量分布关系[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(5): 939-944.
- [5] 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.
- [6] JI J, ZHAO Y S, XU S F. Study on properties of the blends with direct coal liquefaction residue and asphalt[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 488-489: 316-321.
- [7] 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.
- [8] 季节,石越峰,索智,等. 基于SHRP的煤直接液化残渣改性沥青性能研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2016, 39(7): 955-959.
- [9] 赵永尚. 煤直接液化残渣改性沥青及其胶浆的性能研究[D]. 北京:北京建筑大学, 2015.
- [10] 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.
- [11] 申全军,魏慧,杨耀辉,等. 煤基清洁超硬质沥青对复合改性沥青的性能影响研究[J]. 交通节能与环保, 2021, 17(6): 77-81.
- [12] 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.
- [13] 翟旭刚,陈博,丁龙亨. ZnO对DCLR改性沥青抗永久变形及抗紫外老化性能影响[J]. 公路工程, 2019, 44(4): 74-78.
- [14] 李辉. 煤直接液化残渣改性沥青的低温特性研究[D]. 北京:北京建筑大学, 2020.
- [15] JI J, ZHAO Y S, XU S F. Study on properties of the blends with direct coal liquefaction residue and asphalt [J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 488-489: 316-321.
- [16] 季节,王迪,石越峰,等. 煤直接液化残渣改性沥青及其混合料性能评价[J]. 郑州大学学报(工学版), 2016, 37(4): 67-71.
- [17] 赵建峰. SBS-聚异丁烯改性煤基沥青的研究[D]. 淮南:安徽理工大学, 2013.