

文章编号:1671-6833(2016)04-0067-05

煤直接液化残渣改性沥青及其混合料性能评价

季 节^{1,2,4},王 迪^{1,2},石越峰^{2,3},徐世法^{2,3},索 智^{2,3,4}

(1. 北京建筑大学 土木与交通工程学院,北京 100044;2. 北京市城市交通基础设施建设工程技术研究中心,北京 100044;3. 首都世界城市顺畅交通协同创新中心,北京 100044;4. 北京节能减排关键技术协同创新中心,北京 100044)

摘 要: 为了研究煤直接液化残渣(direct coal liquefaction residue, DCLR)改性沥青混合料性能,制备 10% DCLR(与基质沥青质量比)改性沥青混合料和复合 DCLR(2% SBS + 15% 橡胶粉 + 10% DCLR)沥青混合料,并与热拌沥青混合料以及 SBS 改性沥青混合料性能对比. 试验结果表明:DCLR 的掺入可以提高沥青混合料的高温稳定性和水稳定性能,但对其低温性能有损伤;复合 DCLR 沥青混合料的低温性能得到了很大程度的提高,其高低温性能和水稳定性明显高于 SBS 改性沥青混合料.

关键词: 道路工程;DCLR;DCLR 改性沥青混合料;复合 DCLR 改性沥青混合料;路用性能

中图分类号: U414 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2016.04.015

0 引言

煤直接液化生产过程中要产生占投煤量 30% 的煤直接液化残渣(direct coal liquefaction residue, DCLR). DCLR 含有 30% ~ 50% 的重质油和沥青烯类物质,是一种十分宝贵的可开发成沥青改性剂潜在资源之一. 国内目前对 DCLR 只能作为废弃物处理,这不但污染环境,还浪费了宝贵的自然资源. 因此合理开发利用 DCLR,研究 DCLR 对道路沥青的改性效果,对环境保护、经济发展、科学进步都有着重要的意义.

从上个世纪开始,学者们开始研究 DCLR 的性能, Lytle 等^[1]对 DCLR 的特性进行了研究; Khare 等^[2]研究了 DCLR 的性质,发现了 DCLR 的基本结构及其热解特性;王寨霞等^[3]发现随着 DCLR 掺量的提高, DCLR 改性沥青的针入度和延度逐渐下降,而软化点呈上升趋势;何亮^[4]通过熔融共混方法制备了 DCLR 改性沥青,确定环氧大豆油掺量为 25%,提纯残渣最佳掺量为 7% ~ 21%;郑丽珍^[5]在 DCLR 掺量为 7% 条件下对基质沥青进行改性,改性沥青的针入度、软化点都得到了提高;张艳荣^[6]发现当 DCLR 加入量为 5% 时,可以满足 50 号沥青的标准;季节等^[7]对

DCLR 与沥青共混物的性能进行了研究,发现 DCLR 的加入可显著提高沥青的高温性能,但会降低其低温性能;赵永尚等^[8]对 DCLR 改性沥青混合料的性能进行了测试,结果表明 DCLR 的加入可显著提高混合料的抗车辙能力.

综上,国内外大部分研究普遍认为 DCLR 加入到沥青后,沥青的高温性能得到提升,低温性能受到损害. 但是大部分研究停留在 DCLR 改性沥青性能的层面上,复合改性措施和 DCLR 改性沥青混合料性能这两方面研究却很少有人涉及.

1 试验材料技术性质及制备工艺

1.1 试验材料技术性质

基质沥青采用韩国 SK 公司生产的 SK-90 沥青, DCLR 来自中国神华煤制油化工有限公司内蒙生产的副产品, SBS 和橡胶粉分别来自中国石化燕山石油化工有限公司和安泰橡胶有限公司. 根据 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》^[9]测试试验材料的性能. SK-90 沥青和 DCLR 性能见表 1~2. SBS 和橡胶粉的相关技术指标均满足要求. 集料采用石灰岩,分别是粒径 9.5 ~ 20 mm 粗集料, 4.75 ~ 9.5 mm 粗集料, 0 ~ 4.75 mm 细集料,矿粉使用石灰岩磨细矿粉,根据

收稿日期:2015-10-15;修订日期:2015-12-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51478028);北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目(PXM2013-014210-000165)

作者简介:季节(1972—),女,河南信阳人,北京建筑大学教授,博士,主要从事道路材料方面的研究, E-mail: jijie@bucea.edu.cn.

JTG E42—2005《公路工程集料试验规程》^[10]测试试验材料的性能,见表3~5.

表1 SK-90 沥青的性能

Tab. 1 The properties of SK-90			
指标	测试值	技术要求	试验方法
25℃ 针入度/(0.1mm)	81.0	80~100	T 0604
软化点/℃	51.0	≥45	T 0606
10℃ 延度/cm	51.8	≥20	T 0605
60℃ 动力黏度/(Pa·s)	218.4	≥160	T 0620
RTFOT 质量变化/%	+0.1	±0.8	T 0608
后残 针入度比/%	64.1	≥57	T 0604
留物 10℃ 残留延度/cm	8.0	≥8	T 0605
PG 分级	64-22	T 0627/T 0628	

表2 DCLR 性能

Tab. 2 The properties of DCLR	
指标	测试值
表观密度/(g·cm ⁻³)	1.12
密度/(g·cm ⁻³)	1.23
含水量/%	0.6
25℃ 针入度/(0.1 mm)	2.0
软化点/℃	170.0

表5 粗集料的性能

Tab. 5 The properties of coarse aggregate				
试验项目	粒径 4.75~9.5mm	粒径 9.5~20mm	技术要求	试验方法
表观相对密度/(g·cm ⁻³)	2.80	2.85	≥2.60	T 0308
毛体积相对密度/(g·cm ⁻³)	2.71	2.76	—	T 0308
石料压碎值/%	—	21.2	≤2	T 0316
洛杉矶磨耗损失/%	—	17.8	≤28	T 0317
水洗法 <0.075 mm 颗粒含量/%	0.1	0.2	≤1	T 0310

1.2 SBS、DCLR 和复合 DCLR 改性沥青制备工艺

(1)SBS 改性沥青的制备. 首先,将 SK-90 沥青加热至 160 ℃,使其成为流动状态. 其次,加入 3.4% SBS(与 SK-90 沥青质量比)与沥青进行共混,在 170 ℃下低速剪切(4 000 r/min)0.5 h,然后加入一定的橡胶油和稳定剂. 最后,将 SBS 改性沥青在 180 ℃下发育 0.5 h.

(2)DCLR 改性沥青的制备. 首先,将 SK-90 沥青加热至 140 ℃,使其成为流动状态;其次,将 DCLR 加热至 190 ℃,成熔融状态;最后,将熔融状态的 DCLR 与基质沥青分别按质量比为 10% 进行共混,为了保证 DCLR 与沥青共混后的均匀性,采用剪切仪将共混物在 160 ℃下低速剪切(4 000 r/min)1.5 h.

(3)复合 DCLR 改性沥青的制备. 首先,称取

表3 细集料的性能

Tab. 3 The properties of fine aggregate			
试验项目	试验结果	技术要求	试验方法
表观相对密度/(g·cm ⁻³)	2.78	≥2.60	T 0328
毛体积相对密度/(g·cm ⁻³)	2.68	—	T 0330
棱角性/s	43.2	≥30	T 0345
砂当量/%	65.0	≥60	T 0334

表4 矿粉性能

Tab. 4 The properties of mineral powder			
试验项目	测试结果	技术标准	试验方法
表观密度/(g·cm ⁻³)	2.73	≥2.5	T 0328
含水量/%	0.52	≤1	T 0332
<0.075mm	100	100	
粒度范围	<0.15mm	99.75	90~100
	<0.6mm	88.56	75~100
亲水系数	0.71	<1	T 0353
塑性指数	2.8	<4	T 0354

质量分数为 10% DCLR 改性沥青,加热至 160 ℃,使其成为流动状态;其次,加入 2% SBS(SBS 与基质沥青质量比)与沥青进行共混,在 190 ℃下低速剪切(4 000 r/min)0.5 h;最后,加入 15% 橡胶粉(橡胶粉与基质沥青质量比)与沥青进行共混,在 190 ℃下低速剪切(4 000 r/min)1 h. 最后,将复合 DCLR 改性沥青在 180 ℃下发育0.5 h.

2 试验结果与分析

2.1 SBS、DCLR 和复合 DCLR 改性沥青的性能

由于 DCLR 改性沥青的低温性能相对较差,为进一步提高 DCLR 改性沥青的低温性能,采用复合改性剂(2% SBS + 15% 橡胶粉)对 DCLR 改性沥青再次进行复合改性. 根据 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》^[9]中的

相关规定对 SK-90 沥青、SBS 改性沥青、DCLR 改性沥青、复合 DCLR 改性沥青的性能进行测试,见表 6。

从表 6 可以看出:

(1)相比 SK-90 沥青,DCLR 及复合 DCLR 改性沥青的针入度下降,软化点升高,高温等级也得到了提升,说明 DCLR 及复合 DCLR 的加入可以显著改善沥青的高温性能,相对而言,复合 DCLR 对沥青的高温性能提高幅度更大. 复合 DCLR 改性沥青的高温等级要比 SBS 改性沥青的高温等级高出一个等级. 这是由于 DCLR 中含有大量沥青质,而且会吸附沥青中的油分,与此同时 SBS 和橡胶粉会在沥青中发生溶胀和溶解作用,改变了沥青的胶体结构和组分比例^[11]. 在这 3 种改性剂的同时作用下,复合 DCLR 改性沥青的高温性能得到了极大的增强.

(2)加入 DCLR 或复合 DCLR 后,改性沥青的低温延度明显下降,低温等级下降,说明 DCLR 及复合 DCLR 的加入降低了沥青的低温性能. 相对而言,DCLR 对沥青的低温性能损伤更大,其延度从原来的 51.8 cm 下降到 5.7 cm,几乎下降了 90%. 采用复合 DCLR 之后,低温性能较 DCLR 改性沥青提高了两个等级,与 SBS 改性沥青相

当. 这是因为 SBS 吸收沥青中的软组分,在沥青中形成网状结构,提升了沥青的塑性. 同时橡胶粉的存在赋予了复合 DCLR 改性沥青更多的弹性和变形能力,大大提高了 DCLR 改性沥青的低温性能.

2.2 混合料配合比设计

采用 AC-20 型沥青混合料,其级配见表 7.

按照马歇尔设计方法确定 AC-20 沥青混合料的最佳沥青用量为 4.2%. 其中,DCLR 及复合 DCLR 改性沥青混合料的制备按照湿法进行.

2.3 混合料高温性能

按照 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》^[9]中 T 0719—2011 对不同沥青混合料进行车辙试验,见表 8. 从表 8 可以看出:

(1)SK-90 沥青混合料、SBS 改性沥青混合料、DCLR 改性沥青混合料以及复合 DCLR 改性沥青混合料的动稳定度均满足 JTG F40—2004《公路沥青路面施工技术规范》^[12]中夏热区 1-1 的相关技术要求,其中复合 DCLR 改性沥青混合料的动稳定度最大,DCLR 改性沥青混合料和 SBS 改性沥青混合料的动稳定度次之,SK-90 沥

表 6 不同沥青的性能
Tab. 6 The properties of different asphalt

指标	SK-90 沥青	DCLR 改性沥青	复合 DCLR 改性沥青	SBS 改性沥青	试验方法
25℃ 针入度/(0.1mm)	81.0	35.1	33.4	61.2	T 0604
软化点/℃	51.0	59.2	77.5	65.4	T 0606
10℃ 延度/cm	51.8	5.7	12.2	68.2/32.3(5℃)	T 0605
RTFOT 后					
质量变化/%	+0.1	+0.2	-0.1	-0.2	T 0608
针入度比/%	64.1	69.3	79.5	64.2	T 0604
残留物					
10℃ 残留延度/cm	8.0	4.2	9.7	39.6/21.8(5℃)	T 0605
PG 分级	64-22	70-16	82-28	76-28	T 0627/T 0628

表 7 AC-20 沥青混合料的级配
Tab. 7 The gradation of AC-20 asphalt mixture

AC-20 级配	通过筛孔(方筛孔,mm)百分率/%											
	26.5	19.0	16.0	13.2	9.50	4.75	2.36	1.18	0.60	0.30	0.15	0.075
级配上限	100.0	100.0	92.0	80.0	72.0	56.0	44.0	33.0	24.0	17.0	13.0	7.0
级配下限	100.0	90.0	78.0	62.0	50.0	26.0	16.0	12.0	8.0	5.0	4.0	3.0
设计级配	100.0	95.0	85.0	71.0	61.0	41.0	30.0	22.5	16.0	11.0	8.5	5.0

表 8 不同沥青混合料的高温稳定性能
Tab. 8 The high-temperature performances of the different asphalt mixtures

混合料类型	45 min 车辙	60 min 车辙	动稳定度/	技术标准/
	深度/mm	深度/mm ⁻¹	(次·mm ⁻¹)	(次·mm ⁻¹)
SK-90 沥青混合料	7.545	8.213	943.88	≥800
SBS 改性沥青混合料	4.321	4.591	2 452.38	≥2 400
DCLR 改性沥青混合料	4.541	4.784	2 604.86	≥2 400
复合 DCLR 改性沥青混合料	2.157	2.221	9 867.65	≥2 400

青混合料的动稳定度最小. 复合 DCLR 改性沥青混合料的动稳定度是 SK-90 沥青混合料动稳定度的 10 倍, DCLR 改性沥青混合料或 SBS 改性沥青混合料的 3 倍.

(2) SK-90 沥青混合料的车辙深度最深, DCLR 改性沥青混合料和 SBS 改性沥青混合料次之, 复合 DCLR 改性沥青混合料最小, 其中复合 DCLR 改性沥青混合料的 60 min 车辙深度是 DCLR 改性沥青混合料或 SBS 改性沥青混合料的 50%, SK-90 沥青混合料的 25%. 说明 DCLR 的加入可以显著改善沥青混合料的高温性能, DCLR 改性沥青混合料的高温性能已达到 SBS 改性沥青混合料的水平. 同时, 复合 DCLR 的加入可以进一步显著提高沥青混合料的高温性能. 这主要是因为复合 DCLR 改性沥青中加入了 15% 橡胶粉和 2% SBS, 从而进一步提高了混合料的高温抗变形能力.

2.4 混合料低温性能

按照 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》^[9]中 T 0715—2011 的相关规定对不同沥青混合料进行了低温弯曲破坏试验, 见表 9. 由表 9 可以看出:

(1) 复合 DCLR 改性沥青混合料的低温破坏应变最大, 其次是 SBS 改性沥青混合料和 SK-90 沥青混合料, DCLR 改性沥青混合料的低温破坏应变最小, 已不满足 JTG F40—2004《公路沥青路面施工技术规范》^[12]中冬温区的技术要求, 说明 DCLR 的加入对沥青混合料的低温性能有负面影响, 这主要是因为 DCLR 的加入增加了沥青混合

料的低温脆性, 使得沥青混合料的低温抗裂性变差.

(2) 相对与 DCLR 改性沥青混合料, 复合 DCLR 改性沥青混合料的低温性能得到了改善, 其低温破坏应变提高了 80%, 已高于 SBS 改性沥青混合料的水平, 说明 SBS 和橡胶粉的加入, 使混合料中产生了完整的网状结构, 为混合料提供了足够的粘结力, 从而提高了混合料的低温抗裂性能.

2.5 水稳定性

按照 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》^[10]中 T 0709—2011 和 T 0729—2011 对不同沥青混合料进行了浸水马歇尔试验和冻融劈裂强度试验, 见表 10. 由表 10 可知:

SK-90 沥青混合料、SBS 改性沥青混合料、DCLR 改性沥青混合料以及复合 DCLR 改性沥青混合料的残留稳定性和残留强度比都满足 JTG F40—2004《公路沥青路面施工技术规范》^[12]中半干区的相关技术要求, 其中复合 DCLR 改性沥青混合料的残留稳定度最大, 其次是 SBS 改性沥青混合料和 DCLR 改性沥青混合料, 热拌沥青混合料最低, 说明 DCLR 的加入, 可以显著提高沥青混合料的水稳定性, 基本上达到 SBS 改性沥青混合料的水平, 尤其是复合 DCLR 的加入可进一步提高沥青混合料的水稳定性. 这主要是因为 DCLR 中存在杂原子, 提高了沥青与矿料之间的黏附性, 而复合 DCLR 中的 SBS 和橡胶粉的存在会进一步提高沥青与矿料之间的黏结力, 增大了沥青膜的抗剥离能力, 提高了混合料的水稳定性.

表 9 不同沥青混合料的低温性能

Tab. 9 The low-temperature performances of different asphalt mixtures

混合料类型	抗弯拉强度/MPa	弯曲劲度模量/MPa	破坏应变/ $\mu\epsilon$	技术标准/ $\mu\epsilon$
SK-90 沥青混合料	7.59	2 828	2 683	$\geq 2\ 000$
SBS 改性沥青混合料	9.63	3 137	2 798	$\geq 2\ 500$
DCLR 改性沥青混合料	5.89	3 795	1 552	$\geq 2\ 500$
复合 DCLR 改性沥青混合料	7.58	2 708	3 070	$\geq 2\ 500$

表 10 不同沥青混合料的水稳定性性能

Tab. 10 The water stabilities of the different asphalt mixtures

混合料类型	残留稳定度/%	技术标准/%	TSR/%	技术标准/%
SK-90 沥青混合料	80.05	≥ 75	76.38	≥ 70
SBS 改性沥青混合料	84.40	≥ 80	84.15	≥ 75
DCLR 改性沥青混合料	83.64	≥ 80	83.78	≥ 75
复合 DCLR 改性沥青混合料	100.05	≥ 80	86.61	≥ 75

3 结论

(1)确定了 DCLR 及复合 DCLR 改性沥青的制备工艺,保证沥青的均匀性。

(2)结合针入度体系和 SHRP PG 测试结果,可知加入 DCLR 之后,沥青的高温性能得到提升,但低温性能有所下降。复合 DCLR(SBS + 橡胶粉)改性沥青不仅低温性能得到大幅度提升,而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。

(3)通过路用性能测试,发现 DCLR 改性沥青混合料的高温性能、水稳定性基本上达到 SBS 改性沥青的水平,但其低温性能明显存在不足。复合 DCLR 改性沥青混合料的低温性能得到明显改善,高低温性能和水稳定性均高于 SBS 改性沥青混合料。

参考文献:

- [1] LYTLE J M, HEIEH B C B, ANDERSON L L. A survey of methods of coal hydrogenation for the production of liquids[J]. Fuel processing technology, 1979(3): 235 - 246.
- [2] KHARE S. An overview of conversion of residues from coal liquefaction processes [J]. Journal of chemical engineering, 2013, 91(10): 1660 - 1670.
- [3] 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.
- [4] 何亮. 煤液化残渣复合改性沥青制备及其性能研究[D]. 西安:长安大学材料科学与工程学院, 2013.
- [5] 郑丽珍. 澄合 10 ~ #高硫煤直接液化性能及其残渣改性基质沥青研究[D]. 西安:西安科技大学化学与化工学院, 2012.
- [6] 张艳荣. 液化残渣改性道路石油沥青的探索研究[D]. 西安:西北大学化工学院, 2010.
- [7] Ji Jie, ZhaoYongshang, 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. USA: Trans Tech publication Inc, 2014: 316 - 321.
- [8] ZHAO YONGSHANG, JI J. Study on the performance of direct coal liquefaction residue modified mixture [C] // Challenges and advances in sustainable transportation Systems. Beijing: ASCE, 2014: 352 - 357.
- [9] 交通部公路科学研究院. 公路工程沥青及沥青混合料试验规程: JTG E20—2011[S]. 北京:人民交通出版社, 2011.
- [10] 交通部公路科学研究院. 公路工程集料试验规程: JTG E42—2005[S]. 北京:人民交通出版社, 2005.
- [11] 傅珍, 延西利, 蔡婷, 等. 沥青组分与黏度的灰关联分析[J]. 郑州大学学报(工学版), 2014, 35(3): 102 - 105.
- [12] 交通部公路科学研究院. 公路沥青路面施工技术规范: JTG F40—2004[S]. 北京:人民交通出版社, 2004.

Study on the Performances of the DCLR Modified Asphalt Mixtures

Ji Jie^{1,2,4}, WANG Di^{1,2}, SHI Yuefeng^{2,3}, XU Shifa^{2,3}, SUO Zhi^{2,3,4}

(1. School of Civil Engineering and Transportation, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing, 100044, China; 2. Beijing Urban Transportation Infrastructure Engineering Technology Research Center, Beijing 100044, China; 3. Beijing Collaborative Innovation Center for Metropolitan Transportation, Beijing 100044, China; 4. Beijing Cooperative Innovation Research Center on Energy Saving and Emission Reduction, Beijing 100044, China)

Abstract: To study the performance of the DCLR modified asphalt mixture, the 10% DCLR (by mass of SK-90 asphalt) modified asphalt mixture and the compound DCLR (2% SBS + 15% rubber powder + 10% DCLR) modified asphalt mixture are prepared. The performances of the SK-90 asphalt mixture, SBS modified asphalt mixture are compared to 10% DCLR modified asphalt mixture and compound DCLR modified asphalt mixture. The results show the DCLR can improve the high-temperature performance and water stability of asphalt mixture but the low-temperature performance is damaged. The low-temperature performance of the compound DCLR modified asphalt mixture is improved greatly. Meanwhile, the high-temperature performance, low-temperature performance and water stability of compound DCLR modified asphalt mixture are higher than those of SBS modified asphalt mixture obviously.

Key words: road engineering; DCLR; DCLR modified asphalt mixture; compound DCLR modified asphalt mixture; pavement performance.