

文章编号:1671-6833(2024)05-0119-09

聚合物改性法脱除中温煤沥青中的苯并[a]芘效果分析

李瑞霞^{1,2}, 李佳辉^{1,3}, 蒋志甫¹, 章亚东^{4,5}, 乐金朝¹

(1. 郑州大学 水利与交通学院, 河南 郑州 450001; 2. 煤基生态精细化工河南省工程实验室, 河南 济源 454650; 3. 河南省交通规划设计研究院股份有限公司, 河南 郑州 451460; 4. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001; 5. 郑州大学 济源研究院, 河南 济源 454750)

摘要: 为降低煤沥青中致癌性多环芳烃的含量, 实现其绿色化应用, 分别采用聚氨酯单体、三聚甲醛、聚乙二醇、二乙烯基苯和环氧树脂中的一种或多种与煤沥青进行反应, 以煤沥青中代表性致癌物苯并[a]芘(BaP)的脱除率作为评价指标, 分析各单一改性剂及复合改性剂对煤沥青中 BaP 的影响。结果表明: 选取的改性剂均能有效降低煤沥青中 BaP 的质量分数, 单一改性剂脱毒效果从高到低依次为聚氨酯单体、三聚甲醛、聚乙二醇、二乙烯基苯、环氧树脂; 复合改性剂的最优试验组合(质量分数)为 6% 聚氨酯单体+10% 三聚甲醛+8% 聚乙二醇, 其在最佳反应条件下可使 BaP 的降低率达到 82.16%。

关键词: 煤沥青; 多环芳烃; 苯并[a]芘; 单一改性剂; 复合改性剂; 脱除率

中图分类号: U414; TQ522.65 **文献标志码:** A **doi:** 10.13705/j.issn.1671-6833.2024.05.008

煤沥青为煤焦油提取馏分后的残留物, 曾被广泛应用于筑路、建筑等领域, 并在作为筑路材料时具有黏附性好、抗老化、耐腐蚀等优点^[1-4]。但是, 随着人们对煤沥青中多环芳烃等致癌物的深入了解以及对环保的重视, 煤沥青的应用受到了严格的限制。目前除少数用于制造炭黑、电极材料外, 多数当作废料处理, 利用率低下^[5]。为了有效利用煤沥青, 研究人员综合考虑煤沥青的物化特性, 采用多种手段降低其中致癌物的含量, 目前主要有真空蒸馏法^[6]、氧化法^[7]、紫外线照射法^[8]和聚合物改性法^[9-10]4种。其中, 前3种方法均不适用于大规模工业化应用, 聚合物改性法是目前研究最多、也最适宜工业化应用的脱毒方法。该方法具有改性效果好、操作简单、易于实现等优点。近年来, 国内外学者均对聚合物改性法展开了相关研究。Kaushik等^[11]研究了聚酯树脂和聚乙二醇对 BaP 质量的脱除效果, 发现使用两者后, BaP 质量脱除率均不超过 80.00%; He等^[12]研究了多聚甲醛和环氧树脂对煤沥青中多环芳烃的影响, 发现两者均可以有效脱除多环芳烃, 改性后煤沥青中 BaP 当量质量分数从

2.94%分别下降至 1.41%和 1.47%; 宋健伟等^[13-14]研究了单一改性剂和复合改性剂对煤沥青中致癌性多环芳烃的影响, 发现单一改性剂中聚乙二醇的脱毒效果最好, 达到了 50.60%; 复合改性剂聚乙二醇和三聚甲醛的比例为 4:6 时, BaP 脱除率可达 76.00%; 冯永辉等^[15]以环己烷为溶剂, 采用交联剂对苯二甲醇和对苯二甲醛在对甲苯磺酸催化作用下, 与煤沥青反应以降低多环芳烃的含量, 结果表明, 在最佳反应条件下, 对苯二甲醇可使 BaP 的脱除率达到 78.38%, 对苯二甲醛则使 BaP 的脱除率达到 82.75%。

由上述文献分析可知, 国内外学者在进行煤沥青脱毒改性时, 大多研究单一聚合物或者交联单体对煤沥青中致癌物的脱除效果, 而少有使用复合改性剂开展脱毒研究, 且现有研究成果中 BaP 的脱除率普遍不高。鉴于此, 本文以应用最为广泛的中温煤沥青作为研究对象, 采用化学改性的方法进行脱毒, 结合正交试验, 分析不同单一改性剂及复合改性剂对 BaP 脱除率的影响, 据此确定最佳脱毒技术方案, 从而为煤沥青在道路工程中的大规模应用提供

收稿日期: 2024-02-23; 修订日期: 2024-04-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51708513); 煤基生态精细化工河南省工程实验室开放课题(B202001)

作者简介: 李瑞霞(1985—), 女, 河南开封人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事道路材料与结构研究, E-mail: ruixiali@zzu.edu.cn。

引用本文: 李瑞霞, 李佳辉, 蒋志甫, 等. 聚合物改性法脱除中温煤沥青中的苯并[a]芘效果分析[J]. 郑州大学学报(工学版), 2024, 45(5): 119-127. (LI R X, LI J H, JIANG ZHI F, et al. Analysis of detoxification effect of benzo[a]pyrene in polymer modification of the medium temperature coal-tar pitch [J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2024, 45(5): 119-127.)

理论依据。

1 试验部分

1.1 煤沥青

试验所用两种批次的中温煤沥青(分别以CTP1和CTP2表示)由河南金马能源有限公司提供,其性能指标检测结果见表1。

1.2 沥青

试验用70#基质沥青产自河南金欧特实业集团股份有限公司,4%掺量(质量分数,下同)的SBS改

表2 石油沥青基本技术指标

Table 2 Basic technical indicators of petroleum asphalt

沥青	针入度(25℃,5s,100g)/(10 ⁻¹ mm)	软化点(环球法)/℃	5℃延度(1cm·min ⁻¹)/cm	15℃延度(5cm·min ⁻¹)/cm
70#	70.8	49.1	26.3	>100
SBS	54.2	61.0	34.3	>100

1.3 试验试剂

根据分子结构相似相溶的性质和多环芳烃分子易发生亲电取代反应的特征,本文选择了与煤沥青分子结构相似且具有活泼基团的5种改性剂与煤沥青进行反应。

5种改性剂分别为上海麦克林生化生产的无色液体二乙烯基苯、白色晶体三聚甲醛;山东优索化工生产的淡黄色胶体环氧树脂E-44;济宁日不落生物生产的淡黄色液体聚氨酯单体MDI;上海国药试剂生产的白色固体聚乙二醇。

其他试剂有上海国药试剂生产的白色晶体对甲苯磺酸;天津市富宇化工生产的无色液体无水乙醇;天津市致远化学生产的无色液体环己烷;天津科密欧化学生产的无色液体硫酸;上海麦克林生化生产的淡黄色粉末BaP、白色晶体苯磺酸、红色粉末氯化钴、白色粉末氯化铝、棕色粉末氯化铁。

1.4 脱毒煤沥青的制备

将100g煤沥青粉末与按预定掺配比例称取的改性剂及催化剂在反应釜中混合(该反应釜由郑州佳奥仪器设备有限公司定制,上部采用变频电机对高硼硅四口烧瓶中试验材料进行搅拌,并连接数显温度计显示反应釜中的温度及搅拌速度,下部采用定制的加热套进行加热),将温度加热到100℃时以30r/min转速搅拌。当温度距离设计温度10℃时,调整转速为90r/min,以使改性剂与煤沥青充分混合。当温度达到设计温度开始计时,并将搅拌速度调整为设计转速。

1.5 试验方案

1.5.1 煤沥青结构表征

对两种批次煤沥青进行元素分析和红外光谱试

验,研究其结构组成。

表1 中温煤沥青基础性质

Table 1 Performance of medium temperature coal pitch foundation

沥青	软化点/℃	灰分/%	甲苯不溶物/%	喹啉不溶物/%
CTP1	80.90	0.47	20.11	9.77
CTP2	78.60	0.33	18.55	5.71

验,研究其结构组成。

1.5.2 单一改性剂试验方案

本文选择二乙烯基苯(DVB)、环氧树脂(EP-44)、聚乙二醇(PEG)、三聚甲醛和聚氨酯单体(MDI)为改性剂,研究不同反应条件下各化学试剂的脱毒效果。力求找到各改性剂的最佳反应条件,并确定一到两种既简单高效又经济实用的煤沥青脱毒方案^[16]。不同改性剂的试验设计方案见表3。

1.5.3 BaP的分析测定

采用环己烷溶液溶解BaP粉末,用无水乙醇稀释成8种不同的质量浓度,采用美国尤尼柯UV-2600A型紫外分光光度计检测煤沥青中致癌性BaP的质量分数,波长设置为384.40nm^[17]。绘制吸光度相对于BaP溶液质量浓度的标准曲线,结果如图1所示。由图1可知,BaP质量浓度在0.54~12.96mg/L时,吸光度值与BaP溶液质量浓度为线性关系,回归系数>0.996。

采用超声辅助萃取法提取煤沥青中的BaP进行紫外检测。试验流程:将原煤沥青或脱毒煤沥青在研钵中研磨,过0.178mm筛后备用;准确称取0.1g煤沥青粉末于试剂管中,用20mL环己烷溶解;紧接着在50℃超声水浴中振荡1h,室温下静置1d;测量时,称取萃取液上层清液1mL,并用20mL无水乙醇稀释,充分混合后便可进行紫外检测。

BaP降低率(本文中所指降低率均为质量分数降低率)计算公式为

$$T = \frac{C - C'}{C} \times 100\%$$

式中:C为原煤沥青中BaP的质量分数;C'为改性煤沥青中BaP的质量分数。

表 3 不同改性剂反应条件

Table 3 Reaction conditions of different modifiers

改性剂	水平	掺量/%	反应温度/℃	反应时间/h	搅拌速度/(r·min ⁻¹)	催化剂
二乙烯基苯(DVB)	1	4	110	0.5	100	
	2	8	120	1.0	300	
	3	12	130	1.5	500	
	4	16	140	2.0	700	
	5	20	150	2.5	900	
环氧树脂(EP)	1	5	120	0.5	100	
	2	10	140	1.0	300	
	3	15	150	1.5	500	
	4	20	160	2.0	700	
	5	25	180	2.5	900	
聚乙二醇(PEG)	1	4	140	0.5	100	对甲苯磺酸
	2	8	150	1.0	300	苯磺酸
	3	12	160	1.5	500	硫酸
	4	16	180	2.0	700	氯化钴
	5	20	200	2.5	900	
三聚甲醛(TOX)	1	10	100	0.5	100	对甲苯磺酸
	2	15	110	1.0	300	苯磺酸
	3	20	120	1.5	500	硫酸
	4	25	130	2.0	700	氯化铝
	5	30	150	2.5	900	
聚氨酯单体(MDI)	1	5	100	0.5	100	对甲苯磺酸
	2	10	120	1.0	300	硫酸
	3	15	140	1.5	500	氯化铝
	4	20	150	2.0	700	氯化铁
	5	25	160	2.5	900	

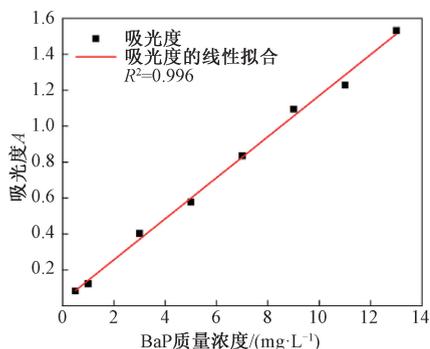


图 1 BaP 标准曲线图

Figure 1 Standard curve of bap

2 煤沥青脱毒效果评价分析

2.1 煤沥青结构表征

2.1.1 元素分析

通过 Elementar vario EL III 型元素分析仪的 CHNS 模式检测煤沥青的各元素质量分数,其中 O 元素质量分数由差减法得到,结果如表 4 所示。CTP1 中的 H 和 C 摩尔比为 0.59,CTP2 中的 H 和 C 摩尔比为 0.68。CTP1 的 H 和 C 摩尔比相对较低,说明芳香环结构较多,重质组分多,轻质组分较少。

CTP1 的杂原子总数比 CTP2 多。

表 4 中温煤沥青元素分析结果

Table 4 Elemental analysis results of medium temperature coal pitch

元素	质量分数/%	
	CTP1	CTP2
C	90.47	91.19
H	4.43	5.16
N	0.97	1.00
S	1.14	2.99
O	0.77	1.88

2.1.2 红外光谱分析

采用 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱对两批中温煤沥青进行分析,通过 KBr 压片法制备红外测试样品,其中煤沥青与溴化钾混合比例为 1:100。光谱采集区间为 400~4 000 cm⁻¹,扫描次数为 64 次。

两种批次煤沥青的红外光谱测试结果如图 2 所示。可以看出两批煤沥青峰型一致,但强度有所差别。说明两者官能团种类一致,但官能团含量有所差异。其中,CTP1 在多缩合体羟基所对应的波长 3 300~3 400 cm⁻¹ 之间、C—O 伸缩振动吸收峰所对

应的波长 $1\ 000\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 之间峰值较强,表明其结构中含有更多的羟基及含氧类物质;而 CTP2 在 C—H 伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰所对应的 $2\ 919$ 、 $1\ 438\ \text{cm}^{-1}$ 处峰型更显著,表明其含有更多的脂肪族化合物;两者在 =C—H 伸缩振动峰所对应的 $3\ 000\sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 之间及苯环 C=C 骨架振动吸收带所对应的 $1\ 600$ 、 $1\ 500$ 及 $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 处均出现该芳香环特征吸收谱带,表明煤沥青中存在芳烃结构^[18]。总之,两批煤沥青的芳构化程度相差不大,而 CTP2 含有更多的脂肪侧链,CTP1 则含有更多的羟基取代基。

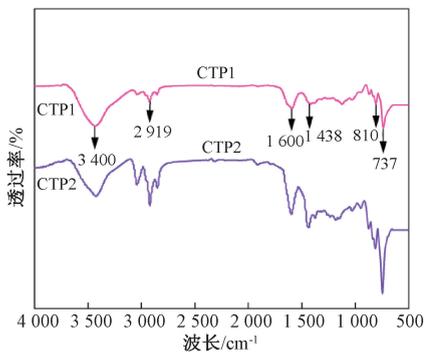


图2 中温煤沥青红外光谱图

Figure 2 Infrared spectrogram of medium temperature coal pitch

综上所述,两批煤沥青结构相似,官能团组成相同,由于环数较多的稠环芳烃为煤沥青中主要致癌物,而 CTP1 的芳构化程度更深,因此选择 CTP1 开展脱毒研究。

2.2 二乙烯基苯 (DVB) 对煤沥青中 BaP 质量分数的影响

本试验多角度探究 DVB 对煤沥青中 BaP 降低率的影响,结果如图 3 所示。

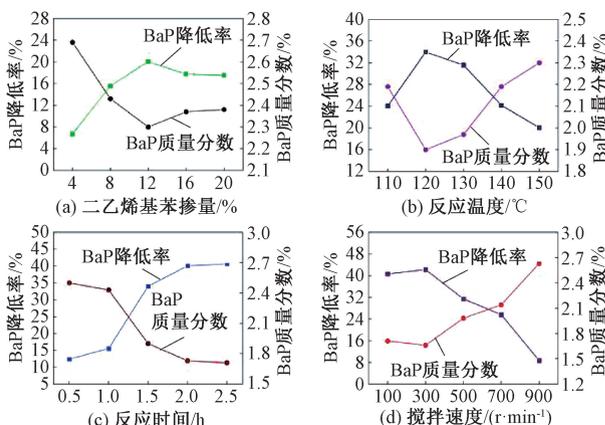


图3 DVB 对煤沥青中 BaP 质量分数的影响

Figure 3 Effect of DVB on BaP mass fraction in coal tar pitch

设定搅拌速度为 $100\ \text{r}/\text{min}$,在 $150\ ^\circ\text{C}$ 下反应 $1.5\ \text{h}$,探究 DVB 掺量对煤沥青中 BaP 降低率的影

响,结果如图 3(a) 所示。BaP 质量分数随着 DVB 掺量的增加,先降低再升高,掺量在 12% 时 BaP 质量分数达到最低。这是因为随着 DVB 掺量的增加其自聚反应加快,从而影响了与煤沥青的反应。

当 DVB 掺量为 12% 时,研究温度对煤沥青中 BaP 的影响,结果见图 3(b)。煤沥青 BaP 降低率峰值发生在 $120\ ^\circ\text{C}$ 处,之后开始下降。这是因为交联剂 DVB 的温度选择性较大,当温度低于 $140\ ^\circ\text{C}$ 时,主要与煤沥青发生亲电取代反应从而占据多环芳烃的毒性位点,继续升高温度,DVB 会发生一部分的阳离子自聚反应,从而抑制亲电取代反应的发生。

在上述最佳反应条件下,研究时间对煤沥青中 BaP 的影响,结果见图 3(c)。当反应时间增加到 $2.0\ \text{h}$ 时,BaP 降低率最高,超过 $2.0\ \text{h}$ 后,BaP 质量分数变化并不明显。因此认为 $2.0\ \text{h}$ 时 DVB 与煤沥青已经充分反应,在该反应时间下,研究搅拌速率对煤沥青中 BaP 降低率的影响,结果见图 3(d)。当搅拌速度增加到 $300\ \text{r}/\text{min}$ 时,煤沥青中 BaP 降低率最高,而后大幅下降。可见过高的搅拌速率会对 DVB 改性煤沥青 BaP 降低率产生不利的影响。

综上所述,DVB 改性煤沥青的最佳反应条件为 DVB 掺量 12%,反应温度 $120\ ^\circ\text{C}$,反应时间 $2.0\ \text{h}$,搅拌速度 $300\ \text{r}/\text{min}$ 。该条件下煤沥青中 BaP 降低率为 42.26%,BaP 质量分数降低至 1.66%。

2.3 环氧树脂 (EP) 对煤沥青中 BaP 质量分数的影响

本试验多角度探究 EP 对煤沥青中 BaP 降低率的影响,结果如图 4 所示。

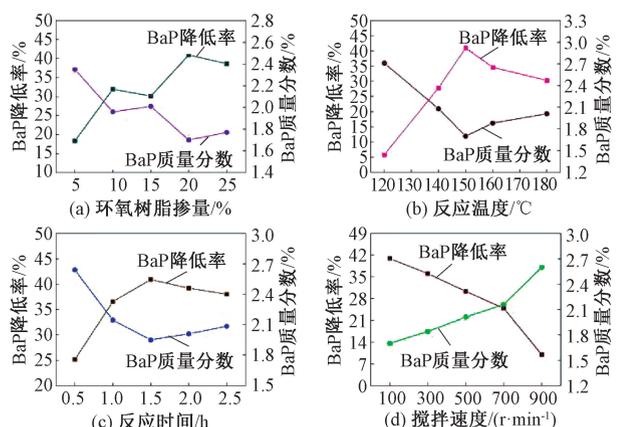


图4 EP 对煤沥青中 BaP 质量分数的影响

Figure 4 Effect of EP on BaP mass fraction in coal tar pitch

本试验首先研究 EP 掺量对煤沥青中 BaP 质量分数的影响,在 $150\ ^\circ\text{C}$ 下反应 $1.5\ \text{h}$,设定搅拌速率为 $100\ \text{r}/\text{min}$,结果如图 4(a) 所示。EP 掺量提高至 20% 时,煤沥青中 BaP 质量分数最低,当继续提高掺

量时,BaP质量分数变化不明显,推测是过量的EP开始与苯并[a]蒽、菲等活性较低的PAHs发生平行反应。

在最佳掺量20%时,分析不同温度对煤沥青中BaP的影响,结果见图4(b)。由图4(b)可知,EP改性煤沥青的BaP降低率最高点发生在150℃,达到了40.92%。

在上述最佳反应条件下,研究反应时间对煤沥青中BaP降低率的影响,结果见图4(c)。反应时间为1.5h时,BaP降低率最高,但再增加时间后BaP降低率有小幅降低。这是因为BaP为5个苯环的PAHs,PAHs的反应活性与苯环数量呈正相关。反应初期,环氧树脂主要与活性较高的BaP发生亲电取代反应,但随着反应时间的增加,环氧树脂与其他活性较低的低环数PAHs的平行反应逐渐占据主导地位。

在上述最佳反应条件下,研究搅拌速率对煤沥青中BaP质量分数的影响,结果见图4(d)。随搅拌速度的增加,BaP降低率不断减小。原因是搅拌速度过高影响EP-44与煤沥青的充分接触,使反应效率降低。

综上所述,EP与煤沥青的最佳反应条件为掺量20%,反应温度150℃,反应时间1.5h,搅拌速度100 r/min。该条件下煤沥青中BaP降低率为40.92%,BaP质量分数降低至1.70%。

2.4 聚乙二醇(PEG)对煤沥青中BaP质量分数的影响

本试验多角度探究PEG对煤沥青中BaP降低率的影响,结果如图5所示。

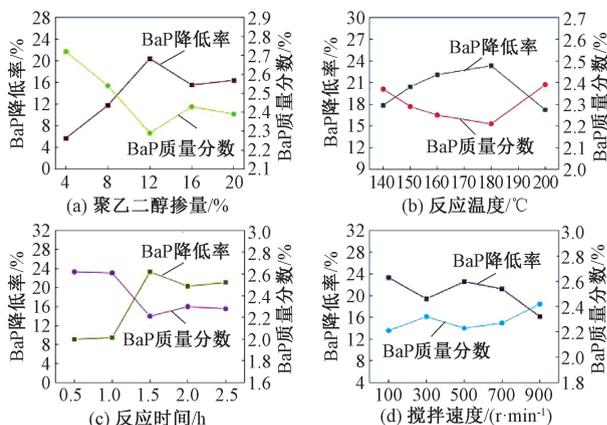


图5 PEG对煤沥青中BaP质量分数的影响

Figure 5 Effect of PEG on BaP mass fraction in coal tar pitch

本试验首先研究PEG掺量对煤沥青中BaP质量分数的影响。在150℃下反应1.5h,搅拌速度100 r/min,结果见图5(a)。在PEG掺量为12%时,BaP降低率达到最高值,但当掺量继续增加时,BaP

质量分数有所增加,这是因为本试验使用的是高分子量PEG,掺量过高时存在未参与反应的PEG不能与煤沥青互溶,试验过程中同样发现掺量过高时反应产物存在分相现象。

本试验在PEG掺量12%时研究温度对煤沥青中BaP质量分数的影响,结果见图5(b)。当反应温度到180℃时,BaP降低率最高。这是由于PEG在加热条件下形成的游离基碎片与煤沥青中的PAHs发生O—烷基化反应。温度继续提升时,因为O—烷基化反应属于放热反应,提高温度会抑制反应的发生,对BaP的脱除产生消极影响。

在上述最佳反应条件下,研究反应时间对煤沥青中BaP降低率的影响,结果见图5(c)。当反应时间到1.5h时,BaP降低率大幅提高,继续延长时间,BaP质量分数变化较小。因此认为PEG与煤沥青的最佳反应时间为1.5h。

在上述最佳反应条件下,分析搅拌速度对煤沥青中BaP质量分数的影响,结果如图5(d)所示。在100~900 r/min内,搅拌速度对PEG改性煤沥青中BaP质量分数的影响并不显著。因此认为PEG改性煤沥青的最佳搅拌速度为100 r/min。

综上所述,在最佳反应条件下PEG改性煤沥青中BaP质量分数的降低率仅为23.32%。研究发现在酸性条件下PEG会与煤沥青发生亲电取代反应,并且在催化作用下分子中的醚键更易形成羰基,从而断裂产生游离基团,因此本试验在上述最佳反应条件下研究几种催化剂(包括对甲苯磺酸、苯磺酸、硫酸和氯化钴)对PEG改性煤沥青中BaP降低率的影响。结果显示,PEG改性煤沥青在对甲苯磺酸催化下BaP降低率达到最高,为51.98%,在苯磺酸、硫酸和氯化钴催化下BaP降低率分别为36.07%、45.90%和43.96%。这是因为对甲苯磺酸是一种酸性很强的质子酸,是一种有机催化剂,可以与煤沥青互溶,且PEG分子中含有醚键,醚键中氧原子上的孤电子对容易接受强酸中的质子从而生成羰基正离子,进而发生亲电取代反应。

综上所述,PEG与煤沥青的最佳反应条件为掺量12%,反应温度180℃,反应时间1.5h,搅拌速度500 r/min,在5%对甲苯磺酸催化条件下,BaP降低率为51.98%,BaP质量分数降至1.38%。

2.5 三聚甲醛(TOX)对煤沥青中BaP质量分数的影响

本试验多角度探究TOX对煤沥青中BaP降低率的影响,结果如图6所示。

温度150℃、时间1.5h、搅拌速度100 r/min条

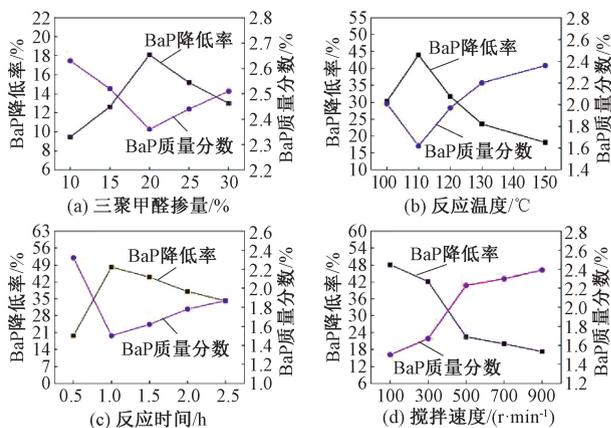


图6 TOX对煤沥青中BaP质量分数的影响

Figure 6 Effect of TOX on BaP mass fraction in coal tar pitch

条件下,研究三聚甲醛掺量对煤沥青中BaP的影响,结果见图6(a)。BaP降低率随TOX掺量的增加先提高后降低,增加到20%后,BaP降低率最高。这是由于TOX是一个环状的醚,反应活性很高,在加热条件下会与多环芳烃发生亲电取代反应,但同时也会解聚生成甲醛单体,所以掺量过高会使副反应加快,大量的甲醛气体逃出反应器,从而降低BaP的降低率。

在最佳掺量20%时,研究反应温度对TOX改性煤沥青中BaP的影响,结果见图6(b)。在110℃时,TOX改性煤沥青的BaP降低率最高,之后迅速下降。这是由于温度过高时三聚甲醛大量升华,从而对BaP的脱除产生不利影响。

考虑到TOX的反应速率很快,本试验选择0.5~2.5 h的时间,在其他条件不变的情况下研究时间对三聚甲醛改性煤沥青中BaP的影响,结果见图6(c)。反应时间增加到1.0 h,煤沥青的BaP降低率达到最高,之后开始下降。可见TOX与煤沥青最佳反应时间为1.0 h。

在上述最佳反应条件下继续研究搅拌速度对煤沥青中BaP质量分数的影响,结果见图6(d)。搅拌速度越低,TOX改性煤沥青中BaP脱除率越高。

本试验选取了对甲苯磺酸、苯磺酸、硫酸和三氯化铝4种催化剂对反应过程进行催化,以期提高煤沥青中多环芳烃的脱除率。结果显示,加入催化剂后三聚甲醛改性煤沥青的BaP降低率得到了极大的提升,降低率从高到低依次为:无水三氯化铝(74.56%)、甲苯磺酸(61.69%)、硫酸(60.96%)、苯磺酸(56.10%)。这是由于三聚甲醛在酸性催化剂作用下开环形成碳正离子的活化能降低,亲电取代反应更易发生。

综上所述,三聚甲醛与煤沥青的最佳反应条件为掺量20%,反应温度110℃,反应时间1.0 h,搅拌

速度100 r/min,最佳催化剂种类为氯化铝。在该反应条件下,煤沥青中BaP的降低率74.56%,BaP质量分数为0.73%。

2.6 聚氨酯单体(MDI)对煤沥青中BaP质量分数的影响

本试验多角度探究MDI对煤沥青中BaP降低率的影响,结果如图7所示。

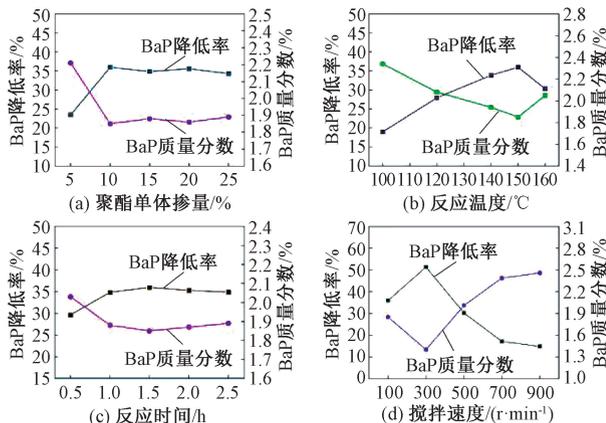


图7 MDI对煤沥青中BaP质量分数的影响

Figure 7 Effect of MDI on BaP mass fraction in coal tar pitch

首先研究MDI掺量对煤沥青中BaP脱除率的影响,试验温度150℃,反应时间1.5 h,搅拌速度100 r/min,结果见图7(a)。MDI掺量10%时煤沥青的BaP降低率最高,之后变化不大。这是因为MDI结构中的异氰酸酯基含有的不饱和双键与煤沥青中的BaP发生反应,但是当MDI掺量过多时,自身发生自聚反应形成二聚体或高分子量的聚合物^[19]。

在上述最佳反应条件下,研究温度对MDI改性煤沥青中BaP质量分数的影响,结果见图7(b)。在150℃下BaP降低率达到峰值,但继续升高温度对BaP降低率产生不利影响。

在150℃温度下继续研究反应时间对煤沥青中BaP降低率的影响,结果见图7(c)。MDI改性煤沥青中BaP降低率在1.0 h最高,之后变化幅度不大,可见MDI与煤沥青反应1.0 h后已经充分反应。

本试验在上述最佳反应条件下继续研究搅拌速度对MDI改性煤沥青中BaP质量分数的影响,如图7(d)所示。搅拌速度为300 r/min时,BaP降低率达到最高,之后开始下降。可见过高的搅拌速度并不能对BaP的脱除率产生积极影响。

本试验研究了几种催化剂(包括对甲苯磺酸、硫酸、氯化铝和氯化铁)对MDI改性煤沥青中BaP质量分数的影响,各催化剂掺量均为5%。结果显示,MDI改性煤沥青在对甲苯磺酸催化下,BaP的脱除率达到最高,为78.33%,在硫酸、氯化铝和氯化

铁的催化下, BaP 的脱除率分别为 49.55%、52.18% 和 41.41%。这可能是因为对甲苯磺酸是一种有机催化剂,与煤沥青的相溶性较好,酸性环境促进了 MDI 结构中的异氰酸酯基与煤沥青中 BaP 的反应。

由上述结果可知,在对甲苯磺酸的催化作用下,用 10%MDI 在 150℃ 环境下以 300 r/min 的转速与煤沥青反应 1.5 h,对煤沥青中 BaP 的脱除效果最好, BaP 降低率达到 78.33%,脱毒后煤沥青中 BaP 质量分数仅剩 0.62%。

2.7 复合改性剂对煤沥青中 BaP 质量分数的影响

为进一步降低煤沥青中 BaP 质量分数,本试验基于上述单一脱毒剂试验结果选择了聚氨酯单体、三聚甲醛和聚乙二醇 3 种脱毒剂进行复合。采用正交试验方法,试验因素及其水平见表 5。

采用七因素三水平正交试验表 L¹⁸(3⁷) 进行试验组合,需进行 18 次不同的试验,以 BaP 降低率为评价指标,同时对试验结果进行极差分析,正交试验结果见表 6 极差分析结果见表 7。

表 5 正交试验影响因素及其水平

Table 5 Influencing factors and levels of orthogonal test

因素	聚氨酯掺量/%	三聚甲醛掺量/%	聚乙二醇掺量/%	温度/℃	时间/h	搅拌速度/(r·min ⁻¹)	催化剂掺量/%
水平 1	2	5	4	110	0.5	100	1.5
水平 2	6	10	8	150	1.0	300	3.0
水平 3	10	20	12	180	1.5	500	5.0

表 6 正交试验表

Table 6 Orthogonal test table

试验编号	聚氨酯掺量/%	三聚甲醛掺量/%	聚乙二醇掺量/%	温度/℃	时间/h	搅拌速度/(r·min ⁻¹)	催化剂掺量/%	BaP 降低率/%
1	2	5	4	110	0.5	100	1.5	38.86
2	2	10	8	150	1.0	300	3.0	51.13
3	2	20	12	180	1.5	500	5.0	44.57
4	2	5	12	180	1.0	300	1.5	33.52
5	2	10	4	110	1.5	500	3.0	65.21
6	2	20	8	150	0.5	100	5.0	76.02
7	6	5	4	150	1.0	500	5.0	80.03
8	6	10	8	180	1.5	100	1.5	55.74
9	6	20	12	110	0.5	300	3.0	62.30
10	6	5	8	180	0.5	500	3.0	41.29
11	6	10	12	110	1.0	100	5.0	63.76
12	6	20	4	150	1.5	300	1.5	61.45
13	10	5	8	110	1.5	300	5.0	76.02
14	10	10	12	150	0.5	500	1.5	59.75
15	10	20	4	180	1.0	100	3.0	31.94
16	10	5	12	150	1.5	100	3.0	56.10
17	10	10	4	180	0.5	300	5.0	49.06
18	10	20	8	110	1.0	500	1.5	42.26

表 7 极差分析结果

Table 7 Results of range analysis

	K1/%	K2/%	K3/%	k1/%	k2/%	k3/%	R
聚氨酯	309.31	364.56	315.13	51.55	60.76	52.52	9.21
三聚甲醛	325.82	344.64	318.53	54.30	57.44	53.09	4.35
聚乙二醇	326.55	342.46	319.99	54.42	57.08	53.33	3.74
温度	348.41	384.48	256.12	58.07	64.08	42.69	21.39
时间	327.28	302.63	359.10	54.55	50.44	59.85	9.41
搅拌速度	322.42	333.47	333.11	53.74	55.58	55.52	1.84
催化剂	291.58	307.97	389.46	48.60	51.33	64.91	16.31

注:Ki 为对应因素在 i 水平下降低率的和;ki 为对应因素在 i 水平下降低率的均值;R 为对应因素的极差。

由表6可以看出,试验7的煤沥青中BaP降低率达到80.03%。极差分析结果表明,不同反应条件对脱毒结果的影响程度由高到低依次是试验温度、催化剂掺量、试验时间、聚氨酯掺量、三聚甲醛掺量、聚乙二醇掺量和搅拌速度。而最优试验组合(质量分数)为6%MDI+10%三聚甲醛+8%PEG,反应温度为150℃,反应时间1.5h,搅拌速度为100 r/min,5%对甲苯磺酸作催化剂。

本试验对最优组合进行检测发现BaP降低率达到82.16%,脱毒后煤沥青中BaP质量分数为0.51%。

3 结论

本文以煤沥青在道路工程中的应用为切入点,在综合分析现有研究成果的基础上,采用几种聚合物及交联单体脱除煤沥青中的致癌性多环芳烃,以代表性致癌物BaP的降低率为评价指标,研究单一改性剂及复合改性剂的脱毒效果,由此得出以下结论。

(1)2种批次煤沥青拥有相似的官能团组成,其中,CTP1的重质组分多,芳构化程度深,且BaP质量分数高,因此选择CTP1开展脱毒研究。

(2)5种改性剂均能有效地降低煤沥青中Bap的质量分数,脱毒效果从高到低依次为聚氨酯单体、三聚甲醛、聚乙二醇、二乙烯基苯、环氧树脂,其中聚氨酯单体在掺量10%、反应温度150℃、反应时间0.5h,搅拌速度300 r/min、催化剂为5%对甲苯磺酸条件下与煤沥青反应可以使煤沥青的BaP质量分数从2.88%降至0.62%。

(3)采用正交试验法研究了聚氨酯单体、三聚甲醛和聚乙二醇3种改性剂复合对煤沥青中BaP的脱除效果。结果表明:最优试验组合(质量分数)为6%聚氨酯单体+10%三聚甲醛+8%聚乙二醇,反应温度为150℃,反应时间1.5h,搅拌速度为100 r/min,添加5%对甲苯磺酸做催化剂,BaP降低率达到82.16%。极差分析发现反应温度对降低率的影响程度最高。

参考文献:

[1] 杜雄伟,申峻,王玉高,等. 路用煤沥青改性技术的分析与评述[J]. 现代化工, 2019, 39(8): 16-22.
DU X W, SHEN J, WANG Y G, et al. Review and evaluation on modification technologies of coal tar-based pitch for road paving[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(8): 16-22.

[2] 韩双福. 煤沥青的物理改性与性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2017.
HAN S F. Study on physical modification and performance of coal tar pitch[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2017.

[3] XUE Y B, GE Z F, LI F C, et al. Modified asphalt properties by blending petroleum asphalt and coal tar pitch[J]. Fuel, 2017, 207: 64-70.

[4] XUE Y B, LI S X, GE Z F, et al. Application of mathematical model for the process of coal tar pitch modified petroleum asphalt [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2019, 41(14): 1752-1761.

[5] 龚利,张增凯,段德忠,等. 中国化石能源补贴区域分布及改革影响效应研究[J]. 地理科学, 2019, 39(1): 98-106.
GONG L, ZHANG Z K, DUAN D Z, et al. Regional distribution of fossil energy subsidies in China and the impact of energy subsidy reform[J]. Scientia Geographica Sinica, 2019, 39(1): 98-106.

[6] 刘晓良,刘刚,王玉高,等. 常减压蒸馏对煤沥青中毒性多环芳烃脱除效果的研究[J]. 太原理工大学学报, 2019, 50(6): 792-797.
LIU X L, LIU G, WANG Y G, et al. Research on effects of atmospheric and sub-atmospheric distillation on the removal of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons in coal tar pitch[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2019, 50(6): 792-797.

[7] WANG Y L, CHEN X H, DING M J, et al. Oxidation of coal pitch by H₂O₂ under mild conditions[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(1): 796-800.

[8] WANG Y G, JIANG W J, SHEN J, et al. Detoxification modification of coal-tar pitch by ultraviolet & microwave radiation-enhanced chemical reaction and toxicity evaluation by chemical index and cytotoxicity assay in vitro[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 410: 124648.

[9] 李茂辉. 聚合物改性煤沥青及其碳化材料的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
LI M H. Study on polymer modified coal tar pitch and its carbonized materials [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.

[10] 谭利鹏,申峻,王玉高,等. 煤沥青和石油沥青共混改性的研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(7): 3749-3759.
TAN L P, SHEN J, WANG Y G, et al. Research progress on blending modification of coal tar pitch and petroleum asphalt [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(7): 3749-3759.

[11] KAUSHIK S, RAINA R K, BHATIA G, et al. Modifica-

- tion of coal tar pitch by chemical method to reduce benzo(a)pyrene[J]. Current Science Association, 2007, 93(4): 540-544.
- [12] HE D M, GUAN J, WU D, et al. Modification of coal tar pitch to reduce the carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 295-298; 3098-3103.
- [13] 宋健伟, 李其祥, 王红亮, 等. 化学改性去除煤沥青中的多环芳烃[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2014, 36(5): 451-455.
SONG J W, LI Q X, WANG H L, et al. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in coal tar pitch by chemical conversion[J]. Journal of Hubei University (Natural Science), 2014, 36(5): 451-455.
- [14] 宋健伟, 李其祥, 王红亮, 等. 脱除煤沥青中3, 4-苯并芘及其机理研究[J]. 化学与生物工程, 2014, 31(10): 62-65.
SONG J W, LI Q X, WANG H L, et al. Removal of 3, 4-benzopyrene in coal tar pitch and mechanism research [J]. Chemistry & Bioengineering, 2014, 31(10): 62-65.
- [15] 冯永辉, 张藺峰, 刘刚, 等. 对苯二甲醇改性煤沥青降低毒性多环芳烃含量[J]. 太原理工大学学报, 2018, 49(1): 48-54.
FENG Y H, ZHANG L F, LIU G, et al. Study on reduc-
- ing toxic PAHs content in coal tar pitch by 1, 4-benzenedimethanol modification[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2018, 49(1): 48-54.
- [16] 李佳辉. 煤沥青脱毒及煤-石油基混合沥青路用性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2022.
LI J H. Study on detoxification of coal tar pitch and the road performance of coal-petroleum based blended asphalt [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2022.
- [17] 乐晨. 高聚物改性煤沥青及其在镁碳砖中的应用[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016.
LE C. Coal tar pitch modified by polymer and its application in magnesia carbon brick [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2016.
- [18] 翁诗甫, 徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2016.
WENG S F, XU Y Z. Fourier transform infrared spectrum analysis[M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [19] 钟科, 王雪, 张劭, 等. 单组份聚氨酯固化规律及黏结特性研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2021, 42(6): 80-84, 92.
ZHONG K, WANG X, ZHANG M, et al. Curing and adhesive characteristics of monocomponent polyurethane binders[J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2021, 42(6): 80-84, 92.

Analysis of Detoxification Effect of Benzo[a]pyrene in Polymer Modification of the Medium Temperature Coal-tar Pitch

LI Ruixia^{1,2}, LI Jiahui^{1,3}, JIANG Zhifu¹, ZHANG Yadong^{4,5}, YUE Jinzhao¹

(1. School of Water Conservancy and Transportation, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Provincial Engineering Laboratory of Coal-based Ecological Fine Chemicals, Jiyuan 454650, China; 3. Henan Communications Planning and Design Institute Co., Ltd., Zhengzhou 451460, China; 4. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 5. Ji Yuan Research Institute, Zhengzhou University, Jiyuan 454750, China)

Abstract: In order to reduce the content of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in coal asphalt and realize its green application, polyurethane monomer, trioxymethylene, polyethylene glycol, divinyl benzene and epoxy resin were respectively used to react with coal-tar pitch alone or mixed. The removal rate of benzo[a]pyrene (BaP), a representative carcinogen in coal-tar pitch, was used as an evaluation index to analyze the effects of each single modifier and composite modifier on BaP in coal-tar pitch. The results showed that all the selected modifiers could effectively reduce the mass fraction of BaP in coal-tar pitch, the order of detoxification effect of a single modifier in descending was polyurethane monomer, trioxymethylene, polyethylene glycol, divinyl benzene, epoxy resin; the optimal combination (mass fraction) of composite modifiers was 6% polyurethane monomer +10% trioxymethylene +8% polyethylene glycol, which reduction rate of BaP could reach 82.16% with the optimal reaction conditions.

Keywords: coal-tar pitch; polycyclic aromatic hydrocarbons; benzo[a]pyrene; single modifier; composite modifier; removal rate