

煤沥青及改性煤沥青研究应用进展

曹雪娟^{1,2} 毛鑫勃^{1*} 胡 森³ 李晓燕¹

(1.重庆交通大学材料科学与工程学院,重庆 400074;
2.重庆交通大学交通土建工程材料国家地方联合工程实验室,重庆 400074;
3.重庆交通大学土木工程学院,重庆 400074)

摘 要 煤沥青粘结力良好、抗滑性能优异,广泛应用于传统工业领域以及新材料领域,但煤沥青加热熔融时产生苯并芘等有毒物质,因此改性煤沥青备受关注。综述了煤沥青以及改性煤沥青的研究进展,介绍了煤沥青的改性机理,对煤沥青路用的可行性进行了分析。随着对改性煤沥青研究的日趋深入,未来煤沥青有望在筑路材料领域取代沥青。煤沥青作为路用沥青不仅可以使资源再利用,还可以降低筑路成本。

关键词 煤沥青,改性煤沥青,改性机理,毒性,路用性能

Research status of coal tar pitch and modified coal tar pitch

Cao Xuejuan^{1,2} Mao Xinbo¹ Hu Sen³ Li Xiaoyan¹

(1.School of Materials Science and Engineering,Chongqing Jiaotong University,
Chongqing 400074;2.National Joint Engineering Laboratory of Traffic and Civil Engineering
Materials,Chongqing Jiaotong University,Chongqing 400074;
3.School of Civil Engineering,Chongqing Jiaotong University,Chongqing 400074)

Abstract Coal tar pitch is widely used in traditional industrial and new materials fields because of its fine cohesion and skid resistance. However, benzopyrene and other toxic substances are produced when coal tar pitch is heated and melted. Therefore, modified coal tar pitch has attracted much attention. The modification mechanism of coal tar pitch was introduced, and analysed the feasibility of coal tar pitch used in road, summarized the research progress of coal tar pitch and modified coal tar pitch. With the deepening of research on modified coal tar asphalt, coal tar pitch will be expected to replace asphalt in the field of road building materials in the future. Coal tar pitch used as road asphalt not only can reuse resources, but also reduced the cost of road construction.

Key words coal tar pitch, modified coal tar pitch, modification mechanism, toxicity, road performance

煤沥青是一种人造沥青,一般为黏稠的液体、半固体或固体,色黑而有光泽,是煤焦油蒸馏加工去除液体馏分后的残余物,占煤焦油总量的 50%~60%。煤沥青主要成分为多环芳烃、稠环芳烃及其衍生物,其化合物组成十分复杂,相对分子质量为 100~3000g/mol^[1-3],主要元素组成包括碳(92%~93%)、氢(3.5%~4.5%)、氮、氧和硫。煤沥青在熔融时易燃烧并会散发含有苯、萘、蒽、苯并芘和苯酚等有毒物质,其中以苯并芘含量最多^[4-5]。根据软化点不同,煤沥青主要分为低温煤沥青、中温煤沥青和高温煤沥青。低温煤沥青 1[#]、2[#] 软化点分别为 35~45℃、46~75℃。中温煤沥青 1[#]、2[#] 技术参数如下:软化点分别为 80~90℃、75~95℃;甲苯不溶

物含量分别为 15%~25%、≤25%(wt,质量分数,下同);灰分分别为 ≤0.3%、≤0.5%(wt,质量分数,下同);水分均 ≤5.0%(wt,质量分数,下同),其中煤沥青 1[#] 喹啉不溶物含量 ≤10%、结焦值 ≥45%。高温煤沥青 1[#]、2[#] 软化点分别为 95~100℃、95~120℃,其中 1[#] 的甲苯不溶物含量 ≥24%、灰分 ≤0.3%、水分 ≤4.0%、结焦值 ≥52%。

炼焦工业产生的煤沥青每年可达 400×10⁴t,约有 200×10⁴t 用于碳素材料、耐火材料和炼钢等工业生产中^[6]。煤沥青毒性较大,随着环保排放标准的日益严格,上述产业煤沥青用量锐减。随着公路交通的大力发展以及十九大提出“交通强国”等战略,筑路材料以及沥青用量的需求与日俱增,煤沥青

基金项目:国家自然科学基金(51506018);重庆市科委(cstc2015jcyjA50025)

作者简介:曹雪娟(1979-),女,博士,教授,从事新型路面材料等研究。

联系人:毛鑫勃(1993-),男,硕士,主要从事新型路面材料和结构研究。

粘结力良好、抗滑性能优异,作为道路用沥青不仅可以使资源再利用,还可以降低对石油沥青的依赖^[7]。煤沥青熔融时具有毒性,因此对煤沥青进行改性以及抑制煤沥青的有毒物质,是促进煤沥青合理使用的重要方式。

1 煤沥青应用进展

沥青具有粘结性好、导电性优良和热稳定好等特点,在铝冶炼行业广泛作为阳极粘结剂以及用于优化生产阳电极,可以有效提高产品质量及产率^[8-9]。将煤沥青、环氧树脂、助剂和颜料等按照一定比例混合可以制成环氧煤沥青涂料,该涂料具有机械强度高、粘结性强和耐化学腐蚀等特性^[10],被广泛用于船底、压载水仓、码头钢桩、矿井钢铁支架和酸槽等防腐用底漆、面漆。在国防工业中,以煤沥青作为原料,采用特殊方法制备碳纤维以及高功率和超高功率的碳基材料,可以有效改善航天航空用飞行器的隔热抗冲击性能以及耐高温性能,碳纤维和碳基材料提高了飞行器的强度、延长了其使用寿命^[11]。煤沥青经过离心分离成中间相沥青,在常温下是黑色固体,密度为 $1.4\sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$,是制备针状焦的原料^[12]。针状焦是一种异性焦炭,膨胀系数较低、导电率较好,是钢铁冶炼工业的重要原料。

精细化工行业大量使用煤沥青制备介孔碳(MCs)、石墨烯和C/C复合材料等高性能新材料。Inagaki等^[13]将煤沥青与柠檬酸镁 $[\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ 或醋酸镁 $[\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 混合,于 250°C 热处理后经过 900°C 高温碳化,加入浓硫酸侵蚀合成了直径约为5mm和12mm的MCs。Tong等^[14]将煤沥青与纳米 SiO_2 模板结合,在氢氧化钾(KOH)的活化作用下合成MCs。石墨烯是目前发现的最薄、强度最大和导电导热性能最强的一种新型纳米材料,在物理学、材料学、电子信息、计算机和航空航天等领域都得到了长足的发展。He等^[15]用煤沥青直接合成高性能三维有序的石墨烯纳米胶囊(GNC),GNC表现出高特定电容量和良好的循环稳定性,为制造超级电容器提供了材料支撑。Fan等^[16]使用多孔MgO网作为模板,以煤沥青作为碳源,合成了3D柱状多孔碳纳米薄片。这种纳米薄片的碳柱起到支撑和连接作用,将碳薄膜层分离并连接成双层,可以有效地利用石墨烯层,促进离子在纳米级距离的迁移和扩散,表现出良好的导电性。C/C复合材料在航空航天、高性能陶瓷和飞行器涂层制造等领域有广泛的应用。Casal等^[17]采用煤沥青制备C/C复合材料,

分析了内部颗粒对结构和机械性能的影响。

综上所述,煤沥青不仅在传统工业领域有着广泛应用,而且在新型材料以及复合材料的研究方面也取得了长足进步。

2 改性煤沥青研究进展

2.1 煤沥青改性方法

煤沥青改性方法主要有物理改性和化学改性。物理改性方法如下:(1)掺杂热塑性弹性体能够有效改进煤沥青的温度敏感性^[3]以及老化性能^[18],热塑性弹性体主要包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)和苯乙烯-异二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS);(2)掺杂橡胶聚合物能够改善煤沥青低温弹性以及粘附性^[19-20],橡胶聚合物主要包括丁苯橡胶(SBR);(3)掺杂树脂类化合物能够改善煤沥青的高温粘性和抗车辙能力^[21-22],树脂类化合物主要包括聚乙烯(PE)和乙烯-乙酸-乙烯共聚物(EVA)等。Zhong等^[23]利用糖蜜改性煤沥青。研究表明,在物理共混条件下,通风干燥强化了粘结强度,使得煤球的强度在糖蜜作用下加强。黄卫东等^[24]利用SBS改性沥青。研究发现SBS在沥青中的溶胀、分散是一个动态平衡的过程,当撤除剪力场后,SBS相会随这一动态过程进行的程度而发生聚集(不相容)或稳定(相容)2种现象。娄可等^[25]通过荧光显微系统采集SBS改性沥青的显微图像并研究了SBS最大面积代表值对改性沥青结构的影响。结果表明,SBS最大面积代表值小于 $2500\mu\text{m}^2$ 时,改性沥青一般形成沥青相连续而聚合物相分散的结构;当SBS最大面积代表值大于 $15000\mu\text{m}^2$ 时,一般形成聚合物相连续而沥青相分散的结构,即网络结构。常睿等^[26]使用SBS、SBR和反应型沥青聚合物改性剂(RET)复配胶粉改性沥青,系统地研究了改性沥青在高低温状态下的流变性能。

物理改性煤沥青基质不稳定,交联结构在煤沥青和改性剂两相之间不连续分布且分布不均匀;而化学改性能够使交联结构均匀、连续分散,形成更优的骨架结构。化学改性主要包括烯键交联、功能基团交联、酸化反应和芳环交联等^[7]。宋健伟等^[27]利用聚乙二醇(PEG)和三聚甲醛脱除有毒物质。在催化剂作用下,单独使用PEG时,有毒物质最大脱除率可达50.6%;2种聚合物混合使用,有毒物质最大脱除率可达55.7%。Lin等^[28]利用二乙烯基苯(DVB)在甲苯磺酸(PTS)催化作用下改性煤沥青。结果表明,改性煤沥青半焦光学性能提高、芳香度增

大、碳化率提高。辛占武等^[29]采用化学交联-减压蒸馏法以 PTS 为催化剂,对叔基苯甲醛为改性剂改性中温煤沥青。结果表明,随着改性剂用量的增加,沥青的残炭率和软化点呈先上升后下降趋势。黄杨柳^[5]对聚合物、交联单体与煤沥青反应减少致癌物多环芳烃的效果进行了研究。选择的聚合物为 PEG、双酚 A 型不饱和聚酯树脂 (UPR),交联单体为对苯二甲醇 (PXG)、DVB、三聚甲醛。根据煤沥青工艺生产流程以及聚合物和交联单体的性质,确定了反应条件:聚合反应温度在 90~170℃、改性剂添加量占反应物质量的 5%~30%、反应时间为 0.5~6h。此外,还对比分析了不同改性剂对苯并芘的脱除效率,在反应温度 110℃、三聚甲醛添加量为 25% 条件下,苯并芘的脱除率高达 88.92%。

由此可以看出:化学改性相较于物理改性具有稳定性好、有毒物质脱除率更高、掺杂的聚合物改性剂少等优点。因此,化学改性是煤沥青改性的主要研究方向。

2.2 煤沥青改性机理

物理改性是通过添加高分子聚合物和树脂类化合物对煤沥青进行改性,2 种高分子材料相似相容达到物理共混,在高速剪切、搅拌等设备辅助下,将煤沥青与改性剂“冷加工”进行改性并脱除有毒物质。在剪切、搅拌等“冷加工”改性方式中,改性剂与煤沥青形成交联空间网状结构,改性剂在沥青胶浆中的溶胀和溶解,可以改变沥青的热力学性质,从而消除或抑制有毒物质。物理改性的不足之处是温度变化较大以及在外界其他作用(其他作用指机械搅拌、混合不均匀等冷加工手段)下,“冷加工”形成的交联空间网状结构塌陷,有毒物质进而“恢复”。

化学改性是使煤沥青中含有大量芳烃等结构,成环的芳烃具有一定的活性,在特定条件下与聚合物改性剂发生化学交联,官能团互相产生化学作用,形成高分子聚合物-煤沥青分子-高分子聚合物-煤沥青分子(P/CTP 结构)的星型空间化学交联结构,P/CTP 结构不同于物理共混条件下的交联空间网状结构,其在改性过程中有化学键的断裂和生成,形成的交联结构具有结构紧凑、分布均匀、热力学性质稳定和温度敏感性较低等特点。P/CTP 结构发生的化学反应主要与煤沥青断键和成键有关,煤沥青中成环的芳烃主要含有碳和氢 2 种元素,环与环之间通过化学键交联或者氧和硫等大分子成键交联。因此改性大多数都会以 O—烷基化反应或者 C—烷基化反应进行改性交联,形成新的结构。化学改性过

程复杂并且反应步骤不同,但产物断键、成键反应机理相似,由于 C—O 键和不饱和 C—C 键活性大,不论用何种聚合物改性,在催化作用下都会与煤沥青发生 C—烷基化或者 O—烷基化反应。因此,相较于物理改性,化学改性过程虽复杂,但最终改性产物可以采用相关仪器等控制改性不饱和键,使结构发生化学转化并脱除毒性。

3 道路用煤沥青研究现状

作为筑路材料,煤沥青对骨料具有良好的湿润性和粘结性,其丰富的芳烃结构能够增强道路抗腐蚀性,修筑的路面具有抗油侵性和抗滑性等优势,且价格比石油沥青低,经济效益明显^[3]。但煤沥青存在易老化、热敏感性高、粘弹性温度范围小且有毒物质污染环境以及对人体有害等问题^[30-31]。因此,道路用改性煤沥青将是煤沥青应用的主要方向。

目前道路沥青主要是将煤沥青与石油沥青共混,代替一部分石油沥青。由于煤沥青的稳定性较差以及有毒,因此煤沥青用作道路沥青并未普及。张秋民等^[32]研究了煤沥青和石油沥青共混用作筑路材料并构建了混合沥青胶体结构模型。该模型揭示了煤沥青与石油沥青共混时,胶体结构会发生改变,从而影响流变等性能。杨燕红等^[33]利用煤沥青的四氢呋喃萃取物 (THFS) 对石油沥青进行改性,考察了 THFS 添加量对改性沥青性能的影响。结果表明,随着 THFS 添加量的增多,改性沥青的针入度降低、软化点升高、延度下降,参照英国标准 (BSI BS—3690) 得出 THFS 最佳添加量为 8% (质量分数)。曹东伟等^[6]采用高效剪切分散仪考察了调配温度、调配时间、搅拌方法等工艺条件对煤沥青混合石油沥青性能的影响。研究发现:调配温度的升高、调配时间的延长能促进煤沥青在石油沥青中分散,但也会导致调配沥青的老化;煤沥青粒径对调配沥青性能有重要影响,剪切搅拌能够促进改性剂的分散,使改性剂均匀地分散在基质沥青中;与普通沥青相比,调配沥青抗车辙能力提高,煤沥青的加入使得调配沥青混合料结合力增强,表现出良好的流变性能。Ji 等^[3]利用煤沥青与减压油渣等混合制备道路沥青,并对其流变性能进行研究。结果表明,改性煤沥青具有较好的高温流变性。

综上所述,煤沥青用作道路沥青表现出优异的流变性能以及良好的抗车辙能力,但是煤沥青在筑路材料领域的应用有限,主要因为其毒性以及稳定性较差。随着对改性煤沥青研究的日趋深入,未来

煤沥青有望在筑路材料领域复配沥青甚至可能取代沥青。

4 结语

煤沥青在生产加工过程中产生有毒物质,在一些制造领域煤沥青已被稀有金属等新材料取代。煤沥青改性主要包括物理改性和化学改性。物理改性是通过添加高分子聚合物和树脂类化合物进行改性,2种高分子材料相似相容进而改变煤沥青结构抑制毒性;化学改性是在特定条件下煤沥青与聚合物改性剂发生化学交联,官能团互相产生化学作用,形成P/CTP结构的星型空间化学交联结构,P/CTP结构不同于物理共混条件下的交联空间网状结构,其在改性过程中有化学键的断裂和生成。目前煤沥青年积存量较大,随着十九大“交通强国”战略的实施,其用作筑路材料取代石油沥青不仅可以合理使用资源,而且可以减少对石油资源的依赖,同时降低筑路成本。因此,改性煤沥青用作道路材料胶结剂是未来主要的发展方向。

参考文献

- [1] 袁林,陈雪峰,陈松林,等.水泥窑用 $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 复合耐火材料的研究[C].水泥行业无铬耐火材料推广会,2013.
- [2] Shubin V I. The lining for rotary cement kilns[J]. Refractories and Industrial Ceramics, 2001, 42(3): 130-136.
- [3] Ji J, Yao H, Suo Z, et al. Rheological properties of modified coal tar pitches[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2017, 29(3): 104-112.
- [4] 胡适,伍林,秦悦,等.煤焦油沥青中多环芳烃的研究进展[J].炭素技术,2014,33(3): 328-334.
- [5] 黄杨柳.煤沥青化学改性减少致癌多环芳烃含量的研究[D].大连:大连理工大学,2009.
- [6] 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): 680-684.
- [7] 崔勇,李兴,高文超,等.煤沥青改性及改性机理研究进展[J].化工新型材料,2016,44(12): 19-21.
- [8] Utkin Y A, Yanko E A, Nosyrev V S, et al. Assessing the petroleum coke used in aluminum production[J]. Coke and Chemistry, 2011, 54(6): 204-207.
- [9] Starovoi A G, Maliy E I, Chemerinskii M S. Effect of microwaves on poorly clinking gas coal[J]. Coke and Chemistry, 2010, 53(9): 319-321.
- [10] 李建韬,王德慧,杨占旭,等.煤沥青的应用研究进展[J].化工新型材料,2017,45(1): 248-250.
- [11] 于嗣东,夏金童,杨胜,等.以煤沥青为原料制备高性能无黏结剂炭材料[J].炭素技术,2011,30(1): 1-3.
- [12] Honda H. Carbonaceous mesophase: history and prospects[J]. Carbon, 1988, 26(2): 139-156.
- [13] Inagaki M, Kato M, Morishita T, et al. Direct preparation of mesoporous carbon from a coal tar pitch[J]. Carbon, 2007, 45(5): 1121-1124.
- [14] Tong S, Mao L, Zhang X, et al. Synthesis of mesoporous carbons from bituminous coal tar pitch using combined nanosilica template and KOH activation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(24): 13825-13830.
- [15] He X, Li X, Ma H, et al. ZnO template strategy for the synthesis of 3D interconnected graphene nanocapsules from coal tar pitch as supercapacitor electrode materials[J]. Journal of Power Sources, 2017, 340: 183-191.
- [16] Fan Z, Liu Y, Yan J, et al. Template-directed synthesis of pillared-porous carbon nanosheet architectures: high-performance electrode materials for supercapacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(4): 419-424.
- [17] Casal E, Vina J, Bonhomme J, et al. The effects of inherent solid particulates on the structure and mechanical properties of coal-tar pitch based C—C composites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2000, 10(10): 2637-2641.
- [18] 李欣. SBS 化学改性煤基沥青的研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2012.
- [19] 赵毅,陈玉欣,秦旻,等. SBR 改性沥青混合料低温稳定性研究[J]. 公路工程, 2014, 39(2): 269-273.
- [20] Kim J D, Yun J M, Lim Y S, et al. Modification of coal-tar pitch and carbon fiber properties by polymer additives[J]. Korean Journal of Materials Research, 2016, 26(4): 173-181.
- [21] Brovelli C, Hilliou L, Hemar Y, et al. Rheological characteristics of EVA modified bitumen and their correlations with bitumen concrete properties[J]. Construction & Building Materials, 2013, 48(19): 1202-1208.
- [22] 杨朋,张肖宁. PE 和 SBS 复合改性沥青混合料路用性能[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2012, 43(10): 4044-4049.
- [23] Zhong Q, Yang Y, Li Q, et al. Coal tar pitch and molasses blended binder for production of formed coal briquettes from high volatile coal[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 157: 12-19.
- [24] 黄卫东,孙立军. SBS 改性沥青的混合原理与过程[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2002, 30(2): 189-192.
- [25] 娄可可,康爱红,寇长江. SBS 改性沥青相态结构的参数化表征方法[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(4): 638-642.
- [26] 常睿,郝培文. RET 复配胶粉改性沥青流变特性与改性机理研究[J]. 材料导报, 2016, 30(24): 133-139.
- [27] 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.
- [28] Lin Q, Tang H, Li C, et al. Carbonization behavior of coal-tar pitch modified with lignin/silica hybrid and optical texture of resultant semi-cokes[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2011, 90(1): 1-6.
- [29] 辛占武,汪厚植,段辉,等. 对叔丁基苯甲醛改性沥青性能研究[J]. 武汉科技大学学报, 2009, 32(2): 166-169.
- [30] Andreikov E I, Krasnikova O V, Amosova I S. Production of petro/coal tar pitch by joint distillation of coal tar and heavy pyrolytic oil[J]. Coke and Chemistry, 2010, 53(8): 311-317.
- [31] Li D, Gao J, Song W. Progress in upgrading coal tar pitch for paving materials[J]. Coal Chemical Industry, 1999, 27(8): 120-127.
- [32] 张秋民,覃志忠. 煤沥青与石油沥青共混作筑路材料[J]. 煤炭转化, 1998(2): 23-27.
- [33] 杨燕红,刘媛媛,孙鸣,等. 煤沥青与石油沥青共混改性及其热解特性[J]. 化工进展, 2016, 35(2): 479-484.

收稿日期: 2017-11-15

修稿日期: 2018-12-31