

文章编号:1007-9629(2023)10-1111-07

无烟废旧胶粉改性沥青的制备及抑烟机理

董宴华, 丛玉凤*, 孙蕊, 孙凡淇, 王常春
(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:制备了一种无烟废旧胶粉改性沥青,研究了抑烟剂掺量对改性沥青烟气释放量及性能的影响,分析了抑烟剂的作用机理.结果表明:当抑烟剂掺量为 1.0% 时,改性沥青的烟气释放量由 700 mg/kg 降到 60 mg/kg,针入度、软化点及延度变化较小,老化性能得到了改善;抑烟剂抑制了废旧胶粉的降解,使得改性沥青的初始分解温度升高,残余质量增大,热稳定性得到了提升.

关键词:胶粉;沥青;烟气;抑烟剂

中图分类号:U416.217

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.10.009

Preparation and Smoke Suppression Mechanism of Smokeless Waste Rubber Powder Modified Asphalt

DONG Yanhua, CONG Yufeng*, SUN Rui, SUN Fanqi, WANG Changchun
(School of Petrochemicals Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract: A kind of smokeless waste rubber powder modified asphalt was prepared. The influence of smoke suppressant dosage on smoke emission and performance of modified asphalt was investigated. The mechanism of smoke suppressant was analyzed. The results show that smoke emission of 1.0% smoke suppressant dosage is reduced from 700 mg/kg to 60 mg/kg. The penetration, softening point and ductility changed little, and the aging performance is improved. Smoke suppressants inhibites the degradation of waste rubber powder. The initial decomposition temperature of the modified asphalt increases, the residual mass increases, and the thermal stability is improved.

Key words: rubber powder; asphalt; flue gas; smoke suppressant

随着道路使用年限的增长以及使用环境的不断恶化,路面养护用高性能沥青的需求量急剧增加^[1].同时,废旧轮胎的回收处理问题也难以解决.将废旧轮胎粉碎制成胶粉用作沥青改性剂是解决废旧轮胎堆积回收难题的有效途径之一^[2],在有效节省成本的同时,还表现出优异的高低温性能和抗疲劳性能^[3].但废旧胶粉改性沥青在拌和及施工时会排放大量的有毒气体,使施工人员出现呼吸急促、眼睛过敏、头痛、厌食和喉咙干燥等不良反应^[4],在增加肺癌死亡率^[5]的同时严重污染环境.

轮胎橡胶的主要成分为硫化高分子聚合物,与沥青的相容性较差.尤其在高温条件下,含硫烟气和挥发性有机化合物容易逸出^[6],严重制约了废旧胶粉改性沥青的应用^[7-8].目前,通常采取吸附材料来抑制烟气的挥发,或与温拌剂混合的方法减少生产和施工过程中烟气的排放,但这 2 种方法各有其局限性^[9].石墨相氮化碳具有较高的热稳定性、化学稳定性及高比表面积等优点,在许多领域都展现出良好的应用前景^[10].

本文以辽河 90[#]沥青为基质沥青,废旧胶粉为改

收稿日期:2022-12-14; 修订日期:2023-03-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21702087)

第一作者:董宴华(1998—),男,辽宁本溪人,辽宁石油化工大学硕士生. E-mail: 1531083912@qq.com

通讯作者:丛玉凤(1965—),女,辽宁抚顺人,辽宁石油化工大学教授,硕士生导师,博士. E-mail: yufengcong02@163.com

性剂制备废旧胶粉改性沥青(MA),利用石墨相氮化碳的高比表面积和特有的层状结构,解决废旧胶粉改性沥青释放有毒烟气的难题.

1 试验

1.1 试验材料

基质沥青为辽河90[#]沥青,其他材料包括高氏集团生产的废旧胶粉、自制石墨型氮化碳和自制抑烟剂;试剂包括有机酸、甲苯和石油醚等.

1.2 改性沥青的制备

首先,将200 g的基质沥青加热至流动,按比例加入废旧胶粉,在3 000~4 000 r/min转速下剪切120 min,发育120 min;然后,加入自制抑烟剂,继续搅拌30 min后得到加入自制抑烟剂的胶粉改性沥青(SMA),备用.

采用失重法测量沥青的烟气释放量.

1.3 分析及表征

采用傅里叶红外光谱(FTIR, Agilent FTIR-660+610型)表征废旧胶粉洗脱前后的结构.采用扫描电子显微镜(SEM, 日立SU8010型)在15 kV下,对洗脱前后的废旧胶粉结构进行分析(在分析之前,样品表面需要喷金).

根据GB/T 4509—2010《沥青针入度测定法》、GB/T 4507—2014《沥青软化点测定法 环球法》、GB/T 4508—2010《沥青延度测定法》和GB/T 5304—2001《石油沥青薄膜烘箱试验法》,分别测定沥青的针入度、软化点、延度、老化性能及四组分.

2 结果与讨论

2.1 抑烟剂掺量对改性沥青烟气释放量的影响

参考废旧胶粉改性道路沥青的生产工艺,采用失重法,模拟道路沥青拌和温度200℃来研究抑烟剂掺量对沥青烟气释放量的影响,结果见图1.从图1可以看出:

(1)未加抑烟剂时,改性沥青的烟气释放量为700 mg/kg;当抑烟剂掺量为1.0%时,改性沥青的烟气释放量急剧下降到60 mg/kg,下降了91%.这是因为在200℃时基质沥青中的轻质组分会以沥青烟气的形式挥发,而氮化碳的层状结构将其吸附,降低了烟气的释放量.同时,废旧橡胶在200℃下会与基质沥青发生溶胀降解反应,这时氮化碳会进入或附着在胶粉颗粒表面,吸附体系内的轻质组分,抑制组分交换,从而抑制胶粉过度降解生成小分子颗粒并最终释放到空气中形成烟气.

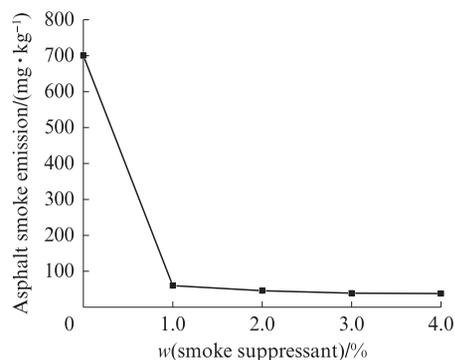


图1 抑烟剂掺量对改性沥青烟气释放量的影响
Fig. 1 Effect of smoke suppressant dosage on smoke emission of modified asphalt

(2)继续增大抑烟剂的掺量,改性沥青的烟气释放量变化较小.主要是由于当抑烟剂掺量低于1.0%时,抑烟剂中的氮化碳对沥青中轻组分的吸附有可能不充分.但是当抑烟剂掺量过多时,吸附达到饱和,并有可能产生脱附.同时,抑烟剂与沥青之间密度的差异较大,容易发生离析.因此,抑烟剂的最佳掺量为1.0%.

2.2 抑烟剂掺量对改性沥青性能的影响

抑烟剂在有效抑制废旧胶粉改性沥青烟气释放的同时,还应使改性沥青的性能符合改性道路沥青的要求.试验研究了抑烟剂掺量对改性沥青针入度、软化点、延度及老化性能的影响,结果见图2~4和表1.由图2~4可以看出,随着抑烟剂掺量的增加,改性沥青的针入度下降,软化点升高,延度下降,但变化幅度均较小.主要原因在于,虽然沥青中的一些相容成分如饱和分及芳香分被石墨型氮化碳吸收,使得沥青难以流动和自愈,影响了沥青的性能^[11].但因为自制抑烟剂中的石墨型氮化碳为无机化合物,为了使其与改性沥青有较好的相容性及分散性,通过外加有机物作为相容剂和分散剂.因此,当抑烟剂的掺量为1.0%时,其对改性沥青的性能影响不大.

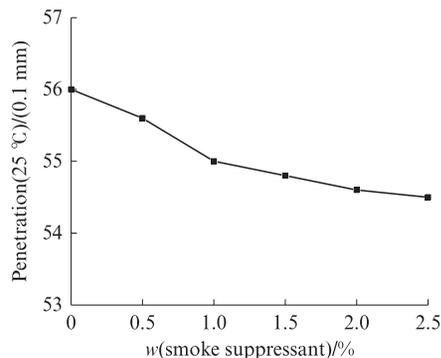


图2 抑烟剂掺量对改性沥青针入度的影响
Fig. 2 Effect of smoke suppressant dosage on penetration of modified asphalt

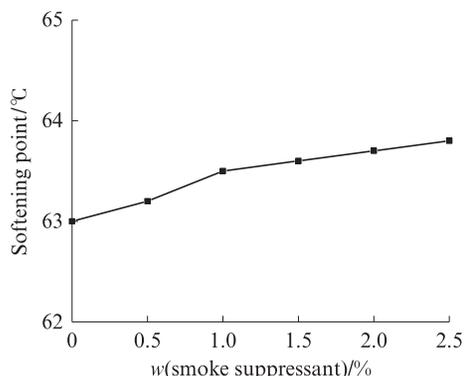


图3 抑烟剂掺量对改性沥青软化点的影响

Fig. 3 Effect of smoke suppressant dosage on softening point of modified asphalt

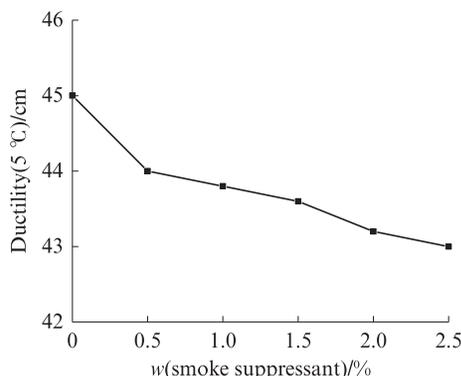


图4 抑烟剂掺量对改性沥青延度的影响

Fig. 4 Effect of smoke suppressant dosage on ductility of modified asphalt

废旧胶粉改性沥青的老化主要分为2部分^[12-13]:一部分是基质沥青的老化,这部分老化主要是沥青中轻质组分的挥发以及极性物质的聚集,还有芳香分向胶质及沥青质的转化导致的质量损失;另一部分是废旧胶粉的老化,废旧胶粉之前已经有了相当程度的老化,在163 °C加速老化时,不但会引起橡胶分子结构的裂解或者热交联,同时也会提高氧的活

动速率,加快氧化反应的进程,使废橡胶进一步老化.从表1可以看出,加入抑烟剂后废旧胶粉改性沥青的质量损失变小,软化点的差值减小.主要原因在于,抑烟剂阻断了胶粉的聚集,减少了沥青轻组分的扩散,尤其石墨相氮化碳的层状结构可以将轻质组分吸附,抑制其挥发以及向重质组分的转变,减少了改性沥青的质量损失.

表1 抑烟剂对改性沥青老化性能的影响

Table 1 Effect of smoke suppressant on aging performance of modified asphalt

Type	w(waste rubber powder)/%	w(smoke suppressant)/%	25 °C penetration ratio/%	Softening point increment/°C	5 °C ductility retention/%	Mass loss/g	Softening point difference/°C
MA	20.0		60.11	4.9	50.6	1.82	2.5
SMA	20.0	1.0	60.20	5.0	49.0	0.80	2.2

2.3 抑烟剂的作用机理分析

废旧胶粉改性沥青的烟气来源一是沥青在高温作用下轻质组分的挥发,二是废旧胶粉在高温作用下进一步脱硫降解产物的挥发^[13-14].

2.3.1 加入抑烟剂前后改性沥青四组分的变化

图5为加入抑烟剂前后改性沥青的四组分.从图5可以看出:

(1)废旧胶粉改性沥青中饱和分和芳香分的质量分数为45.5%,几乎达到了改性沥青总量的一半.由于轻质组分的沸点小于沥青质和胶质,当改性沥青被加热时,其中的轻质组分会以沥青烟气的形式挥发^[15],而相对分子质量较大的分子会发生裂解,生成相对分子质量更小、沸点更低的小分子,这些小分子化合物挥发形成了沥青烟气^[16].改性沥青本身成分的复杂性,导致其所释放的沥青烟气成分也十分复杂.沥青烟气是液、固态颗粒物和气态烃类物质的混合物,主要成分为多环芳烃,少量含N、O、S的杂环化合物,以及一些微粒物质^[17].

(2)加入抑烟剂后改性沥青中饱和分和芳香分

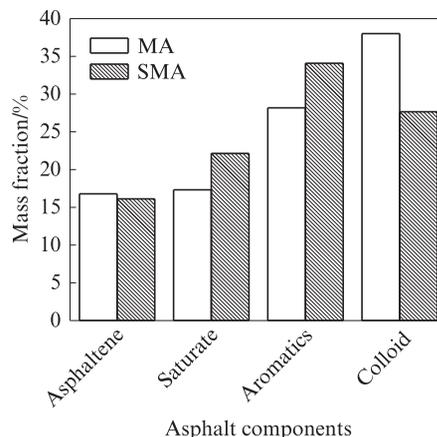


图5 加入抑烟剂前后改性沥青的四组分

Fig. 5 Four components of modified asphalt before and after adding smoke suppressant

的质量分数为56.22%.这是由于石墨相氮化碳特有的层状结构^[18]吸附了基质沥青在高温下产生的气态烃类物质及小分子化合物等轻质组分,在四组分含量中表现为芳香分留存较多,含量增大.同时对基质沥青与胶粉组分交换产生作用,达到了内部组分的交换平衡,抑制了胶粉通过中间组分芳香分和饱和

分分解成分子量更小的物质。

2.3.2 改性沥青中胶粉的降解程度

试验采用抽提器对改性沥青中的未溶解橡胶粉进行提取^[19]。若未溶解胶粉的含量较低,则代表橡胶粉的降解程度较高,其原有结构遭到了破坏。

表2为改性沥青中的胶粉质量。从表2可以看出,加入抑烟剂后,残余胶粉质量由0.1089 g增加到0.2012 g,增加了将近1倍。这是因为胶粉与基质沥青之间的反应主要可分为溶胀阶段和降解阶段^[20]。在反应初期,因为氮化碳的加入量较少且在内部随机分布,难以对胶粉与沥青之间的组分交换产生作用。

表2 改性沥青中的胶粉质量

Table 2 Mass of rubber powder of modified asphalt

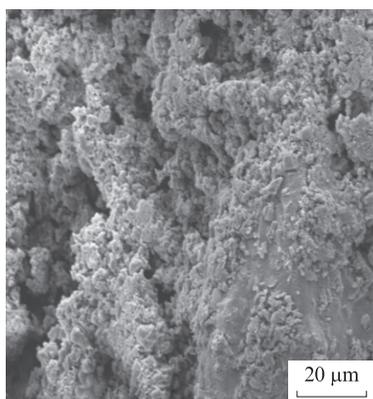
Sample	Mass of waste rubber powder modified asphalt/g	Mass of waste rubber powder modified asphalt soluble in toluene/g	Mass of undissolved rubber powder/g
MA	1.998 2	1.889 3	0.108 9
SMA	1.985 7	1.784 5	0.201 2

2.3.3 残余胶粉的表征分析

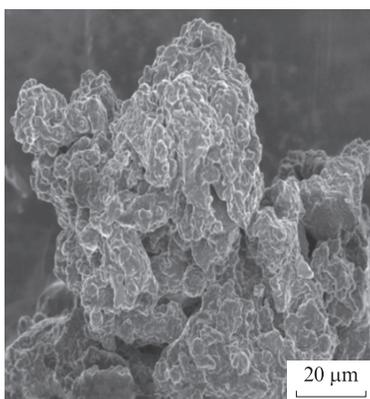
图6为废旧胶粉的SEM图像。由图6可见:

(1)未与沥青作用的胶粉结构复杂立体,表面凹凸不平,形状错落有致,多孔且具有层状结构;与沥青作用后的胶粉表面光滑平整,孔洞及层状结构消失,上下起伏较小,如同一个坚固的整体。胶粉形貌的改变主要是因为胶粉与沥青作用,发生了脱硫降解,大分子断裂生成小分子链段插进了沥青内部,造

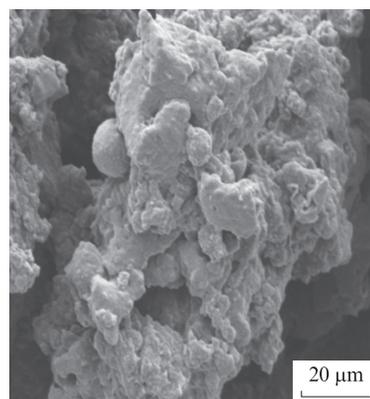
成胶粉内部网状结构的破坏和表面结构的疏松。(2)加入抑烟剂后洗脱出的胶粉表面结构更加立体,表面结构在一定程度上遭到了破坏,但大体上还是复杂多孔的多层结构。可能是抑烟剂中的氮化碳具有吸附作用,减缓了沥青组分的扩散,使得轻组分的运动能力受阻,防止了胶粉的过度降解、胶粉团聚或沥青老化使改性沥青性质变坏并向空气中挥发有毒烟气。



(a) Rubber powder not acting with asphalt



(b) Residual rubber powder after elution



(c) Residual rubber powder after elution after adding smoke suppressant

图6 废旧胶粉的SEM图像

Fig. 6 SEM images of waste rubber powder

图7为胶粉的FTIR图谱。由图7可见:

(1)对于废旧胶粉来说,3 700~3 440 cm^{-1} 为—OH分子间的氢键吸收峰,2 930、2 850 cm^{-1} 为—CH₂—的反对称伸缩振动吸收峰,1 640 cm^{-1} 为—C=C—的伸缩振动吸收峰,1 470 cm^{-1} 为苯环骨

架的伸缩振动吸收峰,1 410、1 320 cm^{-1} 为C—S的伸缩振动吸收峰,1 250 cm^{-1} 为C—H面内的弯曲振动吸收峰^[23]。

(2)对于洗脱出的废旧胶粉来说,在3 440、1 640 cm^{-1} 处利用OMNIC软件测定吸收峰校正高度

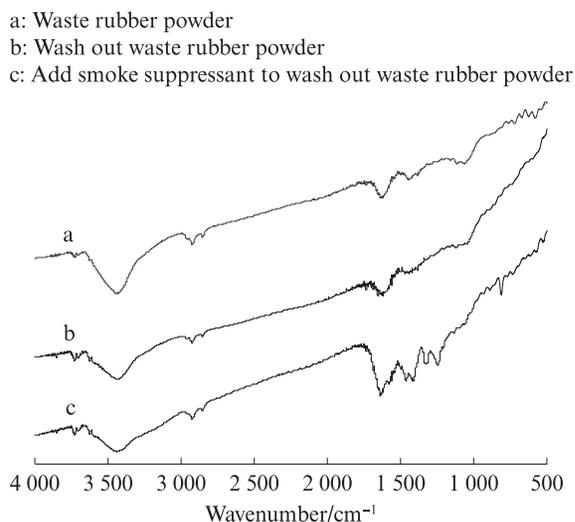


图7 胶粉的FTIR图谱

Fig. 7 FTIR spectra of rubber powder

为2.491及1.521.相较于废旧胶粉在这2处吸收峰的校正高度4.343及1.875,可以看出吸收峰减弱.1410、1470、1320 cm^{-1} 处的吸收峰消失,说明胶粉与沥青发生了作用,C=C键、C-S键和苯环减少或消失,洗脱出的胶粉内部网状结构遭到了破坏,发生了脱硫降解.

(3)加入抑烟剂后的洗脱胶粉在3440、1640 cm^{-1} 处的吸收峰校正高度为2.624及3.907.相较于洗脱出的废旧胶粉在这2处的吸收峰校正高度2.491及1.521,可以看出吸收峰得到了加强.在1450、1390 cm^{-1} 处重新出现了C-S的伸缩振动特征峰,表明在加了抑烟剂后胶粉脱硫降解的情况得到了缓解,延缓了胶粉内部网状结构的破坏,防止了胶粉过度降解产生烟气.

2.4 改性沥青的性质

图8为加入抑烟剂前后改性沥青的热分析(DSC-TGA)曲线.从图8可以看出:MA的分解温度为110 $^{\circ}\text{C}$,SMA的起始分解温度为150 $^{\circ}\text{C}$;在200 $^{\circ}\text{C}$ ~400 $^{\circ}\text{C}$ 之间,加入抑烟剂后改性沥青的失重率变小,主要原因在于抑烟剂的有效成分抑制了沥青中轻组分及芳烃的释放,使改性沥青中的相变更为平缓^[24];在600 $^{\circ}\text{C}$ 下,MA的残余质量为3.81%,SMA的残余质量为10.95%.由此可以推断,加入抑烟剂后改性沥青的热稳定性得到了较大的改善,这是因为抑烟剂的加入使得废旧胶粉改性沥青生成了热稳定性较好的新的网络结构,有效抑制了沥青烟气的释放^[25].

无烟废旧胶粉改性沥青的性能见表3.从表3可以看出,SMA的针入度、软化点以及延度和抗老化性能均满足SBR改性沥青II-C的技术要求.

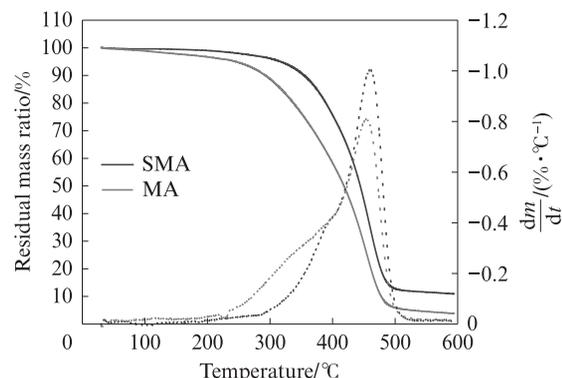


图8 加入抑烟剂前后改性沥青的DSC-TGA曲线

Fig. 8 DSC-TGA curves of modified asphalt before and after adding smoke suppressant

表3 无烟废旧胶粉改性沥青的性能

Table 3 Properties of SMA

Aging status	Index	Test result	SBR (II-C)
Before RTFOT	Penetration(25 $^{\circ}\text{C}$)/(0.1 mm)	55.0	50-60
	Softening point/ $^{\circ}\text{C}$	63.5	55-65
	Ductility(5 $^{\circ}\text{C}$)/cm	43.8	≥ 40
After RTFOT	Mass loss/g	0.8	≤ 1.0
	Penetration ratio/%	60.2	> 55
	Ductility(5 $^{\circ}\text{C}$)/cm	32.0	> 20

3 结论

(1)当自制抑烟剂的掺量为1.0%时,改性沥青的烟气释放量降低了91%.抑烟剂掺量对改性沥青的针入度、软化点及延度影响较小,石墨相氮化碳的层状结构可以将轻质组分吸附,抑制其挥发以及向重组分的转变,改善了沥青的抗老化性能.

(2)加入1.0%的自制抑烟剂后,残余胶粉的质量增加了将近1倍,胶粉的降解程度显著降低,抑制了胶粉受热降解向空气中释放有毒烟气.

(3)加入抑烟剂后,改性沥青的初始分解温度升高并形成了更稳定的网络结构,热稳定性得到提升.无烟废旧胶粉改性沥青的各项性能均满足SBR(II-C)的技术要求.

参考文献:

- [1] 窦国涛.新型环保改性沥青在路面施工中的应用技术[J].山西建筑,2022,48(10):121-123.
DOU Guotao. Application technology of new environment-friendly modified asphalt in pavement construction[J]. Shanxi Architecture, 2022, 48(10):121-123. (in Chinese)
- [2] 张广泰,李悦,陈柳灼,等.废机油活化废旧轿车轮胎胶粉改性沥青的流变性能[J].建筑材料学报,2018,21(2):320-326.

- ZHANG Guangtai, LI Yue, CHEN Liuzhuo, et al. Rheological properties of waste engine oil activated waste car tire crumb modified asphalt[J]. *Journal of Building Materials*, 2018, 21(2): 320-326. (in Chinese)
- [3] 姚晓光,胡水根,张昊.橡胶改性沥青制备工艺优化[J].*淮阴工学院学报*,2018,27(3):42-46.
- YAO Xiaoguang, HU Shuigen, ZHANG Hao. Optimization of the preparation process of rubber modified asphalt[J]. *Journal of Huaiyin Institute of Technology*, 2018,27(3):42-46. (in Chinese)
- [4] 李文勇,邓小峰,李敏.橡胶制品加工业职业危害现状分析[J].*职业与健康*,2008,24(12):1205-1207.
- LI Wenyong, DENG Xiaofeng, LI Min. Analysis on the current situation of occupational hazards in rubber products processing industry[J]. *Occupational and Health*, 2008, 24(12):1205-1207. (in Chinese)
- [5] BOFFETTA P, BURSTYN I, PARTANEN T, et al. Cancer mortality among European asphalt workers: An international epidemiological study. II. Exposure to bitumen fume and other agents[J]. *American Journal of Industrial Medicine*, 2003, 43(1): 28-39.
- [6] DONG Z J, ZHOU T, LUAN H, et al. Composite modification mechanism of blended bio-asphalt combining styrene-butadiene-styrene with crumb rubber: A sustainable and environmental-friendly solution for wastes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 214:593-605.
- [7] KORDOGHLI S, PARASCHIV M, TAZEROUT M, et al. Waste tyres pyrolysis: Managing the environmental hazards of scrap tyres[C]//6th International Renewable Energy Congress. Sousse; IEEE, 2015:1-6.
- [8] MO S C, WANG Y H, XIONG F, et al. Effects of asphalt source and mixing temperature on the generated asphalt fumes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371:342-351.
- [9] GONG J, LIU Y, WANG Q J, et al. Performance evaluation of warm mix asphalt additive modified epoxy asphalt rubbers[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 204:288-295.
- [10] 徐文龙. 介孔石墨相氮化碳的制备和光催化特性研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2019.
- XU Wenlong. Preparation and photocatalytic properties of mesoporous graphite phase carbon nitride[D]. Harbin: Harbin University of Technology, 2019. (in Chinese)
- [11] 崔亚楠,周军,赵琳.热老化下沥青胶浆微观结构及自愈合性能评价[J].*建筑材料学报*,2021,24(6):1271-1279.
- CUI Yanan, ZHOU Jun, ZHAO Lin. Evaluation of microstructure and self-healing performance of asphalt mortar under thermal aging[J]. *Journal of Building Materials*, 2021, 24(6):1271-1279. (in Chinese)
- [12] 曾祥鑫.橡胶沥青老化机理及其再生性能研究[D].南宁:广西大学,2015.
- ZENG Xiangxin. Research on aging mechanism and regeneration performance of rubber asphalt[D]. Nanning: Guangxi University, 2015. (in Chinese)
- [13] 刘莹.沥青烟气主动抑制技术发展现状[J].*石油化工安全环保技术*,2020,36(3):48-52.
- LIU Ying. Development status of active asphalt smoke suppression technology [J]. *Petrochemical Safety and Environmental Protection Technology*, 2020, 36(3):48-52. (in Chinese)
- [14] CAO L P, YANG C, LI A, et al. Flue gas composition of waste rubber modified asphalt (WRMA) and effect of deodorants on hazardous constituents and WRMA[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 403:123814.
- [15] WANG M, LI P, NIAN T F, et al. An overview of studies on the hazards, component analysis and suppression of fumes in asphalt and asphalt mixtures [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 289:123185.
- [16] 才洪美,刘洋,梅顺平.沥青烟产生机理研究[J].*石油沥青*,2015,29(5):49-52.
- CAI Hongmei, LIU Yang, MEI Shunping. Study on the generation mechanism of asphalt smoke[J]. *Petroleum Asphalt*, 2015, 29(5):49-52. (in Chinese)
- [17] 王俐栋.环保型抑烟沥青及混合料性能研究[D].重庆:重庆交通大学,2013.
- WANG Lidong. Study on performance of environment-friendly smoke suppression asphalt and mixture [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2013. (in Chinese)
- [18] 李明,李雪飞,李秀艳,等.具有高催化和吸附活性的片层状石墨相氮化碳的制备与表征[J].*吉林师范大学学报(自然科学版)*,2013,34(4):12-14.
- LI Ming, LI Xuefei, LI Xiuyan, et al. Preparation and characterization of lamellar graphite phase carbon nitride with high catalytic and adsorption activity [J]. *Journal of Jilin Normal University(Natural Science)*, 2013, 34(4):12-14. (in Chinese)
- [19] 丁伟涛,张小英,徐传杰,等.橡胶粉的溶解度对改性沥青性质的影响[J].*石油沥青*,2007,21(5):29-31.
- DING Weitao, ZHANG Xiaoying, XU Chuanjie, et al. The influence of the solubility of rubber powder on the properties of modified asphalt[J]. *Petroleum Asphalt*, 2007, 21(5):29-31. (in Chinese)
- [20] 徐光霁,范剑伟,马涛,等.高掺量废胎胶粉改性沥青性能研究[J].*材料导报*,2022,36(16):5-12.
- XU Guangji, FAN Jianwei, MA Tao, et al. Study on the properties of asphalt modified with high content of waste tire rubber powder[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(16):5-12. (in Chinese)
- [21] 刘丹,董明洁.基于性能指标的废胶粉改性沥青改性机理研究[J].*交通科技*,2015,22(4):105-107.
- LIU Dan, DONG Mingjie. Study on the modification mechanism of waste rubber powder modified asphalt based on performance indicators[J]. *Transportation Science and Technology*, 2015, 22(4):105-107. (in Chinese)
- [22] 蔡斌,王佳,相宏伟,等.超高掺量胶粉改性沥青性能评价及机理研究[J].*公路交通技*,2022,39(9):16-22,109.
- CAI Bin, WANG Jia, XIANG Hongwei, et al. Performance evaluation and mechanism study of ultra-high content crumb rubber modified asphalt [J]. *Highway Traffic Science and Technology*, 2022, 39(9):16-22, 109. (in Chinese)