

改善沥青使用性能添加剂的应用研究

陈保莲, 宁爱民, 程国香
(抚顺石油化工研究院, 抚顺 113001)

摘要 针对交通部2004年修订的《公路沥青路面施工技术规范》JTG F40—2004对沥青性质的要求,开发了两种沥青添加剂FR1和FN1,将二者添加到多种基础沥青中,进行了实验室评价、中型试验和工业化试验,结果表明,这两种添加剂可改善沥青性质,使产品指标符合上述规范中几种主要牌号的A级沥青技术要求。

关键词: 道路沥青 添加剂 针入度指数

1 前言

交通部于2004年对《公路沥青路面施工技术规范》进行了修订(JTG F40—2004,以下简称“新规范”),于2005年1月开始实施。新规范将沥青的规格按所应用的气候区划分,根据不同应用地区的气候条件对沥青质量指标提出了不同的要求,增设了针入度指数(PI 值)、60℃动力粘度、10℃延度等指标,并根据我国目前沥青的使用和生产水平将每个牌号的沥青按主要性质分为A、B、C三个级别。其中,A级性能最好;B级与以往的重交通道路沥青相近;C级则比以往的普通道路沥青要求稍严格^[1]。由于沥青原料本身性质所限,在生产过程中,其25℃针入度、 PI 值、60℃粘度、薄膜烘箱试验后的10℃延度及针入度比等指标之间常彼此掣肘,采取蒸馏、氧化等生产工艺有时很难兼顾,这就给沥青生产企业提出了新的技术难题。为此,抚顺石油化工研究院针对新规范要求以及目前沥青产品存在的具体问题开展了相关研究,开发了两种沥青添加剂FR1和FN1,并研制出符合新规范要求的A级沥青。分别在西安石化和塔河石化公司进行了工业化试验。

2 技术要求

新规范对几种主要牌号的A级道路石油沥青技术指标要求见表1。

3 实验室研究

3.1 添加剂开发

新规范中增设的指标, PI 值是表示沥青对温度的敏感性指标。在一定范围内, PI 值越大,沥青对温度的敏感性越小,沥青性质受温度变化影响的

表1 JTG F40—2004中部分牌号的道路石油沥青
主要技术指标

项 目	110A	90A	70A	50A
针入度(25℃)/0.1 mm	100~120	80~100	60~80	40~60
针入度指数(PI 值)	-1.5~+1.0			
软化点(R&B)/℃	≤43	≤45	≤46	≤49
动力粘度(60℃)/Pa·s	≤120	≤160	≤180	≤200
延度(10℃)/cm	≤40	≤30	≤25	≤15
含蜡量(蒸馏法),%	≥2.2			
闪点/℃	≤230	≤245	≤260	≤260
溶解度,%	≤99.5			
密度(15℃)/g·cm ⁻³	实测记录			
薄膜烘箱试验				
质量变化,%	±0.8			
针入度比,%	≤55	≤57	≤61	≤63
延度(10℃)/cm	≤10	≤8	≤6	≤4

程度越低,即沥青性质在使用温度范围内越稳定。薄膜烘箱试验后的10℃延度表示沥青与石料等拌合后沥青的延伸性,该值越大,延伸性越好,沥青混合料抗低温开裂的能力越好。

通过对多种沥青进行评价发现,某些沥青的 PI 值、60℃粘度、薄膜烘箱试验后的10℃延度以及粘度等指标不合格,这主要缘于沥青本身的组成。如按照饱和分、芳香分、胶质、沥青质这四组分进行分析,只有在一定的比例范围内,这四组分达到匹配的效果时才能表现出良好的性

收稿日期:2006-11-17;修改稿收到日期:2007-01-31。

作者简介:陈保莲(1964—),男,高级工程师,从事石油沥青产品开发研制工作,发表论文十余篇。

参加该项工作的还有:刘树华、李志军、徐前康、高鲜会、张静等。

质。具体而言,某些原油生产的沥青 PI 值偏小主要是因为沥青质含量较少;延度偏小的原因主要是其中沥青质含量过多,而芳香分含量过少。改善的方法,既可以采取物理方法,向其中添加某些组分,使偏少的组分得到补充,调整其四组分比例,使之合理化,性质得到改善;亦可以采取化学方法,加入某些添加剂,与沥青中某些固有组分进行反应,生成所需要的组分,性质得到改善。氧化法就是针对沥青质含量较少的沥青而采取的化学方法之一。

为了改善沥青产品的使用性能,抚顺石油化工研究院开发了两种沥青添加剂 FR1 和 FN1。开发 FR1 的目的是提高沥青延度,它富含芳烃成分,同时还含有一定量的可提高沥青低温延度的成分。加入到沥青中,既可增加沥青中的芳香分含量,使组成比例趋于合理,也可提高沥青的低温延度指标。开发 FN1 的目的旨在提高沥青的 PI 值和粘度,它能够与沥青中的某些组分进行化学反应,使小分子变为大分子,粘度增大,降低沥青的温度敏感性并提高沥青的抗热老化性能。将添加剂 FR1 按一定比例(质量比)添加到 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 针入度为 $65(0.1\text{ mm})$ 的沙中原油直馏沥青中,在恒温(160 ± 10) $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,反应 $60\sim 90\text{ min}$,对沥青性质的影响见图 1。由图 1 可见,随着 FR1 用量的增加,沥青薄膜烘箱试验后的 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 延度明显增大, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 粘度减小。所以,FR1 适用于改善延度较小而粘度较大的基础沥青。

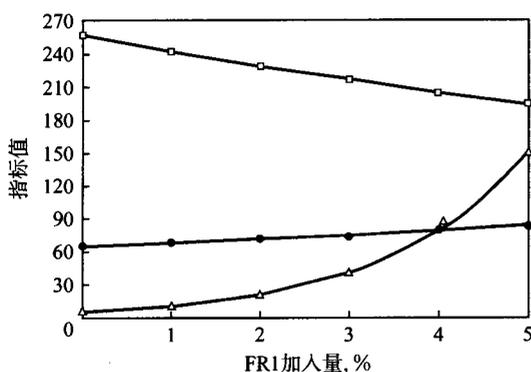


图 1 FR1 加入量对沥青性质的影响

●— $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 针入度, 1/10 mm; □— $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 粘度, Pa·s;
△—薄膜烘箱试验后 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 延度, cm

将添加剂 FN1 按一定比例(质量比)添加到 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 针入度为 $115(0.1\text{ mm})$ 的阿曼原油丙烷脱油沥青之中,在恒温(160 ± 10) $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,反应 $60\sim 90\text{ min}$,对沥青性质的影响见图 2 和图 3。由图 2

和图 3 可见,随着 FN1 用量的增加,沥青 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 粘度和 PI 值增大,针入度减小,薄膜烘箱试验后的 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 延度降低。所以, FN1 适用于改善粘度和 PI 较小而延度较大的基础沥青。

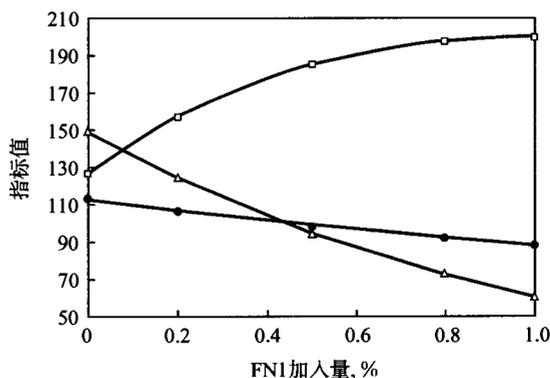


图 2 FN1 加入量对沥青性质的影响

●— $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 针入度, 1/10 mm; □— $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 粘度, Pa·s;
△—薄膜烘箱试验后 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 延度, cm

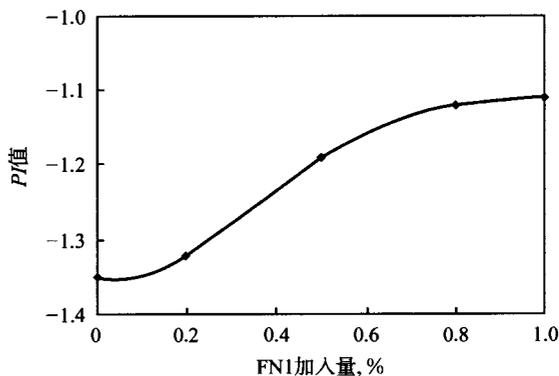


图 3 FN1 加入量对沥青 PI 值的影响

3.2 小型试验

针对不同原料生产的基础沥青所存在的具体问题,有针对性地添加 FR1 和/或 FN1,进行小型试验。试验条件:将添加剂(FR1 或/和 FN1)按一定质量比添加到基础沥青中,在恒温(160 ± 10) $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,反应 $60\sim 90\text{ min}$ 。部分试验结果列于表 2。由表 2 可见,加入不同的添加剂,可使沥青的 PI 值、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 粘度、薄膜烘箱试验后的 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 延度有较为明显地改善,小试样品符合新规范 A 级沥青技术要求。将二者复配使用,则对沥青的改善效果更好。

由表 2 可见,阿曼原油丙烷脱油沥青($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 针入度为 $86(0.1\text{ mm})$)的优点是延度较大,缺点是 PI 值偏小。添加 3.0% 的 FR1 后可使 PI 值由 -1.59 增大到 -1.31 ,同时延度增大,尽管会使粘度有所降低,但和表 1 相应牌号的产品对粘度的要

表 2 部分基础沥青性质和小型试验结果

项 目	阿曼原油			沙中原油			
	基础沥青	样品 1	样品 2	基础沥青	样品 1	样品 2	
添加剂加入量, %							
FR1		3.0	1.0		5.0	3.0	
FN1			0.3			0.3	
沥青性质							
针入度(25℃)/0.1 mm	86	108	83	65	85	66	
PI 值	-1.59	-1.31	-1.25	-1.62	-1.29	-1.15	
软化点/℃	47.0	45.1	46.6	49.0	48.3	49.6	
粘度(60℃)/Pa·s	188	138	212	259	197	286	
延度(10℃)/cm	>150	>150	>150	138	>150	>150	
薄膜烘箱试验							
质量变化, %	0.02	-0.01	0.01	0.01	-0.01	-0.01	
针入度比, %	71.0	81.4	87.1	69.4	66.8	79.2	
延度(10℃)/cm	36	>150	90	7	>150	27	
符合牌号		110A	90A		90A	70A	
项 目	科威特原油		塔河原油		绥中 36-1 原油		
	基础沥青	样品	基础沥青	样品	基础沥青	样品 1	样品 2
添加剂加入量, %							
FR1		2.0		5.0			2.0
FN1						0.3	0.3
沥青性质							
针入度(25℃)/0.1 mm	65	77	50	60	97	75	87
PI 值	-1.57	-0.99	1.06	0.57	-1.58	-1.30	-0.87
软化点/℃	48.8	47.1	59.5	53.3	44.7	48.0	46.7
粘度(60℃)/Pa·s	274	205	510	395	139	227	203
延度(10℃)/cm	24	>150	11	>150	>150	101	>150
薄膜烘箱试验							
质量变化, %	-0.01	-0.02	0.03	0.30	-0.54	-0.67	-0.51
针入度比, %	76.1	68.8	73.3	65.0	61.8	66.4	70.4
延度(10℃)/cm	7	21	4	>150	20	10	>150
符合牌号		70A		50A		70A	90A

求相比仍有一定的富余量,产品符合 110 号 A 级沥青要求;如果同时添加 1.0% 的 FR1 和 0.3% 的 FN1,则使 PI 值进一步改善,由 -1.59 增大到 -1.25,粘度和针入度比也有所增大,可提高混合料的粘结力和抗热老化性能,产品符合 90 号 A 级沥青要求。

沙中原油直馏沥青(25℃针入度为 65(0.1 mm))的优点是粘度较大,缺点是 PI 值和薄膜烘箱试验后的延度偏小。添加 5.0% 的 FR1 后,PI 值由 -1.62 增大到 -1.29,薄膜烘箱试验后的 10℃延度由 7 cm 增大到大于 150 cm,尽管会使粘度和针入度比有所降低,但与相应牌号的技术要求相比仍有一定的富余量,产品符合 90 号 A 级沥青技术要求;如果同时添加 3.0% 的 FR1 和 0.3% 的 FN1,

则可使 PI 值进一步增大,粘度和针入度比也得到提高,尽管薄膜烘箱试验后的延度不如单独添加 5.0% 的 FR1 时的延度好,但相对于基础沥青而言,却得到了提高,而且与技术要求相比有很大的富余量,产品符合 70 号 A 级沥青要求。

科威特原油直馏沥青(25℃针入度为 65(0.1 mm))的优点是粘度较大,缺点是 PI 值、10℃延度及薄膜烘箱试验后的 10℃延度均偏小。在其中添加 2.0% 的 FR1 后可使上述缺点得到改善,尽管粘度和针入度比有所降低,但与技术要求相比有很大的富余量,产品符合 70 号 A 级沥青要求。

塔河原油直馏沥青(25℃针入度为 50(0.1 mm))的优点是粘度和 PI 值很大,但薄膜烘箱试验前后的 10℃延度均很小,低温延伸性能很差。针对这一

特点,向其中添加5.0%的FR1后可使延度得到明显改善,薄膜烘箱试验后的10℃延度由4cm增大到大于150cm,产品符合50号A级沥青要求。

绥中原油直馏沥青的优点是延度较大,缺点是PI值、软化点、粘度及针入度比均偏小。添加0.3%的FN1反应后,可使上述缺点得到改善,PI值由-1.58增大到-1.30、软化点由44.7℃增大到48.0℃、粘度由139 Pa·s增大到227 Pa·s、针入度比由61.8%增大到66.4%,尽管会使延度有所降低,但相对于表1技术要求而言仍有一定的富余量,产品符合70号A级沥青要求;如果添加0.3%的FN1和2.0%的FR1,则不仅使薄膜烘箱试验后的10℃延度得到改善,而且PI值和针入度比得到进一步提高,产品符合90号A级沥青要求。

由上述试验结果可见,FR1有利于提高沥青的PI值和延度,但会使粘度有所降低;FN1有利于提高沥青的PI值、软化点、粘度和针入度比,但会使延度减小。可针对不同的基础沥青所存在的具体问题选择不同的添加剂,如将二者复配使用,可起到优势互补的效果。

3.3 中型试验

以塔河原油渣油为基础沥青,针对其10℃延度小这一缺点,通过调入添加剂FR1进行了中型试验。目的是以不同馏分的减压渣油作为基础沥青,通过在其中添加少量的FR1,制备不同牌号的A级沥青产品。分别在大于400℃和大于450℃的减压渣油馏分中添加5.0%的FR1,在恒温(160±10)℃的条件下反应60~90min,分别得到110号和70号A级沥青产品,结果见表3。由表3可见,调

表3 中型试验结果

项 目	中试样品1	中试样品2
针入度(25℃)/0.1mm	107	65
PI值	-0.28	0.19
软化点/℃	47.7	52.1
粘度(60℃)/Pa·s	179	502
延度(10℃)/cm	>150	>150
蜡含量(蒸馏法),%	1.5	
闪点/℃	263	266
溶解度,%	99.9	99.8
密度(15℃)/g·cm ⁻³	1.023	1.027
薄膜烘箱试验		
质量变化,%	0.67	0.64
针入度比,%	58.9	62.0
延度(10℃)/cm	>150	>150
符合牌号	110A	70A

入添加剂FR1后,样品的10℃延度显著提高,由原来的4cm提高到150cm以上,符合新规范110号和70号A级沥青的技术要求。

3.4 沥青混合料性能评价

按照上述试验方法,以针入度为62(0.1mm)的塔河原油的渣油作为基础沥青,添加5.0%的FR1制备了“中试样品3”,并进行了混合料性能评价试验,沥青性质及混合料性能评价结果见表4。由表4可见,通过添加FR1制备的中试样品,不仅可明显改善沥青的延度等性能,使其符合技术要求,而且还能够明显改善混合料的抗高温车辙及抗低温开裂等性能,抗水损害性能与基础沥青基本相当。

表4 混合料性能评价结果

项 目	基础沥青	中试样品3
沥青性质	未加FR1	添加FR1
针入度(25℃)/0.1mm	62	72
PI值	0.21	1.06
软化点/℃	52.5	51.1
粘度(60℃)/Pa·s	472	425
延度(10℃)/cm	8	>150
闪点/℃	268	278
薄膜烘箱试验		
质量变化,%	0.11	0.56
针入度比,%	71	67
延度(10℃)/cm	5	>150
混合料试验结果		
车辙试验		
动稳定度/次·mm ⁻¹	1952	2334
弯曲梁试验		
破坏时弯曲劲度模量/MPa	3103	3784
浸水马歇尔试验		
残留稳定度,%	95	99
流值/mm	5.2	5.6
冻融劈裂试验		
强度比,%	91	97

4 工业试验

根据上述实验室研究结果,针对塔河原油直馏沥青的不足,向其中添加能够提高其延度的添加剂FR1,于2005年7月和10月,分别在西安石化和塔河石化公司新建的沥青生产装置上进行了工业化试验。首先在工业装置上生产出FR1,然后再与减压渣油进行调合,生产出合格的沥青产品。为了生产90号A级沥青,控制减压渣油的针入度为85(0.1mm)左右,调入FR1后针入度会有所增大,结果见表5。由表5可见,工业产品满足新规范90号A级沥青的要求。

表 5 工业化试验产品分析结果

项 目	西安石化公司	塔河石化公司
针入度(25℃)/0.1 mm	96	94
PI 值	0.15	0.60
软化点/℃	49.3	48.1
粘度(60℃)/Pa·s	274	220
延度(10℃)/cm	>150	>150
蜡含量(蒸馏法),%	1.60	1.61
闪点/℃	260	258
溶解度, %	99.8	99.9
密度(15℃)/g·cm ⁻³	1.027	1.022
薄膜烘箱试验		
质量变化, %	-0.55	-0.50
针入度比, %	59.4	63.8
延度(10℃)/cm	>150	>150

5 结 论

(1) 针对基础沥青存在的具体问题,通过添加抚顺石油化工研究院开发的添加剂 FR1 和/或 FN1,可使其性质得以改善,能够制备出符合交通部新规范要求中几种主要牌号的 A 级沥青。

(2) 针对塔河原油直馏沥青所存在的具体问题,通过调入添加剂 FR1 生产的工业沥青产品,达到了交通部新规范 90 号 A 级沥青的技术要求。

参 考 文 献

- 1 沈金安,李福普.关于修订我国“道路沥青技术要求”的建议.石油沥青,2002,16(1):52~60

APPLICATION RESEARCH OF ADDITIVES FOR IMPROVING ROAD ASPHALT PROPERTY

Chen Baolian, Ning Aimin, Cheng Guoxiang

(Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemical, Fushun 113001)

Abstract Revised specifications for paving asphalt were announced by the Ministry of Communications of China as JTG F40-2004 in 2004. Two asphalt additives, FR1 and FN1, were developed to improve the asphalt properties for meeting the requirements of JTG F40-2004. Test results of laboratory, pilot plant and commercial unit showed that adding proper amount of FR1 and/or FN1 into various base asphalts could improve the asphalt performance, such as penetration index, ductility and viscosity; as a result, the product qualities met the revised requirements of several grade A products.

Key Words: road asphalt; additive; penetration index

国内简讯

上海石化乙二醇扩能至 610 kt/a

中国石化上海石化股份有限公司投资约 12 亿元人民币建造的乙二醇二号装置已打通全流程,生产出合格产品,从而使上海石化乙二醇总产能达到 610 kt/a,位居国内首位。

新投产的乙二醇装置生产能力为 380 kt/a,其主装置包

括乙烯氧化反应和环氧乙烷吸收等多个单元,可根据市场情况灵活调节乙二醇和环氧乙烷产品的产量。该项目引进了美国 SD 公司先进技术,而其中大部分设备则实现国产化,装置的单耗、能耗和产品质量等指标均处于国际领先水平。

乙二醇主要用于生产聚酯和汽车防冻剂,随着我国国民经济的迅猛发展,市场需求日益增长。尽管国内乙二醇生产装置开工率不断提高,但由于下游产品增长速度高于乙二醇产量的增速,所以我国乙二醇进口量呈增长趋势。2006 年我国乙二醇产量为 1.35 Mt,而进口量则达 4.05 Mt。

[中国石化有机原料科技情报中心站供稿]