

沥青挥发性有机物复合型抑制剂研究进展

李轶然, 陈朋

山东省交通科学研究院, 山东 济南

Email: 35910558@qq.com

收稿日期: 2020年12月10日; 录用日期: 2021年1月26日; 发布日期: 2021年3月10日

摘要

抑制剂改性方法可以直接有效地解决沥青释放挥发性有机物(VOCs)的问题。单一种类添加剂的加入会不可避免地影响沥青高低温性能, 尤其吸附剂类和阻燃剂类添加剂会导致沥青的低温延伸性能劣化, 且单一种类添加剂难以达到理想的抑烟效果。因此, 往往将不同种类添加剂复配使用, 期望在抑烟的同时不影响沥青的使用性能。本文综述了沥青VOCs的危害, 介绍了沥青VOCs复合抑制剂的研究进展, 并对沥青VOCs复合抑制剂研究的前景进行了展望。

关键词

沥青混合料, 挥发性有机物, 抑制剂, 综述

Research Progress of Compound Inhibitors of Volatile Organic Compounds in Asphalt

Yiran Li, Peng Chen

Shandong Transportation Institute, Jinan Shandong

Email: 35910558@qq.com

Received: Dec. 10th, 2020; accepted: Jan. 26th, 2021; published: Mar. 10th, 2021

Abstract

The method of inhibitor modification can solve the problem of volatile organic compounds (VOCs) released from asphalt directly and effectively. The addition of a single kind of additives will inevitably affect the high and low-temperature performance of asphalt, especially the adsorbent and flame retardant additives will lead to the deterioration of asphalt low-temperature elongation performance, and it is difficult to achieve the ideal smoke suppression effect. Therefore, different

kinds of additives are often used together to suppress smoke without affecting the performance of asphalt. This paper summarizes the harm of asphalt VOCs, introduces the research progress of asphalt VOCs composite inhibitors, and prospects the research prospects of asphalt VOCs composite inhibitors.

Keywords

Asphalt, VOCs, Compound Inhibitors, Review

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 沥青中的挥发性有机物

高温条件下, 沥青在拌合和摊铺的过程中会大量挥发有机化合物, 以气体和气溶胶、颗粒物的形式在空气中凝结[1]。同时, 常温、常压条件下, 沥青正常使用过程中也会释放出沥青烟气。沥青烟是沥青及其制品在生产、加工和使用过程中所形成的含有固、液态烃类颗粒物和少量气态烃类物质的混合烟雾[2]。沥青烟所含物质多为非极性高分子环碳烃类油质有机物, 颗粒较小, 粒径在 0.1 到 1 μm 之间, 高温下为液滴悬浮状态; 通常无定形, 易与低温物质相粘附, 高温状态下易与石油焦炭粉颗粒表面粘附并被其内部吸收; 易溶于苯、环己烷、三氯甲烷等有机溶剂。烟气成分复杂, 大量研究分析表明, 沥青挥发性有机物的一百余种成分中包含呋唑、吡啶、萘、菲、葱、酚等物质, 其中苯并芘类、葱蒽类、吡啶类、吡啶类、酚类等物质对人体健康有严重危害[3] [4]。由于烟气成分粒径较小, 悬浮在空气中通过人体呼吸进入呼吸系统和血液循环系统, 并刺激人体视觉和嗅觉器官, 对从业者的身体健康造成极大威胁[5]。沥青烟气的释放不仅对大气环境和人体产生危害, 而且会导致沥青性能发生变化, 其烟气的释放与性能劣化存在一定关联。沥青烟气释放后, 沥青的软化点增大, 沥青的粘度指数增大[6]。通过将沥青烟气释放前后试样进行流变性能测试, 结果表明沥青烟气释放后的沥青复数模量明显的增大, 相位角减小, 其变化量与沥青烟气释放外界条件以及沥青的种类相关[7]。沥青性能的劣化将会降低沥青材料结构的耐久性、缩减其服役寿命, 增加资源与能源的消耗, 对环境影响极大[8]。因此, 开发出抑制技术能从根本上减小沥青烟量的排放, 对如何降低沥青筑路过程中沥青烟气对施工人员和环境的影响, 使沥青路面施工安全、环保、健康。

低沸点挥发性成分的沥青在空气中的凝结物, 除了包括挥发性有机物气体之外, 还包括一些气溶胶以及颗粒物。主要具有以下特点: 粒径 0.1~1 μm , 在高温下呈液滴悬浮状态, 是非极性高分子环碳烃类油质有机物, 强粘性, 与低温物易粘附上, 呈无定形状态, 有机易溶性易溶于环己烷、苯、三氯甲烷等有机溶剂, 危害性。沥青在高温条件下产生的气溶胶的沸点远远超过大气挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)定义的范围, 所以一般将沥青 VOCs 的定义为在高温条件下能从沥青表面挥发的气溶胶和气体物质。

2. 沥青 VOCs 的危害

正是鉴于沥青 VOCs 所具有的危害性, 世界各国环保人士和医疗卫生工作者都对暴露在沥青烟气环境中的工人健康给予高度关注。长时间在浓度较大的沥青 VOCs 环境中工作的人员, 因受到沥青 VOCs 中有害成分的长时间刺激, 罹患皮肤病或呼吸道疾病的可能性大大增加[9]。一般情况下, 暴露在沥青烟

浓度达到 0.75 mg/L 的环境下达到 10~15 分钟, 人体呼吸道和皮肤黏膜就会感受到剧烈的刺激, 即使将浓度降低到 0.005~0.01 mg/L, 也只是将耐受时间延长到几个小时。石油沥青产生的烟气不仅影响小鼠的正常生长发育, 而且长时间、高浓度的接触还将损害小鼠肝功能和肾脏组织[10]。沥青 VOCs 可以同时对人体肺部造成物理和化学两种伤害: 气管堵塞和引起肺部通气能力下降, 严重者有致癌风险[11] [12]。

沥青 VOCs 中的硫化物、氮氧化物, 在大气中与水汽相结合, 形成酸雨, 改变土壤结构, 造成土壤酸化, 导致土壤中营养元素严重不足, 影响农作物的生长。酸雨不仅对农业生产造成危害, 还会腐蚀建筑材料, 影响建筑物使用寿命和城市市容[13]。同时, 对人体呼吸道、免疫系统也会造成严重损害。

3. 沥青 VOCs 控制剂研究

现在沥青烟气的治理技术主要适用于特定场合的沥青烟后期处理, 对沥青生产和储运阶段比较合适, 但是对于铺路、压实等开放环境下释放的沥青烟气并不适用, 并且现有治理技术无法在产品源头处防止烟气的释放, 不能将污染消灭在源头。因此, 寻找一种能在源头处抑制沥青烟气产生的方法显得尤为重要, 很多研究者针对这一问题进行了大量研究, 试图通过沥青改性、改进铺路工艺等手段抑制烟气的生成[14] [15] [16]。

沥青各组分本身内部组成复杂, 各成分性质也有一定差异。这一性质造成了微观上沥青的不均匀, 结构类似、性质相近的组分会重新聚集, 而结构、性质差异较大的组分溶胶于其中[17] [18]。因此, 沥青内部存在胶体平衡、扩散平衡、溶解平衡等。当遭遇温度变化、外加剂参与等外界因素影响时, 原有的平衡将会被打破, 原有状态也随之发生改变。沥青改性剂改变了沥青的内部结构, 比如沥青内部各部分的交联作用、小分子的位置以及官能团的分布情况等, 从而导致沥青性能的变化。改性剂对沥青主要起溶胀和吸收的作用。溶胀作用指高分子聚合物改性剂。聚合物在沥青内形成网状结构, 吸收沥青某些组分进入, 导致改性沥青中的各组分配合比例与原有沥青相比有了较大变化。若改性剂比例适当, 会使沥青的各项物理指标得到大大优化, 从而对沥青产生了良好的改性效果。即使原有沥青各部分配合比例不适当、各项指标交叉, 改性剂也能对其进行改变, 对沥青性能进行优化。然而, 改性剂和沥青具有双向选择作用: 沥青在一种改性剂的作用下各项指标能够得到改善, 但改换另一种改性剂可能效果不明显甚至出现相反的结果, 这是沥青对改性剂的选择性; 而同一改性剂加入到不同沥青中, 也可能出现完全相反的转化结果, 这是改性剂对沥青的选择性[19]。因此, 在改性剂的选择上要针对不同沥青的性质来进行。通过向沥青中添加抑烟剂等添加剂对基质沥青进行改性, 达到抑制沥青烟气的目的, 这种改性沥青通常被称作净味沥青。但是, 目前对于净味沥青的研究较少, 国内还没有开发出真正环保型的净味沥青。国际上壳牌公司开发的净味沥青最为出名, 壳牌自行开发的 Bitufresh 沥青净味剂可以与沥青烟气中的小分子物质, 特别是硫化物进行反应, 生成大分子不挥发性物质, 进而抑制了沥青气味。

常用的净味沥青添加剂主要有聚合物改性剂类、吸附剂类、阻燃剂类等。聚合物改性剂类包括 SBS 改性剂、聚氯乙烯等, 将小分子物质固定, 从而达到抑烟的目的。吸附剂通过物理作用将小分子物质吸附在孔结构中防止其挥发; 化学吸附剂主要是一些活性较强的小分子有机物, 能与沥青中小分子发生反应将其除去, 但这种吸附剂往往具有较强的选择性, 不如物理吸附剂实用性强。阻燃剂类改性剂包括中断热交换阻燃类和凝聚相阻燃类[20]。

如图 1, 聚合物改性剂则是通过聚合物在沥青中形成某种稳定结构, 以减少沥青中 VOCs 的释放[21]。聚合物改性主要是通过形成网状结构从而可以阻止沥青烟的挥发, 具有代表性的是 SBS 改性剂。SBS 之所以能够减少沥青烟气的释放, 主要是因为 SBS 对沥青组分具有溶胀、束缚、吸附以及交联作用, 这样就可以固定沥青中的轻组分从而阻止轻组分的挥发, 达到减少沥青烟气的效果。聚合物中还有一类应用比较广泛的改性剂是塑料, 最具有代表性的是聚氯乙烯, 主要是控制聚氯乙烯的热解产物不参与成

环聚合, 不产生一些像乙炔这样的中间产物, 从而减少挥发量, 降低沥青烟气的挥发。

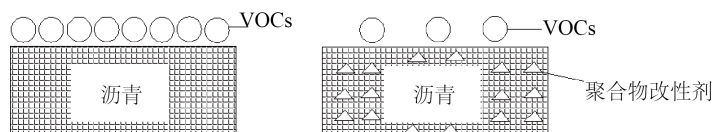


Figure 1. Schematic diagram of polymer modifier inhibitor
图 1. 聚合物改性剂抑制剂原理简图

吸附剂利用某些多孔物质对小分子物质的吸附能力降低 VOCs 的排放。活性炭是应用最广泛的吸附剂。吸附剂的多孔结构提供了巨大的表面积, 这些材料颗粒小吸附剂的孔壁上有很大的分子键作用应力, 容易将沥青烟气吸附到吸附剂的孔径中, 从而达到减少烟气的作用。化学吸附主要是利用吸附剂和沥青烟气发生化学反应而去除烟气[22]。

4. 沥青 VOCs 复合抑制剂研究

有研究表明, 将 2.0% 的 SBS、0.4% 的氢氧化镁、0.2% 的除味剂复配使用时, 能将沥青烟的排放量从 0.60 g/kg 降到 0.31 g/kg, 臭味等级由 4 级降到 0 级。而将 SBS 与纳米 CaCO_3 复配使用, 当达到最佳复配比例时, 烟气减少效率能达到 30% 左右[23]。大部分添加剂的加入不仅会影响沥青使用性能, 还难以与沥青相容, 极易出现相分离, 不利于长期储存[24]。为了提高 SBS 与沥青的相容性, 往往需要加入稳定剂, 而稳定剂的加入引入了硫元素, 加热时又会生成 SO_2 、 H_2S 等有毒有害成分。用抑制剂对沥青进行改性虽然可以一定程度上减少烟气释放量, 但是加入的大部分添加剂都会影响沥青的使用性能[25], 尤其会使得低温延展性降低, 以牺牲沥青质量来降低烟气排放不值得推广。

崔培强[26]研发了三种单体抑制剂和两种复合抑制剂。选用三种不同类型的单体抑制剂, 包括 SBS、活性炭和 LDHs, 分析证实了 SBS 和活性炭作为抑制剂对沥青 VOCs 的抑制作用明显, 但是对沥青官能团种类影响不大。在确定了单体抑制剂最佳掺量的基础上, 研发了两种复合抑制剂, 复合抑制剂 1 (4% SBS + 4% 活性炭) 和复合抑制剂 2 (5% SBS + 4% 活性炭), 通过实验证实了复合抑制剂无论是在沥青高温融化、储运过程, 还是在沥青混合料拌合、摊铺过程中, 对沥青 VOCs 的抑制效果更佳。沥青中掺入复合抑制剂后, 通过 PM 微颗粒物测试仪的检测, 改性沥青混合料微颗粒物的释放量也有大幅度降低。通过开发的收集沥青混合料 VOCs 的两种装置, 一种是收集沥青混合料在拌合状态下 VOCs 的挥发装置, 另一种是收集沥青混合料从高温到冷却状态下挥发的沥青 VOCs 装置, 结合称量法和紫外分光计, 研究复合抑制剂对沥青混合料拌合过程和高温到冷却过程中沥青 VOCs 释放的抑制情况。几种复合抑制剂对沥青 VOCs 中各种气体均有抑制作用, 抑制效果由弱到强的顺序依次为复合抑制剂 1 (4% SBS + 3% C) < 复合抑制剂 2 (5% SBS + 3% C) < 复合抑制剂 3 (4% SBS + 4% C) < 复合抑制剂 4 (5% SBS + 4% C) < 复合抑制剂 5 (4% SBS + 5% C) < 复合抑制剂 6 (5% SBS + 5% C), 且 4% SBS + 4% C、4% SBS + 5% C 和 5% SBS + 4% C 这三种复合抑制剂对 VOCs 气体的抑制作用十分接近, 结合工程实际, 复合抑制剂 3 (4% SBS + 4% C) 和复合抑制剂 4 (5% SBS + 4% C) 这两种复合抑制剂的抑制效率最佳。多环芳烃气体和其他烷烃类、卤代烃类气体的挥发速度并不是随着温度的上升呈上升趋势或是稳定趋势, 挥发速率曲线随着温度的变化出现了波动[27]。4% SBS + 4% C 和 5% SBS + 4% C 两种抑制剂的抑制效果处于中间位置, 并且出现了多次交叉, 4% SBS + 5% C 和 5% SBS + 5% C 两种抑制剂的抑制效果是最佳的, 可是相对于 4% SBS + 4% C 和 5% SBS + 4% C 两种抑制剂, 其针对多环芳烃的抑制作用并没有提高很多。PJ90-4% SBS + 4% C 沥青和 PJ90-5% SBS + 4% C 沥青的残留稳定性和融循环强度比提高。复合抑制剂对沥青路面施工过程 VOCs 抑制效果显著。在沥青混合料拌合和保温过程中, 复合抑制剂对沥青混合料 VOCs 的抑制作用明显[28],

并对由此拌生的粉尘有一定的抑制作用, 对于 PM_{2.5} 和 PM₅ 两个评价指标, 无论在拌合过程还是保温过程中, 均大幅度超过国际和国家标准。复合抑制剂一定程度上减少了 PM_{2.5} 和 PM₅ 两种微颗粒的排放, 在保温过程中尤为明显。

张红华[29]的研究表明, 活性炭的加入对沥青性能的影响比较大, 尤其是延度的影响, 为了综合考虑改性沥青的基本性能和抑制效果, 后期的研究可以考虑将活性炭和 SBS 作为复合改性剂研究以确定最佳掺量。通过质谱分析, 由于不同的裂解重排导致分子量相对较小的离子强度明显得大于分子量较大的离子, 通过抑制剂对沥青挥发物中的小分子量的变化、多环芳烃的变化以及其他有机化和物的变化可以看出, 这三种抑制剂对沥青烟的绝大多数气体均可起到抑制作用, 不同的质量比例对不同的有机化合物的抑制效果并不完全相同, 有的抑制剂对很少数的挥发化合物不但没有抑制效果反而具有一定的促进作用, 这说明抑制剂对沥青的挥发有机化合物具有一定的选择性。同时归纳得出, 对于 PJ90, LDHs 的最佳比例在 3 wt% 和 4 wt% 之间, 而相对于活性炭, 最佳比例是 5 wt%。

5. 结论

抑制效果更好、适用面更广泛的复合抑制剂的开发是抑制剂研究方向。应进一步研究复合抑制剂对沥青性能的影响。通过沥青 VOCs 抑制效果的研究, 选出掺配比例最佳的复合抑制剂, 引入高科技手段如 TG-MS 联用技术进行精准评价。亦应研究复合抑制剂对沥青基本性能、流变性能、组成成分等方面的影响规律。评价复合抑制剂对沥青混合料成型过程 VOCs 的抑制效果也是研究方向之一。

基金项目支持

S201 威东线田和至温泉段改建工程“绿色公路”课题研究项目; 山东省重点研发计划项目(2018GGX105001)。

参考文献

- [1] 韩丽, 陈军辉, 王成辉, 王波, 徐晨曦, 王继钦. 沥青铺路挥发性有机物排放特征研究[J]. 四川环境, 2020(4): 32-42. <http://dx.chinadoin.cn/10.14034/j.cnki.schj.2020.04.005>
- [2] 范成正. 沥青烟气组成及其抑制研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国石油大学, 2015.
- [3] Farshidi, F., Jones, D., Kumar, A., Green, P.G. and Harvey, J.T. (2011) Direct Measurements of Volatile and Semivolatile Organic Compounds from Hot- and Warm-Mix Asphalt. *Transportation Research Record Journal of the Transportation Research Board*, **2207**, 1-10. <https://doi.org/10.3141/2207-01>
- [4] 高晓莉, 齐凤生, 王丽敏, 李豫红. 葱与 5 种酚类化合物对泥鳅的联合毒性研究[J]. 水生生态学杂志, 2004, 24(2): 65-66.
- [5] 汤伟. 雾霾对身心健康造成多大伤害?[J]. 中外书摘: 经典版, 2014(9): 104-105.
- [6] 骆建平. 温拌阻燃沥青混合料性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 长沙理工大学, 2014.
- [7] 黄刚, 张霞, 黄涛. 高温条件沥青烟释放危害性与测定装置综述[J]. 西部交通科技, 2015(1): 92-98+103. <http://dx.chinadoin.cn/10.13282/j.cnki.wccst.2015.01.020>
- [8] 陈玲, 莫笑萍, 白璐, 等. 橡胶沥青的环境影响及技术经济可行性分析[J]. 中国人口资源与环境, 2010, 20(S1): 391-394.
- [9] 杨新兴, 李世莲, 尉鹏, 等. 环境中的 VOCs 及其危害[J]. 前沿科学, 2013 (4): 21-35.
- [10] 王惠萍, 郭湘云. 石油沥青烟对小鼠肝肾组织损伤的超微结构观察[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2007, 25(7): 415-415. <http://dx.chinadoin.cn/10.3760/cma.j.issn.1001-9391.2007.07.011>
- [11] Mangler, M., Freitag, C., Lanowska, M., Staack, O., Schneider, A. and Speiser, D. (2012) Volatile Organic Compounds (VOCs) in Exhaled Breath of Patients with Breast Cancer in a Clinical Setting. *Ginekologia Polska*, **83**, 730-736.
- [12] 陈情, 王雪, 孙美秀, 高永银. 肺癌患者肺功能与呼气中挥发性有机物的相关性研究[J]. 癌症, 2020, 39(2):

87-94.

- [13] Zou, B., Ran, D., Zhang, Q., Li, C.C., Lu, L.G. and Fu, J.C. (2019) Applied Research in Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Asphalt Pavement. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, **300**, Article ID: 032104. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/300/3/032104>
- [14] 刘静. 高温条件下沥青烟尘评价系统与抑制技术研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆交通大学, 2012. <http://dx.chinadoi.cn/10.7666/d.y2104398>
- [15] 索朗. 沥青烟气的危害及处治方法研究[J]. 江西建材, 2014(1): 173. <http://dx.chinadoi.cn/10.3969/j.issn.1006-2890.2014.01.147>
- [16] Zhang, H.H., Wu, S.P., Pang, L., *et al.* (2013) Grey System Theoretical Analysis on the Influence of Volatile Organic Compounds Emission from Asphalt on its Performance. *Advanced Materials Research*, **753-755**, 481-485. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.753-755.481>
- [17] 龚湘兵. 基于局部等效材料参数的沥青混合料微观力学行为研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [18] 李党刚. 沥青基体及制备工艺对高温铺装环氧沥青性能的影响机制[D]: [硕士学位论文]. 西安: 长安大学, 2017.
- [19] 陈聪. 不同 SBS 改性剂掺量下的沥青改性效果研究[J]. 山东交通科技, 2013(1): 25-27. <http://dx.chinadoi.cn/10.3969/j.issn.1673-8942.2013.01.006>
- [20] 谭忆秋, 蓝碧武, 纪伦, 尚云飞. 隧道路面沥青常用阻燃剂改性技术研究方法[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版), 2009, 28(4): 711-714+719.
- [21] 李国强, 黄卫. 聚合物改性沥青细观力学分析[J]. 河北工业大学学报, 1997, 26(4): 74-80.
- [22] 钟隆春. 沥青基活性炭吸附剂的开发与机理研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 华北电力大学, 2018.
- [23] 刘成, 李志军, 宁爱民, 程国香. 沥青烟气治理技术分析展望[J]. 石油沥青, 2020, 34(1): 45-49.
- [24] 陈华鑫, 贺孟霜, 纪鑫和, 黄余阳. 沥青性能与沥青组分的灰色关联分析[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2014, 34(3): 1-6.
- [25] 刘洪波, 张红波, 谢学华, 陈刚. 添加剂对煤沥青的改性作用及沥青焦性能的影响[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 36-39+56.
- [26] 崔培强. 沥青 VOC 分析技术及抑制方法研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
- [27] 余嫚. 沥青挥发性有机化合物(VOC)的释放及其对沥青性能的影响[D]: [硕士学位论文]. 武汉理工大学, 2012.
- [28] 龙永双. 沥青 VOCs 释放规律及其新型抑制剂的设计研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- [29] 张红华. 抑烟沥青的性能及抑烟效果评价研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.