

沥青挥发性有机物(VOCs)抑制剂研究

王彩君¹, 冉德钦², 张华杰¹, 李轶然², 任广军¹, 刘方韬²

¹威海市公路事业发展中心, 山东 威海

²山东省交通科学研究院, 山东 济南

Email: 1352495229@qq.com

收稿日期: 2020年11月30日; 录用日期: 2021年1月6日; 发布日期: 2021年1月18日

摘要

如何从沥青源头抑制挥发性有机物(VOCs)的释放是沥青VOCs抑制研究的核心问题,抑制剂改性方法是最为直接有效的方法。本文综述了沥青VOCs的危害,介绍了沥青VOCs控制方法,详细分析了沥青VOCs抑制剂研究并给出实例,并对沥青VOCs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

Study on Volatile Organic Compounds (VOCs) Inhibitors for Asphalt

Caijun Wang¹, Deqin Ran², Huajie Zhang¹, Yiran Li², Guangjun Ren¹, Fangtao Liu²

¹Weihai Road Development Center, Weihai Shandong

²Shandong Transportation Institute, Jinan Shandong

Email: 1352495229@qq.com

Received: Nov. 30th, 2020; accepted: Jan. 6th, 2021; published: Jan. 18th, 2021

Abstract

How to inhibit the release of volatile organic compounds (VOCs) from the source of asphalt is the core problem in the research of asphalt VOCs inhibition, and the most direct and effective method is the modification method of inhibitors. This paper summarizes the harm of asphalt VOCs, introduces the control methods of asphalt VOCs, analyzes the research of asphalt VOCs inhibitor in detail and gives examples, and prospects the prospect of asphalt VOCs inhibitor research.

文章引用: 王彩君, 冉德钦, 张华杰, 李轶然, 任广军, 刘方韬. 沥青挥发性有机物(VOCs)抑制剂研究[J]. 合成化学研究, 2020, 8(3): 55-60. DOI: 10.12677/ssc.2020.83007

Keywords

Asphalt, VOCs, 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. 引言

由于沥青材料广泛的应用,其在加工和使用过程中对环境的危害早已引起学者的关注。国内外很多学者[1] [2] [3]对沥青材料因受高温加热或燃烧所产生的沥青烟的组成、危害以及烟气抑制技术进行了研究。沥青烟气对人体和环境具有很大的影响,主要有两种途径:一种是粉尘颗粒污染,一种是沥青挥发性有机物污染。沥青烟中的挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)中的氮烃、硫烃等物质,在光照条件激发下与大气组分发生光化学反应,形成各种硫化物、氮氧化物以及微小颗粒。此类物质被空气中的水蒸气吸收,并随雨、雪等落到地表,形成酸雨[4] [5] [6]。同时微小颗粒悬浮在空气中,极易引发雾霾、光化学污染等二次污染,对环境安全造成极大的损害。

2. 沥青 VOCs 的危害

调查研究表明,暴露在沥青 VOCs 中的施工人员,普遍患有皮肤及上呼吸道、神经系统方面的疾病,长期处在被污染的环境下作业甚至引发癌变以及基因突变,严重损害人体健康[7] [8] [9]。有研究报道显示[10],苯并芘对神经系统也具有一定毒性,亚慢性染毒实验也初步证实,苯并芘对实验用小鼠的表面神经系统和中枢神经系统都产生了一定的损伤。

沥青 VOCs 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 VOCs 的释放与性能劣化存在一定关联[11] [12] [13]。材料的性能直接关系到材料结构的服役性能,因此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。因此,明确沥青 VOCs 的释放及其对沥青材料性能劣化的作用机制,在此基础上有望开发抑制技术能从根本上减小沥青 VOCs 的释放,为解决沥青低排放、提升沥青和沥青材料的绿色环保和耐久性提供理论基础与技术指导。

沥青的不正确使用也会对环境造成严重破坏。出于成本、运输、贮存等方面的考虑,煤炭和木材具有天然的优势,但受传统能源非可再生、热值低、排放量大的特点,造成能源严重浪费。仅生产使用环节,便间接提高了环境负荷,对环境造成了破坏。而沥青 VOCs 中包含的化学物质,与大气原有成分发生作用,也会产生严重的环境污染[14] [15] [16]。沥青释放的烷类、二氧化碳等气体,可以吸收地面长波辐射的热量,造成大气变暖,地面与低层大气温度升高,造成全球变暖等一系列环境问题:海平面上升,对岛屿国家和沿海地区造成严重威胁;大气环流遭到破坏,导致气候反常,温度带、气压带向高纬度地区移动,不仅破坏现有的农业结构,而且造成原有耕地的大面积荒漠化。

值得一提的是,沥青材料经温度、紫外线、湿度等外界环境因素的耦合作用,在加工、运输、拌和、摊铺、压实及服役过程中均会释放出沥青 VOCs。沥青 VOCs 的释放主要来源于轻质组分的挥发,导致沥青组分结构发生变化,具体表现为弹性组分增多,软化点升高、粘度增大,进而导致沥青路面性能裂化,缩短服役寿命,极大的加重了养护、维修成本[17] [18] [19]。

3. 沥青 VOCs 控制研究

对 VOCs 控制技术还处在只是对 VOCs 废气进行处理的阶段, 而如何减少和控制排放源 VOCs 排放技术的研究比较少。考虑到排放源 VOCs 的性质与浓度、净化标准和经济性等因素的作用, 一般选择合适的方法或一种与多种处理技术混合搭配获得最佳处理方案。随着环保技术的发展, VOCs 净化技术也朝着低能耗, 稳定运行, 操作简单和制造成本低等方向发展。其中沥青抑制剂的研究就是很有前景的一个方向。

一种改性剂加入以后, 沥青的性质和基质沥青相比能够向好的方面转变, 换另外一种改性剂可能会发现不明显或者相反的效果。这就说明沥青对改性剂具有选择作用, 相同的沥青加入不同的改性剂, 也有可能会出现相反的转化效果, 这就是改性剂对沥青的选择性[20]。

4. 沥青 VOCs 抑制剂研究

目前常用的沥青 VOCs 抑制剂可分为四大类: 阻燃剂、聚合物改性剂、化学抑烟剂以及吸附剂。

4.1. 阻燃剂

阻燃剂, 通过阻隔沥青加热过程中的热量传导以减少轻质组分的挥发。其原理包括中断热交换阻燃和凝聚相阻燃, 前者是利用阻燃剂阻断沥青与热量的关系, 如氢氧化铝、氢氧化镁等物质, 受热时会吸收大量热量, 从而降低沥青表面温度, 使沥青在中途即中断燃烧。凝聚相阻燃的原理是阻止沥青热分解和可燃气体的排放。某些阻燃剂可以抑制轻组分挥发、隔绝氧气, 从而实现减少沥青烟气释放的目的[21][22][23]。在路面现场摊铺过程中, 虽然沥青与空气接触面积大, 氧气含量充足, 但是在阻燃剂的作用下, 沥青热分解的减缓、可燃气体排放的减少, 因此依然可以减少沥青 VOCs 的释放, 从而达到抑烟的效果。但是阻燃剂的添加, 一般会对沥青的性能产生一定的负面影响, 并且由于阻燃剂吸收热量大, 沥青温度低、降温快, 为现场施工带来一定的难度, 因此, 在国内外沥青 VOCs 的抑制剂使用中, 多不使用阻燃剂。

4.2. 聚合物改性剂

该改性剂主要是通过沥青内部形成网状结构, 从而使沥青内部结构更加紧密, 沥青内部的小分子成分被固定在形成的网状框架结构内, 当沥青在生产运输或是路面铺筑过程中受热, 小分子物质不易逸出到沥青表面挥发, 从而减少沥青 VOCs 和沥青烟的释放。SBS 改性剂是聚合物改性剂的代表, 在高温下聚合物能够吸附沥青中的油脂部分并发生溶胀, 从而导致不饱和链扩展、体积扩大。当聚合物达到一定数量、溶胀后的体积达到连续相的体积时, 集合物就会由原本的分散相转变为连续相。SBS 对沥青组分有溶胀、束缚、吸附及交联作用, 可以将沥青中的轻组分进行固定并阻止其挥发, 从而达到具备减少沥青 VOCs 释放的潜力[24]。另一类应用广泛的聚合物改性剂是以聚氯乙烯为典型代表的塑料。其主要原理是控制聚氯乙烯的热解产物, 使其不参与成环聚合、不产生诸如乙炔一类的中间产物, 这样既减少了形成小分子气体的直接逸出, 又中断了 VOCs 其他复杂气体的生成过程, 从而可能实现减少沥青 VOCs 挥发的目标。因此, 聚合物改性剂的作用机理一是由于物理作用, 形成网状结构, 固定小分子物质, 二是由于化学作用, 阻止某些中间产物的产生, 从而切断 VOCs 形成过程, 达到抑制 VOCs 的作用, 但是通过前期研究, 聚合物物理形成网络结构对沥青 VOCs 的抑制作用更为明显, 效果更好。

4.3. 化学抑烟剂

化学抑烟剂借助抑制剂本身特有结构, 通过阻止 VOCs 的产生或消除已产生的 VOCs 组分实现对沥

青 VOCs 的抑制。有研究借助磷钼酸铵的反式多烯结构, 致使沥青分子无法内环化, 从而降低 VOCs 释放量[25]。Kamal M S 等总结了催化体系中 VOCs 催化研究进展, 同时分析了催化剂对 VOCs 的催化减排机理[26]。

4.4. 吸附剂

吸附剂可分为物理吸附剂和化学吸附剂[27]。某些吸附剂能够提供巨大的表面积, 其孔壁上有较大的分子键作用应力, 将其掺加到沥青中对其进行改性后, 沥青中的小分子物质被空隙吸收并固定, 使沥青的稳定性更强, 在受热或 是光线照射作用时不容易发生结构变化, 从而减少了沥青 VOCs 的排放, 达到减少烟气的的作用。而化学吸附是使吸附剂与沥青 VOCs 发生化学反应, 一般化学吸附剂为活性较强的小分子有机物, 容易与沥青中的小分子成分进行交联, 发生化学反应, 改变烟气性质从而达到去除烟气的目的。化学吸附剂对沥青 VOCs 的抑制一般具有选择性, 即其不能抑制全部或是多数 VOCs 气体, 只能选择性抑制其中几种或是少数气体。

4.5. 实例研究

张红华[28]通过对三种抑制剂的抑制效果评价可知, LDHs 对沥青烟气的抑制效果比较小, 只有一定的抑制作用, 并且最佳比例是 4 wt%; SBS 不仅可以改善沥青的路用性能, 且对沥青烟释放的抑制效果良好, 比例为 4 wt%时最佳, 可以作为备用抑制剂; 活性炭的抑制效果非常明显, 当活性炭的掺加量为 5 wt%时, 沥青产烟量的减少率最高可以达到 33.5%。

龙永双[29]结合 TGA 与马歇尔测试结果, 抑制剂具备温拌效果, 最佳拌和温度为 130℃; 温度升高, 其抑制效率先增大后减小, 这是由于吸附放热与氢氧化钙沸石催化活性所致; 热裂解时间延长, 氢氧化钙沸石对沥青 VOCs 的总抑制效率保持稳定, 但烃类衍生物及 PAHs 释放量会增大, 甚至高于基质沥青; 组分对比结果显示, 添加氢氧化钙沸石后, 沥青 VOCs 组分中, 长链烷烃催化裂化, 形成低碳烃, 同时烃类组分更容易发生取代反应, 形成多支链化合物, 导致链烃类及烃类衍生物组分种类增多, 但各组分含量降低; 此外, 沥青 VOCs 中的 PAHs 组分受氢氧化钙沸石的作用, 其活性位点发生转移。本文合成的氢氧化钙沸石在表面形貌及氢氧化钙沸石掺量对比表面积的影响、温拌温度方面取得了较好的成果, 但抑制剂的合成实属一门广阔的学科研究, 后续研究中可针对沸石类抑制剂晶型结构、孔隙特征及含水量方面, 从合成过程入手, 争取获取性能更佳的抑制剂。

崔培强[30]研究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, 利用前文介绍的测试方法和 VOCs 收集分析装置, 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。评价单体抑制剂对沥青 VOCs 的抑制效果。选用三种不同类型的单体抑制剂, SBS、活性炭、LDHs, 按照质量比例为 3 wt%、4 wt%、5 wt% 分别与基质沥青高速搅拌剪切混合得到均匀的抑烟沥青, 通过 TG-MS 联用技术和紫外分光计方法确定, 相比于基质沥青, 抑烟沥青 VOCs 的挥发情况, 从而确定单体抑制剂对沥青 VOCs 的抑制效果以及最佳掺入比例。评价复合抑制剂对沥青 VOCs 的抑制效果。通过对单体抑制剂的沥青 VOCs 抑制效果研究, 选取两种效果最佳的单体抑制剂, 在结合实际施工的前提下, 研究复合抑制剂对沥青 VOCs 的抑制效果, 并通过对比, 得出最佳复合抑制剂的掺配比例。两种抑制剂对沥青的四组分影响较小, 沥青质的含量稍微增加。红外分析结果表明抑制剂的加入并没有改变沥青组分中基团的种类, 对沥青的组成结构影响很小。对于沥青的流变性能, 在温度扫描中, 随着温度的升高, 掺入不同复合抑制剂的试样相位角逐渐增大, 复数剪切模量呈下降的趋势, 沥青的弹性特征减弱, 粘性特征增强。在频率扫描中, 与 PJ90 基质沥青样品相比, 两种改性沥青复合模量都增大了, 且相位角减小, 使沥青粘性成分减少, 弹性成分

增多。

随着我国汽车保有量的增加,废旧轮胎数量以每年 12% 的速度增加,已达到 2 亿条/年,约 500 万吨/年。报废轮胎经过一定的加工工艺制备的橡胶沥青,在一定程度上改善了沥青路面的高低温性能、疲劳性能以及降噪性能,使得沥青的实际应用价值得到了很大的提升。然而,针对橡胶沥青在制备、存储和摊铺过程中释放的有机物的主要成分及对施工工人和环境的潜在危害的研究报道较少。先前的研究主要针对现场收集的沥青 VOCs 的化学成分和总有机碳浓度分析,李立平[25]的实验结果表明,抑制剂的加入使得绝大部分的色谱峰丰度出现了明显的下降;Mt1 抑制剂对废胶粉 改性沥青 VOCs 的抑制效果比 Mt2 抑制剂效果更好。

5. 研究展望

目前沥青 VOCs 抑制剂研究大多是将具有抑制能力的添加剂加入沥青中,以达到 VOCs 抑制效果。其后续研究仍可从以下三个方面开展:

1) 抑制效率: 目前已知抑制效率最高的抑制剂为活性炭,其综合抑制效率约为 40%,考虑到沥青 VOCs 本身浓度较小,因此抑制剂抑制效果仍有待提升;

2) 性能影响: 沥青 VOCs 抑制剂应以不损害路面性能为前提,因此在开展抑制研究时,应同时关注抑制剂对沥青性能的影响;

3) 抑制剂的开发: 应深入结合沥青 VOCs 释放机理,从微观入手开展抑制剂开发研究,以期得到抑制效果更佳、性能友好的沥青 VOCs 抑制剂。

基金项目

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] Fang, C., Liu, X., Yu, R., *et al.* (2014) Preparation and Properties of Asphalt Modified with a Composite Composed of Waste Package Poly(vinyl chloride) and Organic Montmorillonite. *Journal of Materials Science & Technology*, **30**, 1304-1310.
- [2] Sharma, A. and Lee, B.K. (2017) A Novel Nanocomposite of Ca(OH)₂-Incorporated Zeolite as an Additive to Reduce Atmospheric Emissions of PM and VOCs during Asphalt Production. *Environmental Science Nano*, **4**, 613-624.
- [3] 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(3): 48-52.
- [4] 张为超. 若干挥发性有机化合物在大气中消除、转化机理的理论研究[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2013.
- [5] 彭继慧. 挥发性有机物(VOCs)污染空气的防治技术分析[J]. 中国化工贸易, 2018, 10(11): 136.
- [6] 曹琛, 郑山锁, 胡卫兵. 酸雨环境下混凝土结构性能研究综述[J]. 材料导报, 2019, 33(11): 1869-1874.
- [7] 肖月, 常郗文, 张晓珊, 等. 氢氧化钙沸石的设计及其对沥青 VOCs 的抑制[J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2019(4): 17-26.
- [8] 陈颖, 李丽娜, 杨常青, 等. 我国 VOC 类有毒空气污染物优先控制对策探讨[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3469-3475.
- [9] 梁钊堂. VOC 类有毒空气污染物有效控制[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(3): 151-153, 170.
- [10] 涂白杰, 陈胜, 肖成峰, 等. 苯并[a]芘对小鼠神经毒性的光镜, 电镜及行为学研究[J]. 工业卫生与职业病, 2002, 28(2): 94-98.
- [11] 龙永双, 吴少鹏, 肖月, 等. 基于 PY-GC-MS 的沥青 VOCs 挥发规律研究[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2018, 42(1): 5-10.

- [12] 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: 武汉理工大学, 2012.
- [13] 李交. USP 低温沥青改性剂的性能研究与应用[J]. 上海建设科技, 2018(5): 76-77, 80.
- [14] 才洪美. 沥青使用过程中对环境的影响研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国石油大学, 2010.
- [15] 王晶. 对环境工程中大气污染的处理[J]. 自然科学(文摘版), 2016(2): 241.
- [16] 宋涛. 关于大气污染的环境监测及治理的分析[J]. 资源节约与环保, 2015(6): 123, 130.
- [17] 刘成, 李志军, 宁爱民, 等. 沥青烟气治理技术分析与发展[J]. 石油沥青, 2020, 34(1): 45-49.
- [18] 陈娟. 基于全寿命周期成本的高速公路沥青路面养护决策研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 长安大学, 2016.
- [19] 刘建明, 边艳妮, 闫亚鹏. 基于全寿命成本分析(LCCA)的重交通沥青路面结构研究[J]. 公路交通科技(应用技术版), 2014(6): 118-123.
- [20] 杜彬. 层状硅酸盐改性温拌沥青的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2017.
- [21] 刘大朋. 煤沥青及沥青烟中可抽提多环芳烃的研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2015.
- [22] 朱凯. 基于沥青多组分燃烧特性的钙基纳米复合阻燃体系研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [23] 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.
- [24] 高桂海, 郭宁, 钱波. 沥青组分对沥青抗老化性能影响研究[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版), 2020, 39(4): 69-73.
- [25] 李立平. 橡胶沥青 VOCs 的释放特性及抑制方法研究[D]. [硕士学位论文], 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- [26] Kamal, M.S., Razzak, S.A. and Hossain, M.M. (2016) Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs): A Review. *Atmospheric Environment*, **140**, 117-134.
- [27] 杨鑫. 分子筛结构及化学改性对 VOCs 吸附影响的分子模拟及实验研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.