

文章编号:1673-5005(2010)02-0154-05

沥青中酚类组分的浸出特性及其组成

才洪美, 魏建明, 王 鹏, 张玉贞

(中国石油大学 重质油国家重点实验室, 山东 东营 257061)

摘要: 沥青中含有苯酚类化合物, 考察 5 种沥青中酚类组分的浸出特性, 分析浸出温度、浸出时间、除冰盐 (NaCl) 和 pH 值对沥青中酚类组分浸出量的影响, 评价酚类组分对水体的潜在危害性, 通过气相色谱/质谱 (GC/MS) 方法评价浸提液中酚类组成。结果表明: 浸出温度、浸出时间对酚类组分的浸出量影响不大, 且浸出量都低于地表水限定指标; 在浸出温度为 100 ℃, 浸出时间为 30 min 的条件下, NaCl 和 pH 值对酚类组分的浸出量影响较大, 最大浸出量超过地表水限定指标; 对水体具有潜在危害性的酚类化合物主要是挥发性的烷基取代的一元酚类化合物。

关键词: 沥青; 酚类组分; 浸出特性; 潜在危害

中图分类号: TE 626. 86

文献标志码: A

doi: 10. 3969/j. issn. 1673-5005. 2010. 02. 031

Leachability of phenolic components from asphalt and its composition

CAI Hong-mei, WEI Jian-ming, WANG Peng, ZHANG Yu-zhen

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

Abstract: The leachability of phenolic components from five kinds of asphalts was studied. The effects of leaching temperature, leaching time, NaCl and pH value on the leachability of phenolic components were analyzed. The potential hazard of phenolic components to water was evaluated through the leaching test because phenolic components are present in asphalt. The qualitative analysis of leachate was done by GC/MS. The results show that leaching temperature and leaching time almost do not affect the leachability of phenolic components, and phenol content does not exceed the limit of surface water standard at 100 ℃, in 30 min. But NaCl and pH value have much effect on the leachability compared with leaching temperature and time, and maximal phenol content exceeds the limit of surface water standard. The phenolic components having the potential hazard to water were almost alkyl substituted phenol belonging to volatile phenol.

Key words: asphalt; phenolic components; leachability; potential hazard

酚类化合物是路面径流中的一个污染源^[1], 造成酚类化合物污染的其中一个途径是沥青材料的使用。一方面由于酚类化合物以其高毒性和强危害性给环境造成了严重的污染^[2-3], 另一方面酚类组分的浸出使得沥青和集料的粘附性变差, 进而可以导致路面早期病害的发生。笔者考察沥青中酚类组分的浸出特性, 分析酚类组分的化学组成。

1 实 验

1.1 实验材料

采用 5 种合格的石油沥青为研究对象, 它们分别来自 3 种不同的油源和 3 种不同的加工工艺。5

种沥青的性质见表 1。

表 1 实验沥青来源及性质
Table 1 Source and property of asphalt binders

标号	实验沥青	原油基属	25 ℃ 针入度 d/mm	软化点 T/℃	15 ℃ 延度 L/cm
A	直馏沥青	低硫环烷基	8.5	46.7	>150
B	直馏沥青	高硫环烷基	8.1	47.5	>150
C	直馏沥青	中硫中间基	7.6	47.8	132
D	改性沥青	低硫环烷基	8.5	83.6	>150
E	氧化沥青	低硫环烷基	3.4	56.2	52

1.2 实验方法

取 (25 ± 0.1) g 沥青于 500 mL 的锥形瓶中, 加入 450 mL 去离子水作为浸提液, 在电热套和冷凝回流作用下提取沥青中的酚类组分。待一定时间后再

收稿日期: 2009-09-11

作者简介: 才洪美 (1980-), 女 (汉族), 山东德州人, 博士研究生, 研究方向为重质油加工。

把沥青和水的混合液通过中速滤纸,过滤出待分析的澄清水样。用 4-氨基安替比林分光光度法(根据 GB 7490-87)分析水中挥发酚含量。定义酚浸出量为单位体积水中含有的苯酚质量。

沥青路面在使用过程中,受到温度、时间、除冰盐和酸雨等因素的影响,使得沥青的性能发生变化,这些因素也可能会影响沥青中酚类组分的浸出特性。为此,考察浸出温度、浸出时间、除冰盐(NaCl)和 pH 值对沥青中酚类组分浸出量的影响。

组分气相色谱/质谱(GC/MS)分析。制备的水样经 PS-DVB 极性吸附柱吸附浓缩后,采用 Agilent 7890-5973N GC-MSD(气质联用仪)进行定性分析。色谱柱为 HP-5MS 柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);离子源为 EI 电子;能量 70 eV;离子源温度 230 ℃;传输线温度 280 ℃;柱流量 1.0 mL/min;载气为高纯 He;分流比 80:1;进样量 0.4 μL;升温程序为 80 ℃,保持 2 min,以 10 ℃/min 升温至 280 ℃,保持 15 min。

2 结果分析

2.1 酚类组分浸出性能影响因素

2.1.1 温度

随着季节的变化,沥青路面的温度也发生变化,进而影响到沥青混合料空隙中的水分和沥青作用的温度,由冬季的零度以下到夏季的 60 ℃,部分地区甚至达到 80 ℃。温度的变化影响沥青和水的接触形态以及酚类化合物在水中的溶解度,进而也会影响到酚类组分的浸出特性,为此在浸出时间为 30 min 条件下,考察温度分别为 20,40,60,80,100 ℃对酚类组分浸出量的影响。由于在较低温度下,沥青具有较高的硬度,不利于水分的渗透,故不对低温进行考察,而选取高于路面最高温度的 100 ℃,是为了考察酚类组分在温度影响下浸出的最大潜在性。

实验结果表明:在浸出温度范围内,A,D,E 这 3 种沥青在所有温度条件下浸提液中都未检测到挥发性酚类组分,这说明温度对这 3 种沥青中的酚类组分浸出没有影响。B,C 沥青在高于 80 ℃的浸提液中检测到酚类组分,且挥发酚含量均为 0.044 mg/L,低于地表水 0.100 mg/L 限定指标,而高于饮用水 0.002 mg/L 限定指标。由此可以看出,较高的温度有利于此类沥青中酚类组分的浸出。温度对沥青中酚类组分浸出特性的影响与沥青本身性质有关。由于夏季路面的最高温度一般在 60 ℃左右,部分地区最高不会超过 80 ℃,因此沥青路面在使用过程中,

沥青中的酚类组分浸出不受季节变化的影响,不会对水体造成污染和危害。

2.1.2 浸出时间

由于酚在水和沥青中存在固定的分配系数(K_p),因此沥青中酚类组分在其浓度梯度的作用下,会不断析出并进入水相中,经一定时间后达到两相间的分配平衡。在浸出温度为 100 ℃条件下,考察了 0~6 h 范围内酚类组分的浸出量随时间的变化,以求得达到分配平衡时酚类组分潜在的最大浸出量。图 1 为浸提挥发酚含量随浸出时间的变化。其中,时间为零表示当水温达到 100 ℃时,立刻使沥青和水分离。

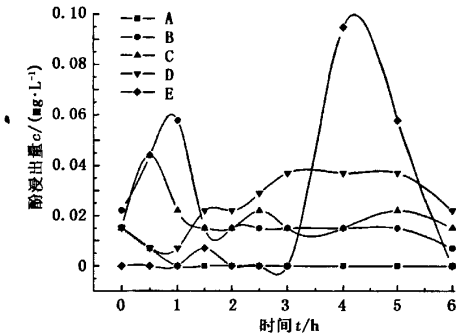


图 1 挥发酚含量随浸出时间的变化

Fig.1 Variation of phenolic components with leaching time

根据绝菲克定律,在浸提的开始阶段,酚类组分在沥青相和水相中存在浓度梯度,酚类组分不断从沥青中往水中扩散,水相中酚类组分含量不断增加,直至酚类组分在两相间达到分配平衡,此后随着浸提时间的增加,水相中的酚类组分不再发生变化。但是,由图 1 可以看出,除 A 沥青浸提液中挥发酚含量不受浸提时间的影响外,其他 4 种沥青的挥发酚含量随浸出时间均呈现先增加后降低的变化趋势。B,C,D 和 E 沥青中酚类组分水体中达到分配平衡的时间分别在 1.0,0.5,3.0 和 5.0 h 处;尔后酚类组分再随浸提时间的增加出现降低的趋势,主要是酚类组分易挥发和氧化所致。从图 1 中所有挥发酚数据来看,5 种沥青经不同时间浸提后,酚类组分的浸出量都未超过地表水限定指标,进而可以说明,沥青路面在使用过程中,随着雨水冲刷和浸泡时间的增加,沥青中的酚类组分不会对地表水造成污染和危害。

2.1.3 NaCl 含量

除冰盐又称融雪剂、道路防冻剂,主要用于冬季机场、公路、广场、停车场、街道等起到除雪及防冻作

用,其成分以 NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 等盐类为主^[4]。氯盐的使用会导致路面病害的产生,使得沥青和集料的粘附性下降,出现松散、开裂等现象,进而降低沥青路面的使用寿命^[4-5]。由此可以看出,除冰盐的使用,一方面使沥青的性能受到影响,另一方面改变水的化学活性,进而会影响酚类组分的浸出性能。在浸出温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 浸出时为 30 min 作用下,考察 NaCl 含量对酚类组分浸出量的影响。结果如图 2 所示。

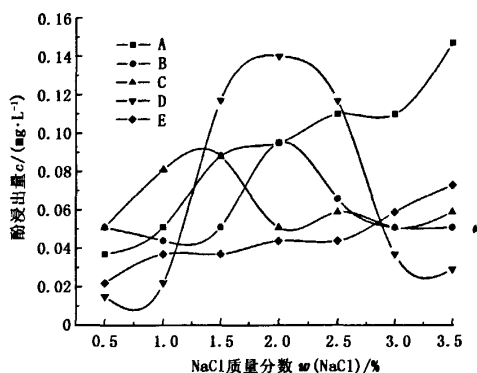


图 2 挥发酚含量随浸提液 NaCl 质量分数的变化
Fig. 2 Variation of phenolic components with NaCl content changing

由图 2 可以看出:A, E 沥青浸提液中挥发酚含量随 NaCl 质量分数的增加而增加,在 NaCl 质量分数为 3.5% 时挥发酚含量最大;B, C, D 沥青挥发酚含量呈先增加后降低的变化趋势,最大值分别出现在 2.0% , 1.5% 和 2.0% 处。从酚类组分的浸出量来看,A, D 沥青在考察范围内浸提液中挥发酚最大值超过地表水限定标准,而其他 3 种沥青浸提液中挥发酚含量没有超过地表水限定标准,但较加 NaCl 前都有所增加,并都超过饮用水限定指标。由此可以看出, NaCl 的存在可以导致酚类组分的浸出,进而使沥青中酚类组分对水体造成潜在的危害。

NaCl 的存在可以影响沥青中酚类组分的浸出特性,主要是因为无机盐类具有降低非极性或弱极性有机物水溶解度的作用,即盐析效应。在实验的浸提温度下,沥青体积有所膨胀,在浸提的初始阶段,含盐的水分不断渗透进入沥青内部,由于沥青具有固化作用^[6],其中的一些 NaCl 被固化在沥青内部,固化在沥青内部的 NaCl 同样具备盐析效应,并使得沥青中极性较弱的酚类组分不断从沥青中浸出而进入水体中。当水中 NaCl 质量分数增加时,沥青固化的 NaCl 质量分数增加,盐析效应也会增强,相

应的酚类组分的浸出量也随之增加;在酚类组分不断浸出的同时,水相中的 NaCl 也具有盐析作用,但由于浸出的酚类组分的量相对较小,并没有达到酚类组分在相应 NaCl 溶液中的溶解度,故此阶段水相中 NaCl 没有盐析效应,或盐析效应较弱,因而水相中酚类组分的量不断增加。随着水相中 NaCl 质量分数的进一步增加,酚类组分在相应高 NaCl 溶液中的溶解度降低, NaCl 的盐析效应不断增强,相比而言沥青固化的 NaCl 的盐析效应相对变弱,进而导致酚类组分的浸出量不断减少。从实验数据可以看出,对于 A, E 沥青,在实验考察范围内,沥青固化的 NaCl 的盐析效应较强,但如果随着浸提液中 NaCl 质量分数的进一步增加,势必会出现于其他 3 种沥青相同的变化趋势。

无机盐类除冰盐在实际使用过程中,融化的雪被蒸发后部分无机盐类就残留在沥青路面表面,在车轮碾轧等作用下,无机盐进入到沥青路面内部,此时当有雨水冲刷和浸泡时,相比而言沥青内部的无机盐类具有较强的“盐析效应”,一方面会使得非极性或弱极性组分不断浸出,对水体造成污染,另一方面,沥青组分的浸出,导致沥青组成发生变化,进而可以破坏沥青材料的性能,造成路面病害发生。因此从环保角度来讲,尽量避免无机盐类除冰盐的使用。

2.1.4 pH 值

pH 值的考察是考虑到酸雨对路面的腐蚀作用,导致沥青性能发生变化,进而会影响沥青的浸出性能。荷兰等国家在评价其沥青中多环芳烃的浸出实验时要求浸提液的 pH 值为 $4^{[7]}$,有机物毒性浸出标准中要求浸提液的 pH 值为 $5^{[8]}$,可见浸提液 pH 值对有机物的浸出有一定的影响作用。根据我国的废气排放情况,在相当长时期内,废气中 SO_2 的含量所占比例较大,是形成酸雨的主要因素^[9-10],因此实验中不同 pH 值浸提液采用硫酸进行调配。在浸提温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 浸提时间为 30 min 条件下,考察 pH 值对酚类组分浸出量的影响,结果见图 3。

由图 3 数据分析可知 5 种沥青经不同 pH 值浸提液浸提后,浸提液中挥发酚含量大都出现先增加后降低的变化趋势,且挥发酚最大值集中在 pH 值为 5 或 6 处。主要原因是酚类化合物是弱酸性组分,浸提液的酸性和酚类化合物的酸性越接近,越有利于酚类组分的浸出。从实验数据来看,除 C 沥青在 pH 值为 5 时,挥发酚含量略高于地表水限定指标外,其他 4 种沥青在实验范围内都未超过地表水

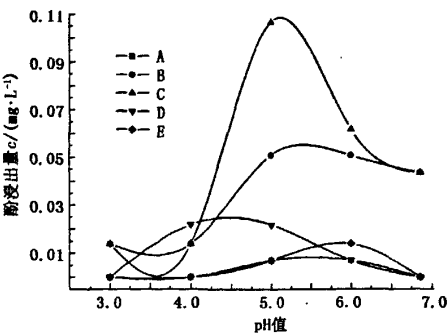


图 3 浸提液中挥发酚含量随浸提液 pH 值的变化
Fig.3 Variation of phenolic components with pH value changing

限定标准,即不会对地表水造成污染。值得注意的是,酸雨,尤其是 pH 值在 5~6 的酸雨可以导致沥青中酚类组分的浸出,并在一定程度上可以造成

沥青对水体的潜在危害性。

2.2 浸提液中酚类组分的定性分析

由于除冰盐和酸雨可以导致沥青中酚类组分对水体造成潜在的危害性,为了了解对水体造成潜在危害性的酚类组分,分别对 3 种沥青在相应最大浸出条件下(如 A,选用 NaCl 为 3.5%;pH 值为 5)制备的水样经 PS-DVB 极性吸附柱吸附浓缩后,采用气质联用仪进行定性分析,各个浸提液中酚类化合物的结果见表 2。

由表 2 可以看出,对水体造成潜在危害性的酚类化合物大都是烷基取代苯酚,而未检测到二元酚的存在。一元酚的沸点较低,属于挥发性酚。由于酚类化合物是一种细胞原浆毒,其毒性作用是

表 2 浸提液中酚类化合物组成

Table 2 Main phenolic components in leachates

原料	酚类化合物
A	2-甲基苯酚; 4-甲基苯酚; 2,5-二甲基苯酚; 2-甲基-5-异丙基苯酚; 2-甲氧基-4-甲基苯酚
B	2-甲基苯酚; 4-甲基苯酚; 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚; 2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚
C	2-甲基苯酚; 4-甲基苯酚; 4-异丁基苯酚; 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚; 2,6-二(1,1-二甲乙基)-苯酚
D	苯酚; 2-甲基苯酚; 3-甲基苯酚; 4-甲基苯酚; 2-甲氧基-4-甲基苯酚
E	2-甲基苯酚; 2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚; 2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚

3 结 论

(1)在沥青路面使用温度范围内,沥青中的酚类组分不会浸出,不会对水体造成污染。

(2)酚类组分的浸出量随时间的增加呈先增加后降低的变化趋势。

(3)无机盐类的盐析效应使得酚类组分浸出量随含盐量的增加呈先增加后降低的变化趋势。

(4)pH 在 5~6 时,酚类组分的浸出量较大。NaCl 和 pH 值的影响可以导致部分沥青中酚类组分的浸出量超过地表水限定指标,使得酚类组分对水体具有潜在的危害性。

(5)对水体造成潜在危害性的酚类化合物主要是烷基取代的一元酚类化合物,属于挥发性酚。

参考文献:

[1] 赵剑强. 城市地表水径流污染与控制[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002,65-73.
[2] 金小元, 陈金龙. 二氧化钛催化氧化处理含酚废水的研究[J]. 离子交换与吸附, 2003,19(1):61-66.
JIN Xiao-yuan, CHEN Jin-long. Study on the catalytic

oxidation of waster water containg phenol with chloring dioxide as oxidant [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2003,19(1):61-66.
[3] 柳永行, 范耀华, 张昌祥. 石油沥青[M]. 北京:石油工业出版社,1984:63-72.
[4] 代琳琳, 赵晓明. 融雪剂的环境污染与控制对策[J]. 安全与环境工程, 2004,4(11):29-31.
DAI Lin-lin, ZHAO Xiao-ming. The pollution of de-icing agent and control measures[J]. Safety and Environmental Engineering, 2004,4(11):29-31.
[5] 任传军, 施惠生, 关函非. SBS 改性沥青混合料耐海水侵蚀性能研究[J]. 中南公路工程, 2006,31(6):58-60.
REN Chuang-jun, SHI Hui-sheng, GUAN Han-fei. The study on moisture stability of SBS modified asphalt mixture in seawater[J]. Journal of Central South Highway Engineering, 2006,31(6):58-60.
[6] CAMARO S, SUNIBDU-TEUSSEURE B, VISTOLI P P. Long-term behaviour of bituminized waste [C]//VAN-BRABANT R, SELUCKY P. Proceedings of the International Workshop on the Safety and Performance Evaluation of Bituminization Processes for Radioactive Waste. Nuclear Research Institute Rez, Czech Republic, c1999:157.

- [7] BRANDT H C A, GROOT P C D. Aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from bitumen and asphalt[J]. *Water Research*, 2001, 35(17):4200-4207.
- [8] GB5086. 1-1997 固体废物浸出毒性浸出方法翻转法[S]. 北京:中国环境出版社, 1997.
- [9] 程新金, 孙继明, 雷恒池, 等. 中国二氧化硫排放控制的效果评估[J]. *大气科学*, 2004, 28(2):184-186.
CHENG Xin-jin, SUN Ji-ming, LEI Heng-chi, et al. Study on theoretical basis of hazardous waste extraction toxicity[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2004, 28(2):184-186.
- [10] 韩成年. 燃煤二氧化硫污染及其治理技术的现状分析[J]. *中国铸造装备与技术*, 2001(2):5-7.
HAN Cheng-nian. Status of SO₂ pollution by coal[J]. *China Foundry Machinery & Technology*, 2001(2):5-7.
(编辑 刘为清)
-
- (上接第153页)
- [3] 马英华, 戚桢华, 王曾辉, 等. 以稀碱和稀盐酸两步处理脱除煤中矿物质和硫(I): 矿物质的脱除[J]. *燃料化学学报*, 1993, 21(1):61-67.
MA Ying-hua, QI Zhen-hua, WANG Zeng-hui, et al. Study on the coal demineralization and desulfurization by dilute alkali/acid treatment(I): coal demineralization[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1993, 21(1):61-67.
- [4] 耿东森, 张荣光, 张健. 酸碱脱灰法制备超低灰煤[J]. *河北煤炭*, 2000(2):31-32.
GENG Dong-sen, ZHANG Rong-guang, ZHANG Jian. Preparation of ultra low-ash coal by deashing with acid & alkali[J]. *Hebei Coal*, 2000(2):31-32.
- [5] 冯培松, 吕剑名, 曾祥钦. 原煤的物理与化学方法降灰[J]. *贵州化工*, 2007, 32(1):13-14.
FENG Pei-song, LÜ Jian-ming, ZENG Xiang-qin. The physical and chemical method of raw coal reduces miner[J]. *Guizhou Chemical Industry*, 2007, 32(1):13-14.
- [6] 马永明, 韩玉英, 席玉英, 等. 以稀酸和氟化物两步处理脱除石墨中矿物质[J]. *燃料化学学报*, 1996, 24(5):464-468.
MA Yong-ming, HAN Yu-ying, XI Yu-ying, et al. Study on graphite demineralization by dilute acid/fluoride treatment[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1996, 24(5):464-468.
- [7] 王同华, 崔之栋, 李华. 高纯碳的研究(II): 煤和石墨的深度脱灰[J]. *燃料化学学报*, 1993, 21(1):76-84.
WANG Tong-hua, CUI Zhi-dong, LI Hua. Study on the beneficiation of carbonaceous. Material(II): deep deashing in coal and graphite[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1993, 21(1):76-84.
- [8] 肖仁贵, 廖霞. 煤的深度除灰处理[J]. *贵州化工*, 2005, 30(2):12-13.
XIAO Ren-gui, LIAO Xia. Demineralization for coal thoroughly[J]. *Guizhou Chemical Industry*, 2005, 30(2):12-13.
- [9] 张军, 解强, 李兰亭. 煤质活性炭脱灰工艺的研究进展[J]. *煤化工*, 2007, 35(2):22-23.
ZHANG Jun, XIE Qiang, LI Lan-ting. Progress in demineralization of coal-based activated carbon[J]. *Coal Chemical Industry*, 2007, 35(2):22-23.
- [10] 陈任辉, 薛晓芸. 煤基活性炭的化学去灰[J]. *炭素技术*, 1999(4):29-32.
CHEN Ren-hui, XUE Xiao-yun. Chemical demineralization for coal-based activated carbon[J]. *Carbon Techniques*, 1999(4):29-32.
- [11] 王同华, 崔之栋, 李华, 等. 用含氟酸脱灰制取超纯煤[J]. *大连理工大学学报*, 1993, 33(1):112-116.
WANG Tong-hua, CUI Zhi-dong, LI Hua, et al. Deashing of coal with fluoride-bearing acid[J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 1993, 33(1):112-116.
- [12] 王擎, 徐峰, 柏静儒, 等. 桦甸油页岩基础物化特性研究[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2006, 36(6):1006-1011.
WANG Qing, XU Feng, BAI Jing-ru, et al. Study on the basic physicochemical characteristics of the Huadian oil shales[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2006, 36(6):1006-1011.
(编辑 刘为清)