

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20230726003

文章编号: 1672-9331(2023)06-0058-11

引用格式: 牛建发, 谢清山, 丁海波. 沥青中蜡含量预测理论模型初步研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2023, 20(6): 58-68.

Citation: NIU Jianfa, XIE Qingshan, DING Haibo. Preliminary study on theoretical model for prediction of wax content in asphalt[J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2023, 20(6): 58-68.

沥青中蜡含量预测理论模型初步研究

牛建发¹, 谢清山², 丁海波²

(1. 中铁三局集团第三工程有限公司, 山西 太原 030006; 2. 西南交通大学 土木工程学院, 四川 成都 610031)

摘要:【目的】蜡含量对沥青的路用性能影响大, 准确测量和限制沥青中的蜡含量至关重要。常用试验方法存在误差和操作不便等问题, 并难以揭示蜡结晶的本质。本文从理论角度构建了沥青中蜡结晶的预测模型。【方法】以 SHRP(strategic highway research program)材料参考库的两种沥青为研究对象, 将沥青视为固液两相系统, 通过与变温傅里叶变换红外光谱(variable temperature Fourier transform infrared spectroscopy, VT-FTIR)试验结果进行比较, 基于相平衡理论和正规溶液模型构建了蜡析出模型。【结果】用参数 a 考虑正构烷烃熔化热的分支效应, 参数 c 考虑芳香分的影响, 当参数 a 取 0.3, c 取 0.6 时, 模型预测的蜡析出温度(wax precipitation temperature, WPT)和蜡析出曲线(wax precipitation curve, WPC)与试验结果基本吻合。正构烷烃的组成碳数越大, 含量越多, 蜡析出趋势越明显。芳香分含量的增加会导致蜡析出温度升高。【结论】通过将沥青组分划分为 P(正构烷烃)、N(异构烷烃)、A(芳香分), 使基于热力学和正规溶液理论构建蜡含量预测模型成为可能, 熔点、熔化焓和溶解度等热力学参数的计算对预测结果有很大的影响。正构烷烃和芳香分通过影响沥青组分之间的相容性, 从而对蜡析出产生影响。

关键词: 沥青; 蜡结晶; 相平衡; 沥青四组分; 变温傅里叶变换红外光谱

中图分类号: U414

文献标志码: A

0 引言

沥青的耐久性问题是道路领域的一大难题。蜡作为沥青中的一种重要组成成分, 对沥青的生产和性能有着重要影响。已有许多研究证实了蜡对沥青黏附性、变形性和抗龟裂性的影响^[1-3]。然而, 现有测量沥青蜡结晶析出的试验方法存在试验操作难度大、成本消耗高、试验条件苛刻等问题, 这使试验结果的可靠性受到了质疑^[4]。通过研究沥青中蜡含量预测的理论模型, 可以深入了解沥青中不同组分的含量和特性, 进而拓展对沥青材料的认识, 为沥青的改性和优化设计提供理论依据。同时通过准确预测蜡含量, 可以选择合适的沥青类型和配方, 以确保道路在不同气候和

交通条件下的稳定性和耐久性。

原油中关于蜡析出的理论研究已经趋于成熟。WON^[5]首次提出了基于正规溶液理论的热力学模型, 使用 SRK(soave redlich kwong)状态方程计算气液相平衡, 并利用修改的溶解度参数来描述溶液固液相的非理想性。在 WON 研究的基础上, SCHOU PEDERSEN 等^[6]考虑了固体和液体之间的热容差异, 并提出了相容性模型。LIRA-GALEANA 等^[7]基于蜡沉积中观察到的相变现象提出了多固相模型。PAULY 等^[8]使用 Wilson 方程来描述建立的模型中的固相, 结果显示, 相比其他模型, 使用 Wilson 方程得到的结果误差在 1 K 之内, 且预测的曲线与试验点之间拟合良好。COUTINHO 等^[9]提出使用 Uniquac 方程来代替 Wilson 方程, 并获得了良好的结果。高志敏^[10]以

收稿日期: 2023-07-26; 修回日期: 2023-08-22; 接受日期: 2023-08-30

基金项目: 中铁三局集团第三工程有限公司工程服务项目“既有公路升级改造低环境影响综合施工技术研究”; 交通土建工程材料国家地方联合工程研究中心开放基金项目(TCEM-2023-03)

通信作者: 丁海波(1990—)(ORCID:0000-0001-6288-230X), 男, 副教授, 主要从事道路工程材料的教学与研究等工作。

E-mail: haibo.ding@swjtu.edu.cn

Ahmed 模型为基础,对比各种相关模型,引入 Poynting 修正项对固相的逸度进行计算,确定的改进的 Hosein 模型具有一定的应用性。

然而,在沥青材料领域,关于沥青中蜡的研究主要集中在 20 世纪 90 年代,在之后的文献中则报道较少,而关于沥青中蜡析出的理论预测更是鲜有研究。其中,除了研究人员对蜡析出行为的忽视之外,也有技术层面的一些原因,包括对沥青重质组分的准确表征、沥青组分中的热力学参数的准确测量和计算、准确找到适合沥青系统的理论模型基础等。

本文选用两种高蜡含量沥青,通过四组分试验和高温气相色谱试验得到沥青的组分含量。将沥青有效成分划分为 P(正构烷烃)、N(异构烷烃)、A(芳香分)三种组分作为模型的输入参数,按照相平衡理论构建沥青胶结料的蜡析出预测模型。根据正规溶液理论来计算沥青中固液相的活度系数,从而描述沥青复杂系统中固液相的非理想性,并把变温傅里叶变换红外光谱试验得到的结果与模型预测结果做对比,验证模型的准确性。最后,探讨和分析影响蜡结晶析出行为的内在因素,深入了解沥青各组分对蜡析出温度和蜡析出曲线的影响规律。

1 理论模型的构建

1.1 两相平衡体系

蜡的析出从热力学上来看是长链的正构烷烃由液相到固相的转变过程。在某一温度下,沥青混合物必然处于一个由多种液相与固相组成的平衡状态,因此,完全可以将沥青看作一个溶液体系。采用两相平衡原理对体系中的多种物质共存下的相态进行分析,从而实现“随温度降低,蜡在沥青中结晶析出”的现象的理论预测。

从热力学的角度来看,当沥青体系中固液两相达到平衡后,依据“等逸度条件”可构建相平衡方程,即用组分在每个相里的逸度相等来表示:

$$f_i^L = f_i^S \quad (1)$$

式中: f_i^S 表示组分*i*在固相中的逸度; f_i^L 表示组分*i*在液相中的逸度。

将逸度用活度系数表示,得到如下公式:

$$\gamma_i^L x_i^L f_i^{OL} = \gamma_i^S x_i^S f_i^{OS} \quad (2)$$

式中: γ_i^L 、 γ_i^S 分别为液相、固相的活度系数; x_i^L 、 x_i^S 分别为组分*i*在液相、固相中的摩尔分数; f_i^{OL} 、 f_i^{OS} 分别为纯液体和纯固体的逸度,它们根据吉布斯自由能变化相关联,具有如下关系式:

$$\ln \frac{f_i^{OL}}{f_i^{OS}} = \frac{\Delta H_i}{RT_i} \left(\frac{T_i}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_{pi}}{R} \left(\frac{T_i}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_{pi}}{R} \ln \frac{T_i}{T} \quad (3)$$

式中: ΔH_i 为组分*i*的熔化焓; T_i 为组分*i*的熔点; ΔC_{pi} 为组分*i*的固液相热容差; R 为普适气体常数; T 为实际温度。

活度系数 γ_i^S 、 γ_i^L 采用以下公式进行计算:

$$\ln \gamma_i^S = \frac{V_i^S (\delta_m^S - \delta_i^S)^2}{RT} \quad (4)$$

$$\ln \gamma_i^L = \frac{V_i^L (\delta_m^L - \delta_i^L)^2}{RT} \quad (5)$$

式中: δ_i^S 、 δ_i^L 分别为组分*i*的固相、液相溶解度参数; δ_m^S 、 δ_m^L 分别为固相、液相混合物的平均溶解度参数。

由此得到组分*i*的固液平衡常数:

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L f_i^{OL}}{\gamma_i^S f_i^{OS}} \quad (6)$$

上式可以表示为:

$$K_i^{SL} = \exp \left\{ \left[\frac{\Delta H_i}{RT_i} \left(\frac{T_i}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_{pi}}{R} \left(\frac{T_i}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_{pi}}{R} \ln \frac{T_i}{T} + \frac{V_i}{RT} [(\delta_m^L - \delta_i^L)^2 - (\delta_m^S - \delta_i^S)^2] \right] \right\} \quad (7)$$

除了相平衡方程以外,当系统达到平衡后,还应满足质量平衡方程和归一化方程,在沥青混合复杂的体系中,取 1 mol 为分析单位,应满足下列条件:

$$n_L + n_S = 1 \quad (8)$$

$$n_L x_i^L + n_S x_i^S = Z_i \quad (9)$$

$$\sum x_i^L = \sum x_i^S = \sum Z_i = 1 \quad (10)$$

式中: n_S 、 n_L 分别为平衡时固液物质的量; Z_i 为组分*i*的总物质的量。

由式(8)、(9)可得固液两相的摩尔分数计算公式为:

$$x_i^S = \frac{Z_i K_i^{SL}}{1 + n_S (K_i^{SL} - 1)} \quad (11)$$

$$x_i^L = \frac{Z_i}{1 + n_s(K_i^{SL} - 1)} \quad (12)$$

下面构建关于 n_s 的函数 $F(n_s)$ 。

令 $F(n_s)$ 为式(11)、(12)两式分别求和后的差,即:

$$F(n_s) = \sum x_i^S - \sum x_i^L = \sum \frac{Z_i(K_i^{SL} - 1)}{1 + n_s(K_i^{SL} - 1)} = 0 \quad (13)$$

该方程即是求解固相物质的量的数学模型方程。函数 $F(n_s)$ 的零点即为系统达到平衡时的固相 n_s 。采用牛顿迭代法对该方程进行数值求解,得到的 n_s 包含了所有组分。要计算析出的石蜡量,还需要由 n_s 乘以所有正构烷烃组分占固相的百分数总和。

$$S_p = n_s \times \sum x_i^S (i \in P) \quad (14)$$

式中: S_p 为析蜡量; $\sum x_i^S$ 表示所有 P(正构烷烃)组分占固相的百分数总和。

1.2 参数计算

根据热力学原理, WONG^[11]提出了以下两种正构烷烃热力学参数的相关性。

$$T_i = 374.5 + 0.02617 \times M_i - 20172/M_i, \quad M_i < 450 \quad (15)$$

$$T_i = 411.4 - 32326/M_i, \quad M_i > 450 \quad (16)$$

$$\Delta H_i = 0.1426 \times T_i \times M_i \quad (17)$$

式中: M_i 为组分 i 的分子量。

有研究发现,当向正构烷烃中加入其他支链时,其熔化焓会下降,这被称为熔化焓的分支效应^[12]。正构烷烃的熔化焓通常是一个很大的值,在蜡析出的模型计算中占主导地位,因此,正构烷烃组分的熔化焓等于正构烷烃的 WONG 相关性公式乘以一个待估计的因子 a ,然后通过以下公式(18)来考虑熔化热的分支效应:

$$\Delta H_i = a \times (0.1426 \times T_i \times M_i) \quad (18)$$

参数 a 是一个小于 1 的值,在沥青体系中,这是一个难以预测的参数,因为尚不清楚重组分对分支效应的影响规律。

LIRA-GALEANA 等^[7]通过试验给出了异构烷烃、环烷烃的熔点和熔化焓的相关性公式。对于芳香分,熔点的相关性公式和异构烷烃相同, PAN 等^[13]给出了熔化焓的相关性公式。其中,异构烷烃、环烷烃的熔点公式为:

$$T_i = 333.46 - 419.01 \times \exp(-0.00855 \times M_i) \quad (19)$$

相变之间的热容变化在蜡析出的预测中是不可忽视的, SCHOU PEDERSEN 等^[6]分析了热容的差异,发现它是温度的线性函数,并且与分子量成比例,其公式为:

$$\Delta C_{pi} = kM_i + bT_i \quad (20)$$

通过对大量试验的研究, SCHOU PEDERSEN 得到参数 k 、 b 分别为 $0.3033 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 和 $-4.635 \times 10^{-4} \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$ 。

各组分的分子量 M_i 按照 LEELAVANICHKUL^[14] 论文中的经验公式计算。溶解度参数是模型中又一个重要参数,针对沥青的溶解度参数,有许多学者进行了研究。本文采用 RIAZI 等^[15]、ERICKSON 等^[16]建立的溶解度参数计算公式。

1.3 数值计算

对于蜡析出温度,即对应于没有固相析出,只存在液相组分的系统,此时 $n_s=0$,并通过对溶液进行完全理想性假设,即 $\gamma_i^L = \gamma_i^S = 1$,并给定初始计算温度,利用牛顿迭代法就可以算出沥青胶结料的蜡析出温度(wax precipitation temperature, WPT)。

对于蜡析出曲线的数值计算,按照如下步骤进行。

1) 确定 n_s 和 K_i^{SL} 初值。 n_s 初值取为 0.5, K_i^{SL} 由公式(21)进行计算。在取初值时,假设 $\gamma_i^L = \gamma_i^S = 1$,即 K_i^{SL} 的初值为:

$$K_i^{SL(0)} = \exp \left[\frac{\Delta H_i}{RT_i} \left(\frac{T_i}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_{pi}}{R} \left(\frac{T_i}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_{pi}}{R} \ln \frac{T_i}{T} \right] \quad (21)$$

2) 确定迭代公式,对 $F(n_s)$ 求导可得:

$$F'(n_s) = - \sum \frac{Z_i(K_i^{SL} - 1)^2}{1 + n_s(K_i^{SL} - 1)^2} \quad (22)$$

根据牛顿迭代公式,则有:

$$n_s^{i+1} = n_s^i - \frac{F(n_s^i)}{F'(n_s^i)} \quad (23)$$

式中: n_s^{i+1} 为第 $i+1$ 次迭代的 n_s 值,按照此迭代法,重新计算 n_s 值。

3) 根据重新得到的 n_s 值,根据式(11)和(12)计算 x_i^S 、 x_i^L 。

4) 由 x_i^s, x_i^l 计算 δ_i^s, δ_i^l , 并由 δ_i^s, δ_i^l 更新 $K_i^{sl}, F(n_s), F'(n_s)$ 的值。

5) 检查是否满足 $|F(n_s)| \leq 1 \times 10^{-5}$, 若满足条件, 则此时的 n_s 值即为所求固相的物质的量, 若不满足条件, 则重复步骤2)、3)、4)直至满足条件。

2 材料与试验

2.1 试验材料

本文选取了来自美国公路战略研究计划 (strategic highway research program, SHRP) 材料参考库 (MRL) 的两种沥青黏合剂 AAM-1 和 AAC-1 为试验材料。它们作为沥青黏合剂, 常被用于验证某种测试方法对不同沥青黏合剂的适用性, 以及作为基础黏合剂, 常被用于验证某种改性剂的效果。本研究选取的这两个试验材料都具有较高的蜡含量, 因此便于试验测量和理论建模。两个试样的相关信息如表1所示。

表1 沥青 AAM-1、AAC-1 的部分信息

Table 1 Partial information of asphalt AAM-1 and AAC-1

测试指标	规范	试样	
		AAM-1	AAC-1
未老化			
车辙因子 (58 °C)/kPa	AASHTO T5	2.43	1.081
车辙因子 (64 °C)/kPa	AASHTO T5	1.15	0.510
PAV 老化			
蠕变刚度 (-18 °C)/MPa	AASHTO T313	150	235
蠕变速率 (-18 °C)	AASHTO T313	0.372	0.315
蠕变刚度 (-24 °C)/MPa	AASHTO T313	457	366
蠕变速率 (-24 °C)	AASHTO T313	0.256	0.239
PG 分级	AASHTO M320	PG64-28	PG58-28

2.2 试验方法

2.2.1 变温红外光谱

变温傅里叶变换红外光谱 (variable temperature Fourier transform infrared spectroscopy, VT-FTIR) 是大多数实验室可进行的一种研究沥青化学组成的简单、直接的方法。进行沥青的 VT-FTIR 试验时, 不到 1 min 即可获得光谱结果。通过这种方式, 可以直接测试沥青在不同低温下的蜡结晶单元, 且并不会产生热滞后现象。

试验从 130 °C 的高温开始, 在恒温 10 min 后, 每 10 °C 记录一次光谱, 在 -30~0 °C 测试温度间隔

设置为 5 °C, 以提高数据密度。使用红外光谱仪仪器自带的软件对 1 402 ~ 1 324 cm^{-1} (S_1) 以及 735 ~ 715 cm^{-1} (S_2) 之间的峰面积进行积分, 计算换算光谱面积 (S_2/S_1) 并绘制其与温度之间的关系, 以此为基础进行蜡析出量的计算^[17]。通过绘制高温及低温范围内 S_2/S_1 与温度之间的关系图, 然后将两个温度范围内的趋势线进行相交, 可以确定沥青胶结料的蜡析出温度, 并根据公式 (24) 计算沥青胶结料中的固体结晶蜡含量:

$$w_{\text{wax}} = 0.097 \times \frac{(S_2/S_1 - (S_2/S_1)|_e)}{S_2/S_1} \quad (24)$$

式中: w_{wax} 为沥青胶结料中的固体结晶蜡含量; S_2/S_1 为测得的换算光谱面积; 下标 e 表示从液态范围线性外推得到的换算光谱面积。

2.2.2 沥青四组分试验

为了构建蜡析出的理论模型, 获取沥青材料的具体组分分布是必要的。沥青四组分试验是道路领域的常见试验^[18], 该试验是进行理论计算的第一步。在传统的四组分法中, 一方面, 饱和分可以细分为正构烷烃和异构烷烃, 而在沥青中发生结晶析出的往往是饱和的正构烷烃, 因为异构烷烃和环烷烃具有更低的熔点; 另一方面, 在从 100 °C 降温到 -50 °C 的过程中, 沥青质和胶质基本不发生相变, 因此可以不将沥青质和胶质组分考虑在其中。本文通过四组分试验获得沥青的饱和分和芳香分, 另外两种组分沥青质和胶质在此次试验中被忽略。

2.2.3 高温气相色谱仪

气相色谱技术被广泛应用于小分子量复杂组分物质的定量分析。它利用物体的沸点进行气化分离, 以气体作为流动相, 利用各组分在流动相和固定相之间作用的差异性进行分离并显示。该设备工作原理如图1所示, 在该技术中, 核心要件是分离系统中色谱柱的选择, 色谱柱的温度范围关系到能够测量的碳数范围, 其极性和非极性关系到分离组分的敏感性和最后色谱效果。由于沥青材料和组分的复杂性, 需要根据不同的试验目的为不同的组分选择色谱柱^[19-20]。

在传统石蜡的气相色谱图中, 没有考虑到饱和分中的正构烷烃不一定具有连续性, 因此此种方法不可靠。质谱技术通过对气相色谱得到的

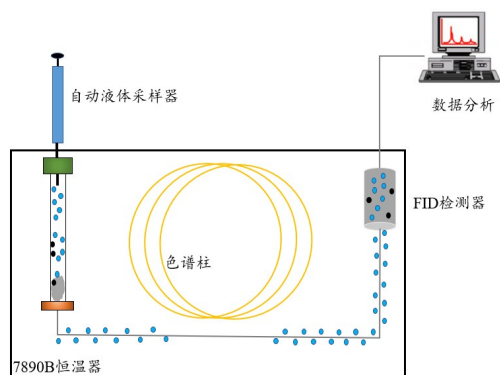


图1 气相色谱工作原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of gas chromatography working principle

峰进行解释谱图或进行谱库检索以识别未知样品的组成,具有更强的准确性,可以实现对每一个峰的单峰识别和检测。同时,高温气相色谱试验能够区别饱和分中的正构烷烃和异构烷烃,进而获得具体的P、N、A分布,并将其作为理论计算模型的输入参数。

定性分析后,各组分的定量计算按照式(25)进行:

$$\frac{A_n}{x_n} = \frac{A_{30}}{x_{30}} \quad (25)$$

式中: A_n 表示所求组分的色谱峰面积; A_{30} 表示C30单独的色谱峰面积; x_n 表示所求组分的质量浓度,g/mL; x_{30} 表示C30的质量浓度,g/mL。

3 结果

3.1 模型与试验的结果对比

热力学参数的计算对建模的结果有着重要影响,其中,熔点和熔化焓反映了物体在相变过程中温度与能量的变化关系。这种关系是十分复杂的,特别是在沥青这种成分冗杂的体系里,相较于单质的物理特性,该体系中的物理性质更容易受到其他组分的影响。本文为了考虑正构烷烃组分熔化热的分支效应以及重质组分芳香分对体系热力学性质的影响,在基本的理论基础之上加入了参数 a 和 c 。即相对于公式(19),本研究采用的改进公式为:

$$T_i = c \times [333.46 - 419.01 \times \exp(-0.00855 \times M_i)] \quad (26)$$

由式(26)可知,芳香分的熔化焓与其熔点线性相关,因此,参数 c 能够统一考虑该组分热力学性质的影响。

3.1.1 蜡析出曲线

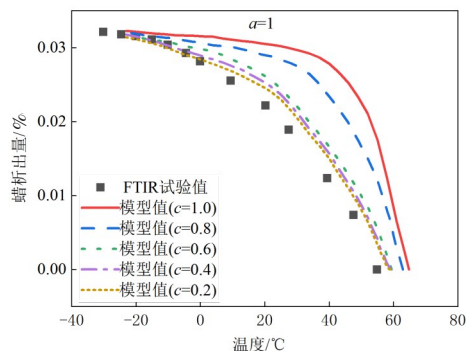
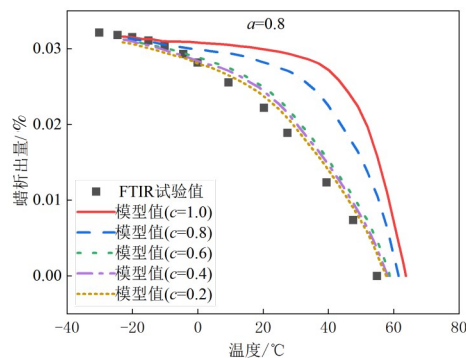
需要说明的是,应十分重视对于热力学性质“高估”的尺度问题,针对参数 a 、 c ,本研究设置了下表2所示的参数组合。

表2 参数 a 、 c 的取值组合Table 2 Selected values for parameters a and c

参数	a				c				
取值	1.0	0.8	0.5	0.3	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2

在 a 、 c 不同取值组合下,对沥青试样AAM-1和AAC-1采用模型进行计算蜡析出量的理论预测结果,并将其与FTIR试验结果进行对比,如图2和图3所示。

由图2~3可以看出,参数 a 、 c 的变化与蜡析出曲线的变动有着十分明显的关系。在参数 a 固定时,随着参数 c 逐步减小,不仅试样的蜡析出温度在降低,而且析出过程中的剧烈程度也在减弱,从而更加切合实际情况,即随着 c 的减小,模型预测结果将进一步趋向试验结果。但是,当参数 c 小于0.6之后,随着其逐渐减小,曲线变化的幅度相较于之前减弱,甚至在 $a=0.3$ 时, $c=0.6$ 、 0.4 、 0.2 的三条

(a) $a=1$ (b) $a=0.8$

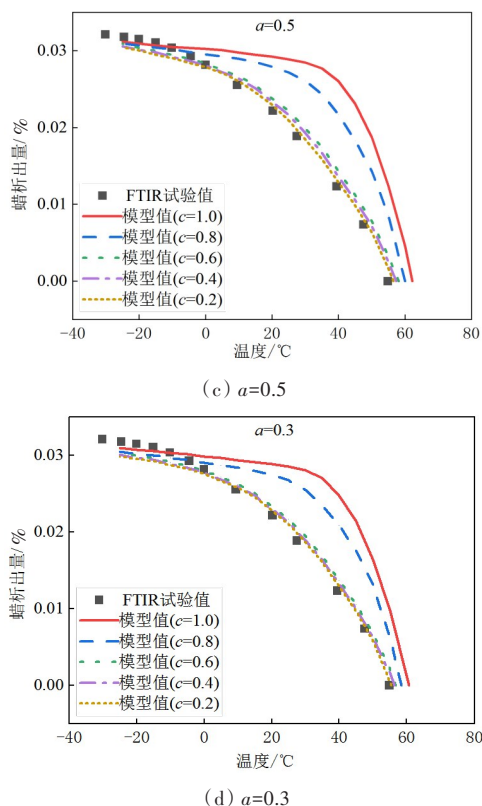


图2 沥青AAM-1在参数 a 、 c 各种取值下蜡析出量的理论预测与FTIR试验对比结果

Fig. 2 The comparison results of theoretical prediction and FTIR test of wax precipitation for asphalt AAM-1 with various values of parameters a and c

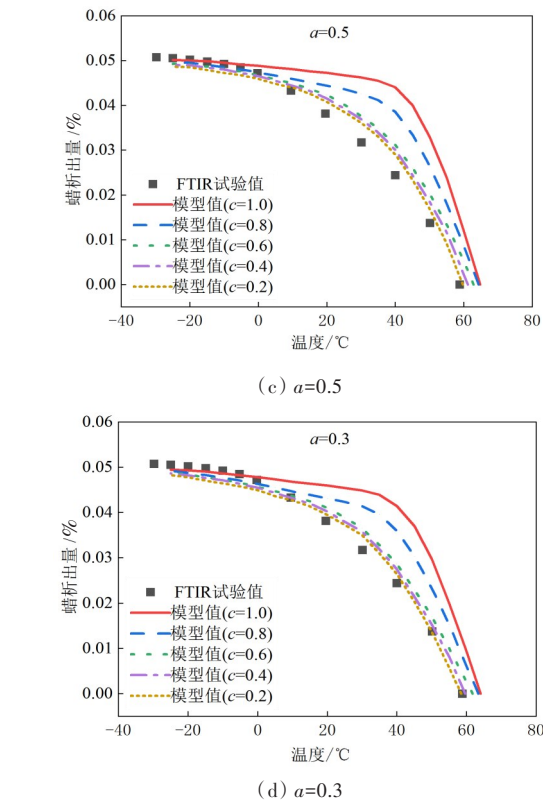
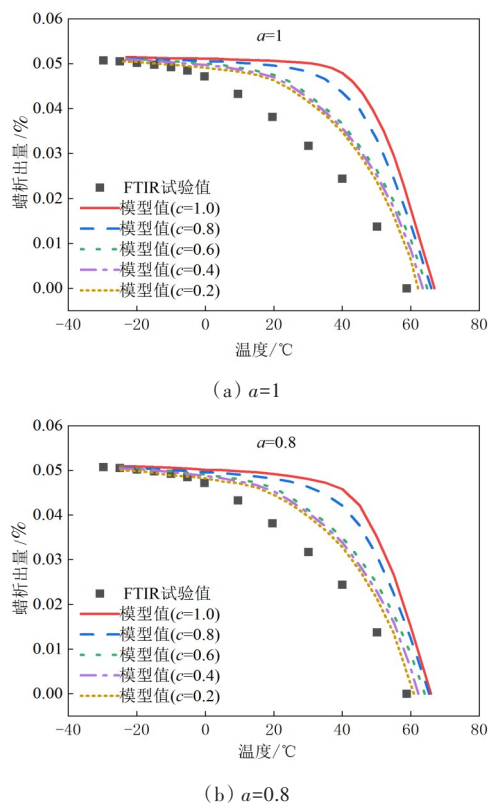


图3 沥青AAC-1在参数 a 、 c 各种取值下蜡析出量的理论预测与FTIR试验对比结果

Fig. 3 The comparison results of theoretical prediction and FTIR test of wax precipitation of asphalt AAC-1 under various values of parameters a and c

曲线几乎无法用肉眼进行区别,这一现象在两个试样中都存在。在本研究中被认为这一现象是对芳香分性质“弱化”的极限,在 $c=0.6$ 之后,继续弱化重质组分芳香分的热力学性质将不再合适,换句话说,对芳香分组分的熔点和熔化焓乘以弱化因数 c ,在沥青体系中,该值取为0.6最为合适。

3.2 沥青组分对蜡析出的影响

不同的组分对蜡析出的影响作用是不同的,“正规溶液理论”对此给出了很好的解释。将沥青视为溶液体系后,将正构烷烃组分视作溶质,其他组分视作溶剂,那么,对溶质正构烷烃从溶液中析出起到影响作用的有以下两点:一是溶质的组成情况;二是溶剂(或者溶质)的摩尔分数情况。

3.2.1 正构烷烃对蜡析出的影响

高碳数的正构烷烃逐渐析出后,随着温度降低,后续碳数小、熔点低的组分陆续析出,在不同的温度下,析出的蜡的碳数分布应该是不同的。这样的规律在沥青这个复杂的体系中依然存在,在较高的温度析出的蜡中,应该含有更多高碳数

的蜡,随着温度降低,中低碳数的蜡开始析出且比例增加,将试样 AAM-1 在 52、39、27 °C 三个温度以及试样 AAC-1 在 55、45、35 °C 三个温度下析出的蜡的组成进行分析,得到的试验结果如图 4 所示。

试样在某温度下的蜡析出量,等于该温度下析出蜡的总量减去上一个温度下析出蜡的总量,该值能反映出在该温度时析出蜡的组成情况,设置温度差值为 1 °C。通过图 4 可以看出,试样 AAM-1 在 52 °C 析出的蜡中,主要为 C16~C39+ 的高碳数正构烷烃组分,且总含量较大,当温度下降到 39 °C 时,则主要以 C12~C30 的组分为主,当温度为 27 °C 时,组分则以碳数更小的 C10~C13 为主,且含量持续降低,这解释了蜡析出行为先快后缓趋势的原因。试样 AAC-1 显示了相同的规律,但存在一些不同,这是由于二者的正构烷烃分布特征不同导致的^[21]。

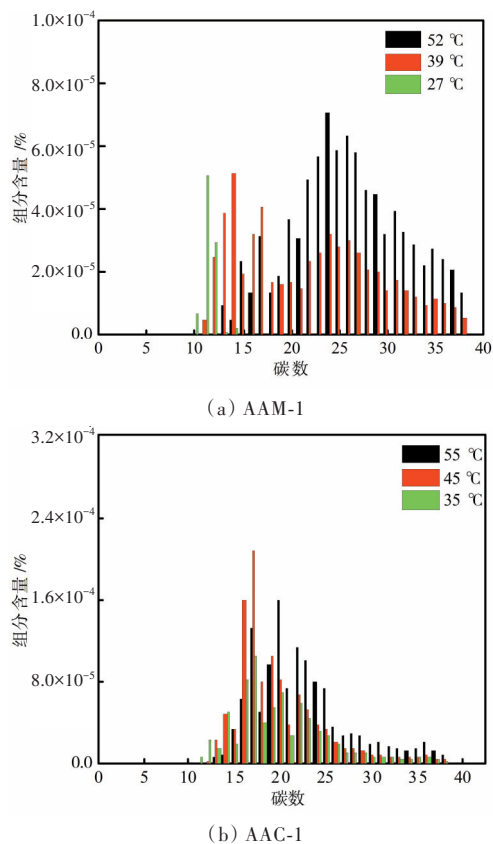


图 4 沥青 AAM-1 和 AAC-1 在某些温度点析出的蜡的组成情况

Fig. 4 Composition of wax precipitated from asphalt AAM-1 and AAC-1 at a certain temperature p

图 5 所示为三种具有代表性的正构烷烃分布情况,其中“分布 1”代表高碳数组分较多的沥青,

“分布 2”代表正构烷烃具有正态分布特征的沥青,该类沥青的正构烷烃集中在中低碳数,而高碳数和较低碳数的含量较少,这也是沥青中最常见的一种分布情况,比如本文使用到的试样就基本满足这类分布情况。“分布 3”是与“分布 1”完全相反的情况,更多的正构烷烃集中在较低的碳数附近。将三种正构烷烃分布的总含量设置相同,均为 10%,其他组分的含量和分布等条件也都进行相同的设置,然后进行建模计算,得到的结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,分布 1 由于有更多高碳数的蜡,其蜡析出温度比分布 2 和分布 3 的蜡析出温度分别高出 0.4 和 0.9 °C,并且具有更快的析出速度,使得该条曲线比另外两条更陡。在 40 °C 时,分布 1 的蜡析出量比分布 2 和分布 3 的分别高出约 30% 和 14%。这样的结果初步解释了沥青中蜡的分布与其析出行为之间的相互关系,有效验证了上述论证。

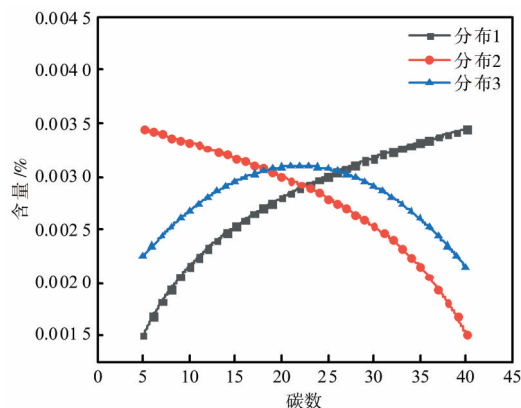


图 5 三种具有代表性的正构烷烃的组成含量分布
Fig. 5 Composition of three representative n-alkanes

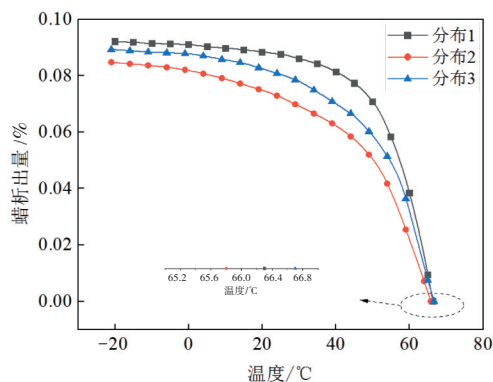


图 6 三种正构烷烃分布计算的蜡析出曲线结果
Fig. 6 Results of wax precipitation curves for calculating the distribution of three normal alkanes

3.2.2 芳香分对蜡析出的影响

与正构烷烃不同,芳香分组分对于蜡析出的影响在于其摩尔分数的多少有关,而与其分布规律关系不大。在沥青的“正规溶液理论”里,当温度一定时,正构烷烃析出形成结晶蜡与溶剂的含量(或者溶质的含量)相关。传统溶液中溶质的溶解度即为该理论中的相容性问题,而高含量芳香分是沥青特有的性质,其含量影响着溶液中蜡与重组分的相容性,从而影响蜡的析出行为。

本文设计了下图7所示的四种含量情况,其中“含量1”“含量2”“含量3”“含量4”分别表示芳香分在沥青系统中摩尔分数分别为20%、40%、60%和80%。其他条件如芳香分分布情况、其他组分的含量与分布情况设置完全相同,进行建模计算得到的结果如图8所示。

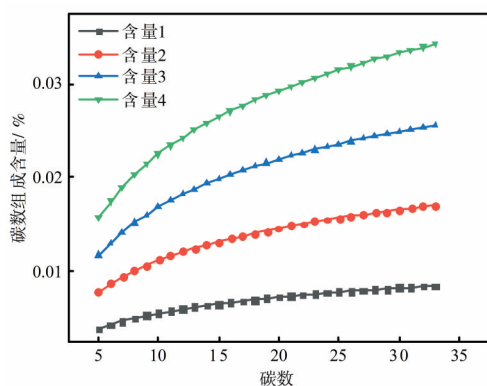


图7 四种芳香分碳数组成含量分布

Fig. 7 Content of four aromatic carbon components

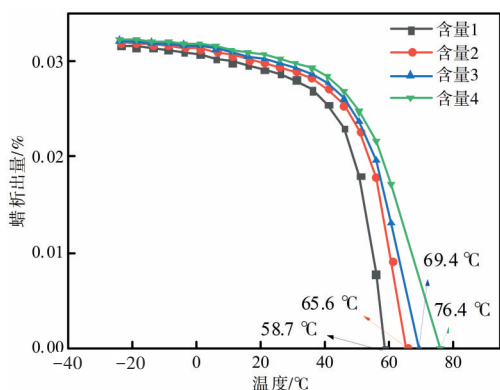


图8 四种芳香分含量计算的蜡析出曲线结果

Fig. 8 Results of wax precipitation curves for calculating the content of four aromatic components

由图8可以看出,随着重质芳香分含量的增多,蜡析出温度升高,其摩尔分数为20%、40%、60%和80%时,蜡析出温度分别为58.7、65.6、69.4

和76.4 °C。这种较大的差异,显示了重质组分的相容性对于蜡析出温度的影响程度,芳香分增多导致沥青系统整体“熔点”上升,从而间接提高了体系中蜡的析出温度,这就是轻质石油要在较低的温度下才能发生蜡的沉淀,而重质沥青在较高的温度下才有蜡析出的原因。

将四种芳香分含量对应的蜡析出温度绘制成图9。由图9可以发现,蜡析出温度几乎保持着与芳香分含量的线性增长关系,这种关系还需进一步验证,并且作者猜测在芳香分低含量(20%以下)和高含量(80%以上)时,这种线性关系可能存在较大误差,因为芳香分含量太低,系统中则以蜡的性质为主导,蜡的析出行为更加偏向单质的析出。另外,为保证蜡的正常含量,芳香分的含量占比又不能太高。太高和太低的芳香分含量都不符合沥青材料的实际情况,因此,对于沥青材料,这种线性关系是极有可能存在的。

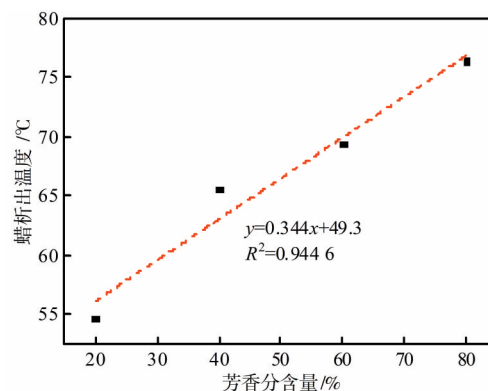


图9 芳香分含量与蜡析出温度的关系

Fig. 9 Relationship between aromatic content and wax precipitation temperature

4 讨论

本研究以热力学相平衡理论和正规溶液模型构建了沥青胶结料的蜡析出模型,通过试验得到沥青胶结料的组分含量,并将其输入模型中得到沥青的析蜡点温度和蜡析出曲线。

1) 多年来,沥青中蜡结晶析出的理论研究一直处于停滞状态,其中,除了难以找到适合沥青材料的理论模型基础之外,更重要的一点是难以对沥青中重质组分的性质进行表征和测量。本研究之所以能够打破这个僵局,源自于将沥青组分科

学合理地划分为P、N、A三种组分的大胆假设,从而拓宽了沥青析蜡理论预测的研究方向,使得对沥青中的蜡结晶析出行为进行理论预测成为可能。

2) 用热力学相平衡理论解释沥青中蜡的析出是可行的。在高温时沥青为液相,处于流动状态,低温时沥青为固态,所以,沥青在某个时刻必然处于固液共存的两相体系,且此时沥青处于热力学平衡状态。因此,以相平衡理论作为蜡析出预测模型的基础,与试验得到的结果具有一致性。值得注意的是,从试验条件上说,本文所建立的模型主要针对蜡含量高的沥青,且都是在降温过程中完成的试验。从模型建立上说,将沥青视为一个热力学固-液平衡体系,假设沥青中蜡的析出是一个可逆过程,当体系的热力学条件变化时,蜡就会结晶析出。

3) 在分析沥青组分及采用高温气相色谱试验对各组分定量分析时,发现沥青质、胶质等大分子难以达到将高碳数组分进行气化分离的温度,并且在降温过程中,沥青质和胶质基本不发生相变,始终保持固相状态。所以,本文中蜡析出模型可不将沥青质和胶质组分考虑其中。但在实际的蜡析出过程中,沥青质和胶质是对蜡的析出有影响的,已有论文对此进行了报道。此后的研究可以通过先进技术分析沥青质的组成成分,并将其加入蜡析出模型当中。

4) 沥青的蜡含量预测模型的准确性与热力学参数计算有关,本文大部分参数是按照原油的蜡析出模型的经验公式进行计算的,但是关键参数——熔点和熔化焓没办法简单按照纯物质进行计算。对比传统的蜡析出模型,本模型在热力学参数计算上做出了改进,不仅是因为沥青和原油本身物质的不同,而且考虑到这两个参数很容易受到其他组分的影响,还考虑到异构烷烃的存在导致的分支效应和芳香分的影响,所以加入了两个参数,使熔点和熔化焓的计算更加合理。

5) 沥青中蜡含量的检测技术多为试验手段,包括黏度法、热力学法、光谱法等,但是这些试验方法有的耗时较长,有的对样品要求较高(样品需要有一定的蜡含量),但是本文提出的蜡含量预测理论模型有效地避免了上述缺点,是一种基于理论模型的原位检测技术,通过微量的样品分析,能

够在不损害样品的情况下分析沥青自身的物质组成,同时精确地定量测量沥青中蜡的含量。

5 结论

本研究聚焦于在降温过程中沥青析出蜡的现象,用VT-FTIR法进行蜡析出温度和析出量的试验表征,通过四组分试验和高温气相色谱试验对沥青组分进行提取和定性定量分析,同时从热力学和相平衡角度对该行为进行理论分析和建模预测,再通过红外光谱法得到蜡析出温度。得到如下结论:

1) 热力学相平衡理论解释了沥青中蜡的析出现象,在高温流动状态和低温固态之间,沥青在某一温度下必然处于固液两相体系的热力学平衡状态。这一理论提供了蜡析出预测的理论基础,且预测结果与试验结果一致。

2) 本研究的蜡含量预测模型的准确性与热力学参数计算密切相关。相较传统的模型,本文模型改进了热力学参数的计算,考虑了沥青的特性以及异构烷烃和芳香分的影响,使得熔点和熔化焓的计算更加合理。这些改进为蜡析出模型提供了更准确的预测能力,为沥青工程应用提供了更可靠的理论支持。

3) 未来研究应考虑沥青质和胶质组分对蜡析出的影响,并需要进一步开展试验确定溶解度参数,以提高预测的准确性。

4) 通过理论预测和试验表征,探究了蜡析出温度和蜡析出曲线,研究了影响蜡析出的内外因素,阐明了蜡析出规律,为解决沥青路面耐久性问题,开发蜡基温拌剂以及蜡抑制剂提供了理论支持。

[参考文献]

- [1] 张昌祥,张玉贞,郭燕生,等.关于石油沥青中的蜡含量问题(四):蜡含量对沥青性质的影响[J].石油沥青,1992(1):48-50,27.
ZHANG Changxiang, ZHANG Yuzhen, GUO Yansheng, et al. About the wax content in petroleum asphalt (4): the effect of wax content on the properties of asphalt[J]. Petroleum Asphalt, 1992(1):48-50,27.
- [2] KOVINICH J, KUHN A, WONG A, et al. Wax in asphalt: a comprehensive literature review [J].

- Construction and Building Materials, 2022, 342: 128011. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.128011.
- [3] DING H B, LIU H, QIU Y J, et al. Effects of crystalline wax and asphaltene on thermoreversible aging of asphalt binder [J]. International Journal of Pavement Engineering, 2022, 23 (11): 3997–4006. DOI: 10.1080/10298436.2021.1931199.
- [4] HAMMAMI A, RATULOWSKI J, COUTINHO J A P. Cloud points: can we measure or model them? [J]. Petroleum Science and Technology, 2003, 21 (3/4): 345–358. DOI: 10.1081/lft-120018524.
- [5] WON K W. Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures [J]. Fluid Phase Equilibria, 1986, 30: 265–279. DOI: 10.1016/0378-3812(86)80061-9.
- [6] SCHOU PEDERSEN K, SKOVBOG P, ROENNINGSSEN H P. Wax precipitation from North Sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling [J]. Energy & Fuels, 1991, 5 (6): 924–932. DOI: 10.1021/ef00030a022.
- [7] LIRA-GALEANA C, FIROOZABADI A, PRAUSNITZ J M. Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures [J]. AIChE Journal, 1996, 42 (1): 239–248. DOI: 10.1002/aic.690420120.
- [8] PAULY J, DAUPHIN C, DARIDON J L. Liquid-solid equilibria in a decane+multi-paraffins system [J]. Fluid Phase Equilibria, 1998, 149 (1/2): 191–207. DOI: 10.1016/S0378-3812(98)00366-5.
- [9] COUTINHO J A P, ANDERSEN S I, STENBY E H. Solid-liquid equilibrium of n-alkanes using the chain delta lattice parameter model [J]. Fluid Phase Equilibria, 1996, 117 (1/2): 138–145. DOI: 10.1016/0378-3812(95)02946-X.
- [10] 高志敏. 含蜡油蜡析出特性预测研究 [D]. 西安: 西安石油大学, 2022. DOI: 10.27400/d.cnki.gxasc.2022.000935.
- GAO Zhimin. Prediction of wax precipitation characteristics of wax containing wax oil [D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2022. DOI: 10.27400/d.cnki.gxasc.2022.000935.
- [11] WON K W. Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures [J]. Fluid Phase Equilibria, 1986, 30: 265–279. DOI: 10.1016/0378-3812(86)80061-9.
- [12] MEHLING H, WHITE M A. Analysis of trends in phase change enthalpy, entropy and temperature for alkanes, alcohols and fatty acids [J]. Chemical Physics Impact, 2023, 6: 100222. DOI: 10.1016/j.chphi.2023.100222.
- [13] PAN H Q, FIROOZABADI A, FOTLAND P. Pressure and composition effect on wax precipitation: experimental data and model results [J]. SPE Production & Facilities, 1997, 12: 250–258. DOI: 10.2118/36740-PA.
- [14] LEELAVANICHKUL P, DEO M D, HANSON F V. Crude oil characterization and regular solution approach to thermodynamic modeling of solid precipitation at low pressure [J]. Petroleum Science and Technology, 2004, 22 (7/8): 973–990. DOI: 10.1081/lft-120038721.
- [15] RIAZI M R, AL-SAHHAFF T A. Physical properties of heavy petroleum fractions and crude oils [J]. Fluid Phase Equilibria, 1996, 117 (1/2): 217–224. DOI: 10.1016/0378-3812(95)02956-7.
- [16] ERICKSON D D, NIESEN V G, BROWN T S. Thermodynamic measurement and prediction of paraffin precipitation in crude oil [C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Houston: Society of Petroleum Engineers, 1993. DOI: 10.2118/26604-MS.
- [17] DING H B, HESP S A M. Quantification of crystalline wax in asphalt binders using variable - temperature Fourier - transform infrared spectroscopy [J]. Fuel, 2020, 277: 118220. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118220.
- [18] 交通运输部公路科学研究院. 公路工程沥青及沥青混合料试验规程: JTG E20—2011 [S]. 北京: 人民交通出版社, 2011.
- Research Institute of Highway Ministry of Transport. Standard test methods of bitumen and bituminous mixtures for highway engineering: JTG E20—2011 [S]. Beijing: China Communications Press, 2011.
- [19] BEENS J. The role of gas chromatography in compositional analyses in the petroleum industry [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2000, 19 (4): 260–275. DOI: 10.1016/S0165-9936(99)00205-8.
- [20] 杨红. 石蜡碳分布及正构烷烃含量测定: 毛细管气相色谱法 [J]. 石油化工高等学校学报, 2003, 16 (4): 35–39. DOI: 10.3969/j.issn.1006-396X.2003.04.010.
- YANG Hong. Carbon distribution of the paraffin and determination of the n-alkane content: capillary gas chromatography [J]. Journal of Petrochemical Universities, 2003, 16 (4): 35–39. DOI: 10.3969/j.issn.1006-396X.2003.04.010.
- [21] COUTINHO J A P, DARIDON J L. Low - pressure modeling of wax formation in crude oils [J]. Energy & Fuels, 2001, 15 (6): 1454–1460. DOI: 10.1021/ef010072r.

Preliminary study on theoretical model for prediction of wax content in asphalt

NIU Jianfa¹, XIE Qingshan², DING Haibo²

(1. China Railway Third Bureau Group Third Engineering Co., Ltd., Taiyuan 030006, China; 2. School of Civil Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: [Purposes] The wax content has a great influence on the pavement performance of asphalt, and it is very important to accurately measure and limit the wax content. Commonly used test methods for wax content have problems such as large errors and complex procedures, and it is difficult to reveal the essence of wax crystallization. To solve issue, this paper constructed a prediction model of wax crystallization in asphalt from a theoretical point of view. [Methods] Taking two kinds of asphalts from SHRP (strategic highway research program) as the research objects, the asphalt was regarded as a solid-liquid two-phase system, and a wax precipitation model was constructed based on the phase equilibrium theory and the normal solution model. [Findings] A parameter of a was used to consider the branching effect of the melting heat for n -alkanes, and a parameter of c was used to consider the influence of aromatic content. When the parameter a was 0.3 and c was 0.6, the wax precipitation temperature (wax precipitation temperature, WPT) and wax precipitation curve predicted by the model (wax precipitation curve, WPC) was generally consistent with the test results. A higher carbon number and content of n -alkanes resulted in, more obvious wax precipitation. The increase in aromatic content can lead to an increase in wax precipitation temperature. [Conclusions] By categorizing asphalt components into P (normal alkanes), N (isoalkanes), and A (aromatics), it is feasible to construct a wax content prediction model based on thermodynamics and regular solution theory. Calculations of thermodynamic parameters such as melting point, enthalpy of fusion, and solubility have a substantial influence on the predictive results. The compatibility between normal alkanes and aromatics affects asphalt component interaction, thus exerting an impact on wax precipitation.

Key words: asphalt; wax crystallization; phase equilibrium; four components of asphalt; variable temperature Fourier transform infrared spectroscopy

Manuscript received: 2023-07-26; **revised:** 2023-08-22; **accepted:** 2023-08-30

Foundation item: Engineering service project of the Third Engineering Co., Ltd., China Railway Third Bureau Group "Research on Comprehensive Construction Technology of Low Environmental Impact Upgrading of Existing Highways"; Open Fund project of National and Local Joint Engineering Research Center for Transportation and Civil Engineering Materials (TCM-2023-03)

Corresponding author: Ding Haibo (1990—) (ORCID: 0000-0001-6288-230X), male, associate professor, research interest: teaching and research of pavement materials. E-mail: haibo.ding@swjtu.edu.cn

(责任编辑:赵冰;校对:刘平;英文编辑:李岳林)