

石油沥青

柳永行 范耀华 张昌祥 编著



石油工业出版社

石 油 沥 青

柳永行 范耀华 张昌祥 编著



石油工业出版社

石 油 沥 青

柳永行 范耀华 张昌祥 编著

•

石油工业出版社出版

(北京安定门外外馆东后街甲36号)

化工出版社印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

•

850×1168毫米 32开本 16 $\frac{1}{2}$ 印张 1插页 436千字 印1—8,000

1984年11月 北京第1版 1984年11月 北京第1次印刷

书号: 15037·2469 定价: 2.05元

内 容 提 要

本书全面系统地叙述了石油沥青的化学和工艺生产，对沥青的规格、理化性质、胶体性质等亦作了详细介绍，此外还简单介绍了沥青的新工艺，新用途及发展的方向。

本书可供从事石油沥青的技术和科研人员参考，对交通及建材部门的人员亦有参考价值。

前 言

石油是现阶段最重要的能源之一，也是有机合成工业的主要原料。我国的石油多为重质原油，重油或渣油的含量约占原油的50%左右。重油的合理加工利用是节约石油资源的重大课题。沥青是石油的非能源产品，但在节能方面有着特殊重要的意义。据统计，好的沥青公路较砂石路可节约燃料10~20%。因此，世界各国对道路沥青的研究都予以极大的重视。此外，各种沥青产品还广泛地应用于城建、建材、机电、水工、化工和冶金等部门。由于石油沥青具有粘结性、不透水性、电绝缘性和化学稳定性而用途越来越广泛，又由于它价廉易得而成为理想的筑路材料。现在道路沥青占全部沥青产品的80%以上，可以说没有沥青就没有近代化的公路运输，而没有近代化的公路运输、工农业的发展，科学文化的发展都是不可想像的。仅此一例就可看出石油沥青在国民经济中占有何等重要的地位，对有关石油沥青问题的研究是多么迫切。

本书就是试图比较全面系统地叙述石油沥青的规格、化学组成、理化性质、胶体结构和生产工艺等方面的基本内容；并对石油沥青的化学组成及分析、分离方法参照当代文献作了详细的介绍；在氧化沥青生产工艺，化学机理及尾气处理方面结合我国实际情况进行了广泛深入的讨论；此外对石油沥青的新用途、新工艺也作了相应的介绍。

本书可供从事石油沥青或重油加工的科研、生产及使用等方面技术人员参考，对高等学校石油炼制专业或公路及城市建筑专业的学生也有一定的参考价值。

本书是专门讨论石油沥青问题的第一次尝试，因此不论在编写体例及内容的取舍方面肯定会有许多不妥之处，加之我们水平

43361

的限制，也会有不少缺点和错误，请予以批评指正。

参加本书编写的有范耀华（第一及第十一章），柳永行（第二、三、四、五、八、九、十章），张昌祥（第六、七章），最后由柳永行同志汇总通读。在编写过程中大部分的章节都经过华东石油学院重油研究室的同志讨论研究过，并蒙炼制系的施侠、梁文杰、阚国和等同志的大力协助，特在此表示感谢。

目 录

第一章 概 论	1
第一节 石油沥青的一般概况和在国民经济中的地位	1
第二节 有关沥青的名词和术语	9
第三节 沥青的检验方法及其实用意义	12
第四节 道路沥青的规格和要求	36
第五节 建筑沥青的规格和要求	47
第六节 其他沥青（专用石油沥青）的规格和要求	52
参考文献	57
第二章 石油沥青的化学组成	59
第一节 沥青的元素组成	60
第二节 沥青各组分的重要性质	73
第三节 石油沥青的族组成	100
第四节 石油沥青的结构族组成	105
参考文献	112
第三章 沥青的物理化学性质和胶体结构	115
第一节 沥青的物理性质	115
第二节 沥青的化学性质	130
第三节 沥青的胶体性质	137
参考文献	149
第四章 沥青的耐久性	151
第一节 沥青老化性能的评价	152
第二节 沥青在老化过程中化学组成的变化	157
第三节 沥青老化的主要原因	160

第四节	延长沥青耐久性的可能途径	176
	参考文献	178
第五章	沥青的流变学性质	180
第一节	沥青的力学形态	180
第二节	沥青的粘流性	185
第三节	沥青的粘弹性	196
第四节	沥青的玻璃态	203
	参考文献	205
第六章	石油沥青的生产	206
第一节	用蒸馏法生产道路沥青	206
第二节	用溶剂沉淀法生产道路沥青	227
第三节	用调配法生产沥青	241
	参考文献	259
第七章	用氧化法生产高软化点沥青	262
第一节	空气吹制过程中的化学变化	262
第二节	空气吹制沥青过程的热效应	276
第三节	沥青吹制过程的反应速度	292
第四节	吹制沥青的工艺实践	312
	参考文献	322
第八章	石油沥青分析鉴定的主要方法	325
第一节	液体色谱法	325
第二节	红外吸收光谱	344
第三节	核磁共振	358
第四节	质谱法测定沥青油分中的结构族组成	371
	参考文献	380
第九章	沥青化学族组成的分析方法	382
第一节	三组分法	382
第二节	四组分法	385
第三节	影响分离的因素	387
第四节	多组分法	392

第五节 其他化合物的分析方法.....	412
参考文献.....	426
第十章 沥青结构族组成的分析.....	429
第一节 沥青平均化学结构的表示方法.....	430
第二节 平均分子量.....	435
第三节 石油沥青结构族组成的分析方法.....	452
参考文献.....	471
第十一章 从沥青制造碳素材料及沥青的新用途.....	473
第一节 以石油沥青为原料制造碳素材料.....	473
第二节 石油沥青的新用途.....	484
参考文献.....	489
附 录.....	490

第一章 概 论

第一节 石油沥青的一般概况和 在国民经济中的地位

据历史记载，远在公元前3800年到2500年间，人类就开始使用沥青。大约在公元前1600年，就有人在约旦河流域的上游开发沥青矿井一直延续到现在。据统计，1890年至1900年期间，仅在该地就采掘出66000吨辉沥青矿，用船装运到美国去制涂料^[1,2]。

第一条用沥青铺筑的路面约在公元前600年在巴比伦出现，但这种技艺不久便失传了。一直到十九世纪，人们才又用沥青来筑路。

大约在公元前50年，人们将沥青溶解于橄榄油中，制造沥青油漆涂料。约在公元200年到300年，沥青开始被人们用于农业，用沥青和油的混合物涂于树木受伤的地方，以促进组织的愈合，也有人在树干上涂刷沥青以防虫害。

据文献记载，煤焦油沥青是1681年英国人所发现的。稍后，德国人莫帕吉尔用一层煤焦油同一层油砂细粒和铁矿渣的混合物，相间地铺在木板上，以建造平顶屋面。1835年在巴黎首先用沥青铺筑路面（人行道），约20年后，巴黎又出现了碾压沥青铺筑的路面。

自从沥青用作铺路以后，由于其性能良好，对沥青的需求量迅速增加。自天然原油蒸馏所得的渣油，由于感受性差，故迫切需要加以处理，以达到提高对热稳定性的目的。大约在1866年，有人采用硫化的方法，即用硫磺与沥青共热的方法，使所得产品软化点上升、针入度降低，商品名曰匹兹堡沥青（Pittsberg flux）。在石油产品的使用中发现氧化可以改变油品的化学性质

和物理性质，在这一认识指导之下，1894年柏尔来成功地用吹空气氧化的办法，达到了提高沥青软化点，降低针入度的目的，因此氧化沥青也叫做柏尔来沥青。

人们在筑路或其他作业时，常感到沥青需要加热，使用上很不方便，1910年又发明了**在沥青中添加煤油、柴油或汽油之类轻油品的稀释沥青**，直到本世纪30年代才大量使用稀释沥青。近数十年来，**乳化沥青**的问世，很快为人们所喜爱，并有逐渐取代稀释沥青的趋势。

目前，世界各国沥青需求量的绝大部分来自石油加工所得**重油或渣油的氧化产品**。

解放前，我国石油沥青的基础十分薄弱。建国后，随着石油工业的迅速发展，沥青生产也得到长足的进展。在沥青生产工艺方面，目前已普遍推广**塔式连续氧化工艺、链斗式沥青成型机以及氧化沥青尾气的焚烧处理等新工艺、新设备**。基本上改变了过去用单独釜式生产氧化沥青的落后状态，并大大减轻了废水、尾气等对环境的污染。此外，还发展了采用溶剂脱沥青的过程，这样，采用大庆渣油在生产催化裂化进料或润滑油料的同时，也能生产出合格的道路沥青，为从含蜡原油生产道路沥青摸索出了不少有用的经验。在沥青科研方面，在各有关单位协同配合下也取得了可喜的成绩。特别是1977年以来，沥青的科研和生产取得了很大的进展。目前，我国可以生产**道路石油沥青、建筑石油沥青、普通石油沥青、橡胶沥青、油漆沥青、专用石油沥青和绝缘胶** 7个大类、25个品种的石油沥青^[3]，基本上能满足用户对质量的要求。但是，也应该看到，我国沥青在生产和使用方面，还存在一定的问题，如**沥青的品种还不够齐全，石油沥青的规格标准比较陈旧，有些产品的生产受地区、原料的影响还不很合理等**。可以相信经过努力在不久的将来，这些问题必然会得到合理的解决。

随着科学技术的发展，特别是公路交通事业的发展，石油沥青的需求量在逐年上升。以美国为例，1964年沥青需要量为1607

万吨，1975年达2360万吨。据统计，世界上石油沥青总产值的62.2%用于道路铺装，13.4%用于建筑行业，其他用途约占24.4%。日本1977年石油沥青共销售476.5万吨，其中用于铺路占89.8%、防水工程占6%、其他工业用途占4.9%^①。世界主要国家石油沥青的生产及需要情况见表1-1。

上面已经提到，占沥青生产量的绝大部分被用来铺路。公路在现代化交通事业中，占有不可或缺的重要地位。据我国交通部门的有关资料统计，沥青路面与砂石路面相比具有以下优点：

(1) 可以提高车速。车速从平均30~40公里/时提高到60

表 1-1 世界各国沥青生产及需要^①

单位：万吨

国 名	供 给			国内需要	输 出	需要总计
	生 产	输 入	供给总计			
奥地利	35.1	25.5	60.6	61.5	0.6	62.1
比利时	75.8	6.2	82.0	55.0	26.3	81.3
丹麦	31.8	20.0	51.8	31.5	17.1	48.6
芬兰	21.4	6.2	27.6	30.6	0.2	30.8
法国	358.8	0.2	359.0	313.0	30.0	343.0
西德	380.6	29.1	409.7	384.8	33.1	417.9
希腊	11.2	5.7	16.9	15.2	—	15.2
意大利	186.7	7.7	194.4	180.0	17.3	197.3
荷兰	103.3	14.4	117.7	76.5	44.8	121.3
挪威	8.8	14.1	22.9	28.0	—	28.0
西班牙	118.9	0.5	119.4	90.4	29.1	119.5
瑞典	58.5	10.7	69.3	66.1	31	69.2
瑞士	16.9	17.6	34.5	35.1	—	35.1
土耳其	26.4	2.0	28.4	28.4	—	28.4
英国	189.7	5.9	195.6	186.7	8.2	194.9
加拿大	297.3	0.2	297.5	289.6	—	289.6
美国	2363.5	72.4	2435.9	2495.2	4.1	2499.3
澳大利亚	46.7	0.2	46.9	55.2	—	55.2
新西兰	11.0	—	11.0	9.7	—	9.7
日本	412.1	—	412.1	411.1	2.6	413.7

① 据1976年统计。

公里/时以上。这样可以大大提高日行车里程。

(2) 降低油耗。据统计,在沥青路面上行走同样的里程,与砂石路面相比,可节省油料约20%。

(3) 降低运输成本20~35%。

(4) 延长轮胎行驶里程,由平均5万公里增加到17万公里。

(5) 延长汽车大修里程。由平均6万公里提高到24万公里。提高出车率13.6%。

(6) 节省养路费及材料费20~25%。

由于沥青黑色路面具有以上优点,特别是能够节约油料,降低能耗,所以日益为各国所重视,一些国家的公路指标见表1-2。

解放前,我国公路交通事业十分落后,解放初期,全国公路长度仅有约7万6千余公里,经过三十多年的发展,到现在全国公路长度约80万公里,其中沥青黑色路面已达15万余公里。全国有86%以上公社可以通行汽车,初步形成以各个省会为中心的四

表 1-2 世界各国公路情况①

国名	道路总长 (万公里)	黑色路面 (万公里)	铺装率 (%)	汽车 台数② (万台)	每台汽车 相当长度 (米/台)	国土面积 (万公里 ²)	单位国土 道路长 公里/ 公里 ²	高速公路 (公里)
美国	617.6	298.5	48.3	13995	21.3	936.3	0.32	64635
加拿大	405.6	154.5	38.1	9871	15.7	997.6	0.15	—
西德	47.0	44.6	95	2063	21.6	24.9	1.79	6435
英国	34.5	33.3	96.5	1590	209	23.0	1.45	2224
法国	79.5	70.8	89.0	1853	38.2	55.1	1.29	3894
意大利	29.1	27.1	93.1	1625	16.7	30.1	0.90	5431
荷兰	104.2	86.1	82.6	4158	20.7	3.4	25.3	1839
澳大利亚	83.8	20.8	24.8	6532	3.2	770.4	0.03	—
日本	107.8	42.3	39.2	3141	13.5	37.8	1.12	2195
南朝鲜	45.5	10.9	24.6	219	49.8	9.9	1.10	1142
泰国	32.1	16.3	50.8	657	24.8	51.4	0.32	—
菲律宾	109.7	20.5	18.7	738	27.8	30.0	0.68	—
马来西亚	19.2	15.3	79.7	559	27.4	33.3	0.46	—

① IRF统计,1977年版“World Highway Statistics,1976”。

② 指四轮以上的汽车。

通八达的公路网。但是与先进的工业化国家相比，无论在公路总长度、黑色沥青路面铺装率以及单位国土拥有的道路长度等方面，还存在着一定的差距。

为了加速公路交通事业的发展，提高道路沥青的质量，我国于1977年提出：各炼油厂必须生产符合国家标准道路沥青。仅一年左右的时间，就用含蜡量较多的原油生产出一批从60号到200号的各种道路沥青，为发展我国公路交通事业作出了贡献。1979年初又用国产道路沥青进行了试验路的铺装，以便积累数据，指导生产。

表 1-3 石油沥青种类和用途

针入度级 用途		直 馏 沥 青										氧化沥青			
		0/ 10	10/ 20	20/ 40	40/ 60	60/ 80	80/ 100	100/ 120	120/ 150	150/ 200	200/ 300	5/ 10	10/ 20	20/ 30	30/ 40
铺路用	加热混和			✓	✓	✓	✓	✓	✓						
	沥青乳化液						✓	✓	✓	✓	✓				
	稀释沥青						✓	✓	✓	✓	✓				
屋顶铺设与防水材料									✓	✓	✓		✓	✓	
防潮纸													✓	✓	✓
沥青砖			✓	✓									✓	✓	
接缝材料				✓	✓	✓								✓	✓
沥青涂料		✓	✓	✓								✓	✓	✓	✓
防水用													✓	✓	
油墨		✓	✓									✓	✓		
导火索		✓	✓									✓	✓		
电绝缘黑纸带													✓	✓	
钢管表面涂覆													✓	✓	✓
焦炭粘结剂		✓	✓												
气化用							✓	✓	✓	✓	✓				

除了公路铺装以外，沥青在其他方面亦有广泛的用途，如制造防水材料（石油沥青纸、石油沥青毡及防水膏）、防腐及绝缘材料等。石油沥青在国民经济中的用途见表 1-3。应当指出，表中不能详尽地列出使用的各个方面，而且随着科学技术的不断发展，沥青的用途还在不断地扩大中，例如以沥青为原料制造各种粘结剂、活性炭等，这将在第十一章中介绍。

目前，由石油炼制过程所得到的沥青占绝大多数，但是天然沥青在一些特定的地区或一些特殊需要的场合下，仍然占有一定的地位。现将天然沥青的情况简述如下：

天然产的沥青分为三大类，即天然沥青(Native Asphalts)、沥青矿(Asphaltites)和焦性沥青(Pyrobitumens)。

天然沥青又分为矿物质含量少于10%和矿物质含量高于10%的两个主要类别。当原油渗透到地面上并长期暴露在大气中时，其中所含轻质部分蒸发后的残留物即成为天然沥青，一般出现在岩石裂缝里、地面上或者湖泊中。不含矿物质的沥青的特征是软化点较低（一般均低于93℃）、针入度较高及含有较高比例的易挥发物质。

含矿物质低于10%的天然沥青，最有代表性的要算委内瑞拉的伯廖德兹沥青湖所得的沥青，采掘出来时含有10~40%的水，经脱水后，其沥青的物理性质如下：

比重	1.06~1.085
软化点，℃	63~71℃
针入度，20℃， $\frac{1}{10}$ 毫米	20~30
伸长度，25℃，厘米	11
溶解度(CS ₂)，%	92~97

矿物质含量高于10%的天然沥青具有一定的经济意义，这种沥青和砂砾的混合物一般叫做砂岩沥青(Rock Asphalt)，砂岩沥青一般是由很软的沥青或重油浸透的砂子或沙石组成，可以作为铺路材料。天然沥青最出名的产地在中美洲的特里尼达湖，

所采沥青经过风干后的组成如下：

CS ₂ 可溶分	53~55%
矿物质	35.5~37%
水（矿物质中）	9.7%

其中大约70%的矿物质可以通过325#筛孔。溶剂抽提所得沥青的比重为1.070，软化点为73℃。

除了天然沥青外，还有天然沥青物质的沉积物经过多种物理和化学作用而变为沥青矿藏，按其在二硫化碳中溶解度的不同，可以分为沥青矿和焦性沥青两类。

沥青矿的特征是几乎可以全部溶解于二硫化碳中。我国新疆天然沥青即属于此类。焦性沥青在二硫化碳中的溶解度很低，同时不易熔化，在自然界很少，只有科研价值。

沥青矿主要用于涂料，清漆及烘漆以及蓄电池箱、刹车片和印刷油墨的制造上。我国新疆出产的沥青矿的特性如下：

外观	黑色
软化点，℃	130~160℃
针入度，25℃	0~5
溶解度（苯），%	>99
C%重	84.04
H%重	9.98
O%重	5.48

新疆沥青矿产于岩石裂缝中，开采极为困难，主要用于制造黑色烘漆，质量较好。国内鉴于其开采困难及资源较少，不少单位正在研究用石油沥青代替它。

沥青矿又可分为黑沥青（gilsonite）、辉沥青（glance Pitch）、脆沥青（grahamite），其性质见表1-4。

在三种沥青中，黑沥青品质最优，是制造油漆、颜料以及印刷油墨的上等材料。

从石油炼制过程所得的渣油-沥青或生产沥青的原料，是石油中结构最复杂、分子量最大的一部分物质。沥青是各种大分子

表 1-4 沥青的物理化学性质

指 标	黑 沥 青	辉 沥 青	脆 沥 青
颜色	黑色	黑色	黑色
纹理	棕褐色	黑色	黑色
比重, 25℃	1.03~1.10	1.01~1.05	1.15~1.2
软化点, ℃	132~204	132~204	204~343
固定碳, %	10~20	20~30	30~55
可溶分, %(CS ₂ 中)	>98	<95	>45
矿物质	<1	<1	<50

烃类和非烃类化合物的混合物。由于其组成复杂，热稳定和光稳定性差，给研究工作造成不少的困难。

石油沥青的研究可以分为三个主要方面：①石油沥青结构族组成的研究；②石油沥青的胶体性质和流变学性质的研究；③石油沥青的生产和使用性能的研究。

在结构族组成方面的研究已采用各种近代分析手段，如红外光谱、核磁共振、质谱、X-射线衍射、电子扫描共振、凝胶渗析色谱、高效液体色谱以及裂解色谱法等等。随着这些新仪器新方法的应用，对重质渣油和沥青的结构研究已取得很大进展，其中以威廉、布朗、赫希、哈利、科贝特、功刀泰硕、片山、真田雄三等人的工作较为突出^[4~13]。

在石油沥青的胶体结构和使用性质方面，迪克尔、晏德福、饭岛博、特拉克斯勒、沙尔、法伊弗、科贝特、基特等^[14~21]作了大量的工作，使我们对沥青的认识大大提高一步。

我国近数年来在沥青结构组成、生产工艺和使用性质方面也开展了不少的研究工作。其中石油化工科学研究院、交通科学研究院、各有关工厂及研究所以及华东石油学院、同济大学等单位均结合我国具体情况进行了研究，对推动我国沥青工业的发展，做出了积极的贡献^[22~31]。