

对一种来自『丹麦』的沥青 混合样品作石化分析

作者：莱登博士 (Dr. Lloyd Snowden)
加拿大国家地质学研究院院士

评论：汤利先生 (Anthony Speed)
加拿大注册专业工程师

尔玛博士 (Dr. Yilmaz Fisekci)
加拿大国家工程研究院院士 (退休)

译：李佩文
加拿大经济系学士

2005 年 3 月

序

莱登博士(Dr. Lloyd Snowden)是加拿大一位著名地质化学专家,亦是加拿大国家地质学研究院院士(Geological Survey of Canada)。他分析地质与石化数十年。发表科学报告及论文不下数百份。过去多年亦不遗余力,分析能令沥青再生的混合剂,并提高质效。

莱登博士与中国国家研究院交流学术和科技多年,促进中加两国友谊及在科学上的合作。于 2004 年冬天亦接受了中国地质学研究院邀请到北京讲学,对中国交通网络及建设十分赞赏。最近闻说中国市场有一种自称来自『丹麦』的沥青混合物。故此特别花了多个月的时间反复分析其石化及效能,与莱登博士共事多年的尔玛博士(Dr. Yilmaz Fisekci)与汤利先生(Mr. Anthony Speed)亦对石化分析作出实用上及环保上的质量和功效的意见给各位读者作为参考。

对于莱登博士及加拿大国家地质研究院的资料,可以参阅网址 <http://cgc.mcan.gc.ca>

GSC Calgary

Staff directory

Lloyd Snowdon ([contact information](#))

Expertise:

Geochemistry (Organic geochemistry - kinetics), geoscience technology development (Hydrocarbon generation kinetics)

Activities

Qualifications

- PhD: Geology: Rice University, Houston, 1978
PhD thesis: Organic Geochemistry of Upper Cretaceous Tertiary Beaufort-Mackenzie Basin
- BSc: Chemistry: University of Calgary, 1969

Professional Societies

- Canadian Society of Petroleum Geologists, 1974 - present
- European Association of Organic Geochemists, 1984 - present
- Sigma Xi, The Scientific Research Society, 1982 - present

Recognition

- Medal of Merit for Best paper; Canadian Society of Petroleum Geologists. 1978

Leadership

- **Private Corporations**
 - Instructor: Sherritt International, Alconsult International, 1998
Taught short course in organic geochemistry to Sherritt geoscientists (1996) and to various visiting scientists from East African countries on behalf of Alconsult International
- **Educational Institutions**
 - Adjunct Professor; University of Waterloo, 1988 - 1997
- **International Organizations**
 - Associate Editor: American Association of Petroleum Geologists, 1993 - 1998
1993. AAPG Associate Editors comprise field specialists that provide comprehensive reviews of articles submitted for publication in the Association Bulletin

Committees/Advisory Boards

- **Sector: Earth Sciences**
 - Member; OERD Hydrocarbon Task, 1997
 - Member; OERD Oil and Gas Program, 1997
- **Branch: Geological Survey of Canada**
 - Ex-Officio; 1998
Environmental coordination for GSC Calgary dealing with environmental assessment requests under the CEAA.
Responsibilities includes both direct responses to queries and also delegation to other areas of expertise.
- **Division: GSC Calgary**
 - Member; Division Management Committee, 1988 - 1997

简介

加拿大国家地质学研究院测量实验室对一种来自『丹麦』的沥青混合物样品，采用了 3 种技术，作出了分析，以刻划出其主要及详细的化学合成物。主要分析技术采用了简单的蒸馏法 (Simple Distillation) 把化合物沸腾至 200°C 高温。此方法用以决定样品内的挥发物 (溶剂) 所占的比例。另就整个样品及其分馏物 (气油种类 C₅-C₈) 所作的毛细管汽相色谱分析 (Capillary Gas Chromatographic Analysis) 是用于鉴别挥发物及高分子量内的个别化合物和化合物种类。

方法

蒸馏法是择取 20ml 的部份样品，并采用了玻璃仪器包括 24/40 玻璃磨片及玻璃纤维加热罩。此样品含有另一个较凝结及液体状态，分析是水。于此阶段呈奶白色，分析是因为由于乳化有机化合物或黏土的存在。用于蒸馏法的样品被移入其它容器以尝试避过包括分离和密集的阶段。样品被加热至水蒸汽能稳定的温度。温度传感器被放置于加热罩和烧瓶之间。蒸馏壶于停止加热时所显示的温度超过 200°C，显示出所有低沸腾物质已被转至冷凝器或收集瓶。最初的重量、剩余物的重量、蒸馏物的重量于样品冷却后已被一一记录。(表 1) 显示出样品于最高蒸汽压力下沸腾的百分比及其复原率。

汽油种类内的碳氢化合物的分析是在涂抹了一层 1 μ m 于商业用的 OI 吹扫捕集装置 (OI Analytical Purge-and-Trap device) 上，并连结于已装配 60m-DB-1 石英毛细层色管 (fused silica capillary Column) 的惠普 5890 号火焰离子检测汽相色谱仪 (Flame ionization Detector gas chromatograph)。加热炉内的温度被计算机分析及安排于洗提合成物的最佳分解力是 i-C₅ 及 n-C₈ 之间。所有数据采用了 PE Nelson 实验室自动操作系统数字记录下来。化合物鉴定是以比较未知物与可靠标准的保留时间下作出的。

“全油”汽相色谱分析是在涂抹了一层 0.25 μ m 于已装配 30m DB-1 石英毛细层色管的 Varian 3400 号汽相色谱仪。而柱式加热炉的温度被计算机分析及安排于 30°C 至 320°C 的多种加热度，以令化合物达至最佳分解效果。再次使用了火焰离子检测检测仪。假设峰顶鉴定是于相同色谱环境下，使用惠普 6890 号汽相色谱分析仪连结惠普 5973 号质谱测量仪，用以观察不同样品于相同保留时间达至顶点的基础下进行。基本峰顶物质及碎裂模式 (Parent peak masses and fragmentation patterns) 用于识别化合物种类。至于洗提 (eluting) 次序的比较是配合在石化学术界内已发表的文章内的数值以鉴别可能存在的特定化合物。

结果

简单蒸馏法指出样品内的挥发性物质约占整个样品的 64%重量 (表 1)。蒸馏法的最高温度约为 145°C。94.19%的原来样品能从蒸馏物及剩余物中复原, 损失率为 5.81%。此损失极可能是因为水的蒸发而损失, 由于进行蒸馏法时水蒸汽泄漏出玻璃磨片上, 加上处理样品分馏物重量时可能引起起的损失。而样品呈现水份, 这几乎可以肯定某些损失是由于水的剩余物或沥青份子黏附于冷凝器的内壁。

吹扫捕集汽相色谱法显示此沥青混合物样品的分馏物 C₅-C₈ (图 1) 包含或多或少的整组石油碳氢化合物, 由 n-C₅ 及以上。但有 2 组分别为 4 及 5.5 分钟的峰顶洗提 (peak eluting, 仍未能被辨识。图 2 显示空白的 C₅-C₈ 分析与延伸性极大的 Y 轴。空白的最高级别约为 0.3mV。沥青混合物样品中的化合物的峰顶高度伸延至约 15 mV (20 mV 的最高限度减 5 mV 的基线)。

全油气相色谱分析仪的结果 (图 3) 显示出一些因未能分解的化合物所造成的峰丘及众多离散峰顶, 其中最大的一个以它们的保留时间为基础上被鉴定为正常烷烃。(图 4) 显示空白的全油气相色谱分析及极大延伸性的 Y 轴。此空白分析包括溶剂、二氯甲, 洗提约达 2 分钟。如全油样品的黏度太高以至不允许使用微量进样器, 可加入二氯甲。此沥青混合物样品已被二氯甲稀释, 出现于 (图 3) 的化合物峰顶的洗提时间约为 2 分钟。

讨论

因一定数量的分离液体状态被认定为水的出现, 以使对此沥青混合物的简单蒸馏法难以处理。虽然流动状态于使用蒸馏法前已被移入其它容器以尝试避免包含水于蒸馏样品中, 但此沥青混合物样品于有机状态乳化时已包含一定份量的残余水份。此状况于进行蒸馏法时显而易见, 因水份于烧瓶内引致严重的爆沸或不均匀的沸腾, 并导致壶内差不多全部内含物越过至接收瓶。第二次蒸馏法的温度提升得较慢, 以使低沸腾物质能清晰分离, 但于蒸馏过程中仍出现了较少的激烈爆沸。于此沥青混合物所出现的乳化 (或自由状态) 水份表示有大量有机物质未被报告于 (表 1) 内, 因最初的样品及蒸馏物已被确定是包括了水份。同样地, 水份的出现可能是由于进行蒸汽蒸馏法的过程中产生, 因其间水被混入于含有有机物质的混合物内, 以允许有机物质于明显低于沸点的温度下进行蒸汽状态转移。显著的, 高沸腾物质能于远低于其沸点的情况下于壶内产生正面的蒸汽压力以使水蒸汽被用作带领有机蒸汽进入冷凝器及越过至接收瓶。于蒸馏法完成后, 残留于壶内的高沸腾剩余物带有一种特别的硫磺气味, 表明了于此沥青混合物中的高份子物质含有一定数量的硫磺化合物。

全油气相色谱分析（图 3）显示 C₆-C₈ 的正常烷烃倾向出现于 C₅-C₈ 的色谱内，延展至最高点 C₁₁，并以递减高份子量的正烷烃数量延伸至超过 n-C₂₂。没有一般联合煤沥青的峰顶出现于（图 3），甚至于延伸的 Y 轴。此等结果显示出使用于沥青混合物内的溶剂是以约 n-C₁₁ 为中心的石油蒸馏物。这是近似涂料稀释剂或售作商业产品的“溶剂”的蒸馏等级。除石油蒸馏物外，并没有其它化合物于全油气相色谱内被观测。如有高份子量物质出现，此等化合物应是极高份子量物质或极性物质（包括氧、氮、硫磺），并含有极低蒸汽压力以致未能以汽相色谱进行分析。

有相当大数量的高沸腾分馏物几乎被肯定是石油蒸馏物溶剂。癸烷（n-C₁₀）处于 174°C 的标准温度和压力（STP）的沸点，因此预计大部份 C₁₀ 及较重的化合物应留在剩余物中，除非此等物质已被蒸馏。假设超过 60% 的样品是在低于 145°C 下蒸馏，但超过半数的石油蒸馏物高于（图 3）的 n-C₁₀，那么出现的如不是水则使用火焰离子检测仪的时候是不可看见的，并因此于全油气相色谱分析中不被注意到，包括了众多份量样品挥发性部份，那便是有足够的水份存在以使众多的高沸点碳烃化合物于其沸点下转移，或两者皆是。

有关[毒性]或[害性]的评论

此种称为『丹麦』研制的沥青混合物所包含的大部份石油蒸馏物“溶剂”被普遍认为是“有害”而非“有毒”是相对地较低危险性。大部份有关石油蒸馏物的危害归咎于苯、甲苯、及已被认为是致癌物质的芳香族化合物的存在。汽油排列色谱清楚显示有小量的甲苯存在，但只有痕量的苯。因此于此沥青混合物中的溶剂的毒性很可能是最小量的。但是此产品的高份子量成份并未能被辨识，亦因此没有关于此沥青混合物的整体潜在毒性的可用数据。

有关环保的评论

此沥青混合物的石油蒸馏物溶剂于一个广阔的时间及温度范围下洗提（图 3）。于汽相色谱中洗提 10 至 40 分钟的大量分解峰顶及未能分解的化合物的峰丘可能是相对地较不稳定的遮蔽料，并因此可能较容易流动并进入邻接使用地方的泥土及水源。在这个范围内，这些未知的化合物可包括有害环境的物质，此沥青混合物似乎较其它沥青混合物携带一个较高的危险环境，因其它沥青混合物的溶剂能较快稳固及其成份能被彻底评估。

此沥青混合物石油蒸馏物溶剂的广阔沸腾范围相对于同类产品的狭窄及低沸点范围下，它可增加对环境污染的危害，因溶剂可持久稳固一段时间并因此可能被融入环境之中。再者，溶剂剩余物可被合理地预计将继续动员任何潜在危害，除物质不被辨认的部份外。相比其它沥青混合物产品更能以更大程度携带至环境之中，因其它沥青混合物的物质的动员媒介物于蒸发时挥发得极快。

总结

此丹麦沥青混合物基本上有别于以往曾被分析过的沥青混合物样品。此沥青混合物可被辨识的部份包含以 C₁₁ 为中心的石油蒸馏物。唯一的甲苯在正常情况下出现于以石油作馏分的蒸浓过程间。虽然有一定数量的挥发性分馏物可能是已与有机相乳化的水份，差不多 3 份之 2 的沥青属挥发性。煤焦油芳香族化合物未被发现于沥青中，并且除石油蒸馏物溶剂外，现时初步分析高份子量化合物未能被分析清楚。

有关其环保上的评论

汤利先生 (Anthony Speed)

加拿大注册专业工程师

此报告中指出其主要成份为石油原油渣和普通石油蒸馏液，含高份量的水及氧、硫与氮化合物。蒸馏液于外行术语中称为普通涂料稀释剂。最主要的关注是此产品于较后期时间会因雨水的关系而容易流动及流失于路面上，继而进入邻接的泥土并污染地下水及周遭环境。这是欧美等国家包括中国的环保条例下绝对不容许的。

此沥青混合物的主要的有害物质的关注是在转移物料及于沥青路面上施用是直接地吸入其挥发性物质。解决方法是机器操作员及支持人员于搅拌及施用阶段需配戴呼吸器及适合的过沪器。次要的关注是肌肤接触，解决方法是使用手套及穿戴合适的衣服，如连衣裤工作服、帽子以及保护眼睛的工具以防万一发生物料意外溅出。

有关其实用上的评论

尔玛博士 (Dr. Yilmaz Fisekci)
加拿大国家工程研究院院士 (退休)

此沥青混合物的报告中指出它是以2种成份组成的产品——是两份石油原油渣混和一份呈乳状的石油蒸馏物的沥青混合物(见图5)。但此产品亦包含了高份量的水,黏土及若干份量的氧、硫与氮化合物。石化分析报中亦指出物料当受热时较容易变得不稳定。因此引起以下的重要关注:

1. 这是一般已经提炼下剩余的石油原油渣,其比重低于水。因此,直接施用于沥青路面将导致物料停留于路面上并会逐渐地被轮胎带走及被雨水洗掉。但在它被轮胎带走及被雨水洗掉前,将使路面变得湿滑因而减低其抗滑力。
2. 报告中指出,当此产品受热时会变得不稳定,因此在路面上它不能维持太久。由于其是于炎热和多雨的夏季,高含量的水份于热力下使到石油混合物被软化,继而被雨水洗掉。再者,物料于被雨水洗掉或被轮胎带走以致完全散失前,路面可能仍持续湿滑。
3. 石油蒸馏物呈乳状。很明显,它不是纯净是低质量的,并含高份量的水份和黏土。石油蒸馏物实际上是低质量,并且相等于普通涂料稀释剂。它看来可于某程度上溶解或软化沥青以协助石油与旧有沥青混合。但根据在中国,经过炎夏实地试验的观察所得,它不可能有沥青再生效用。当热力持续,水份会持续进行“自我沸腾”效应,水份持续“漂浮不定”。这最终会软化及破坏沥青路面而不是使沥青再生。正如化学物或汽油的溅出会使路面遭受到软化和破坏。
4. 石油原料是低质量的,因它带有一种难闻的气味,这或许是归因于水、氧、硫与氮化合物。莱登博士指出,如物料流走并且被带到水源范围附近,这将对周遭环境造成长期害性影响。环境学上,此产品不应被任何发展中的国家包括中国接纳采用。
5. 总括而言,此产品不可能发挥长久渗透性。也许,它只能维系在路面上不超过一年。

去年8月,本人曾于中国厦门市的全国道路养护---培训班发表了一篇论文,后被刊载于2004年第18期的『中国道路』杂志(见网页 www.crowncapital.com.hk),文中指出用家如何选择适当的预防性养护产品及方法,必须小心谨慎。基于上述分析,本人不推荐于任何沥青道路上使用此产品。

表 1 蒸馏法结果

样品鉴定	来自『丹麦』沥青混合物
地质学测量实验室	加拿大国家地质学研究院
最高蒸馏温度 (°C)	145
最初重量 (g)	22.3026
蒸馏重量 (g)	14.1931
蒸馏重量 (%)	63.64
剩余物重量 (g)	6.8140
复原率 (%)	94.19

圖 1

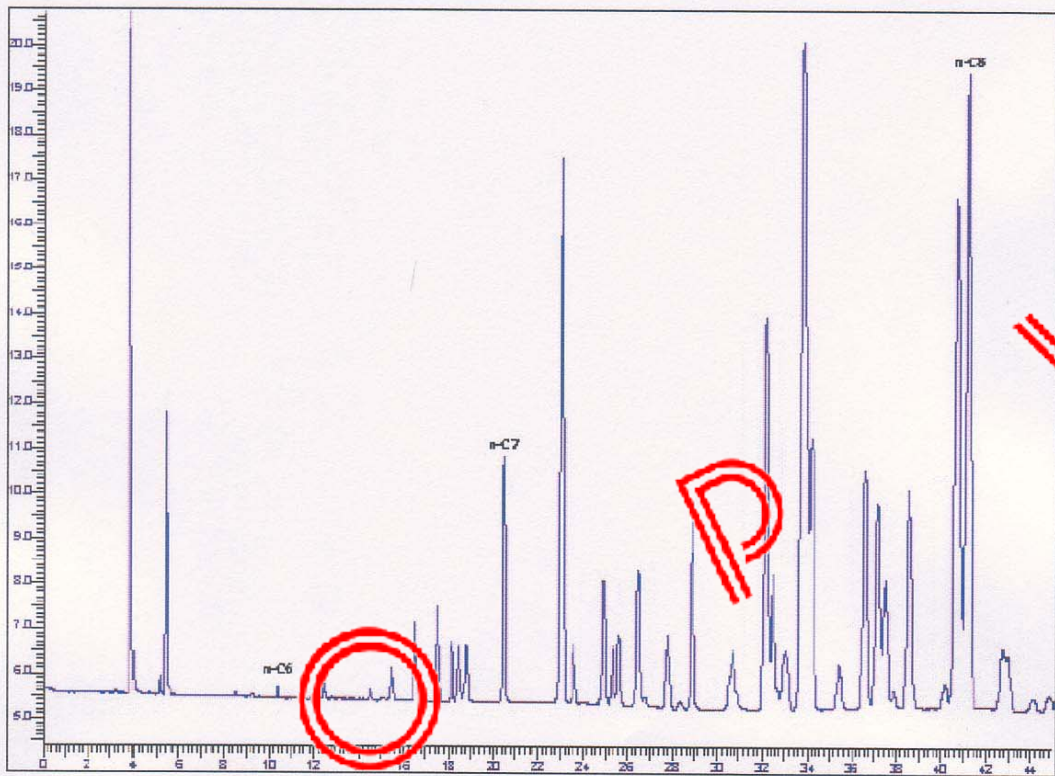


圖 2

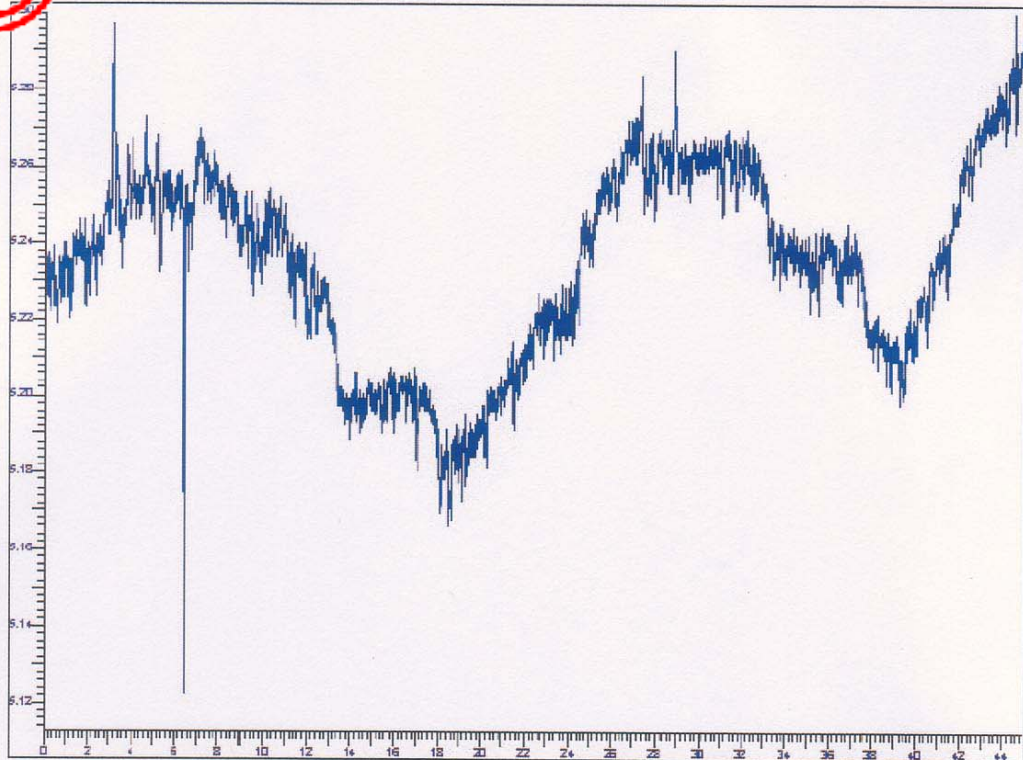


圖 3

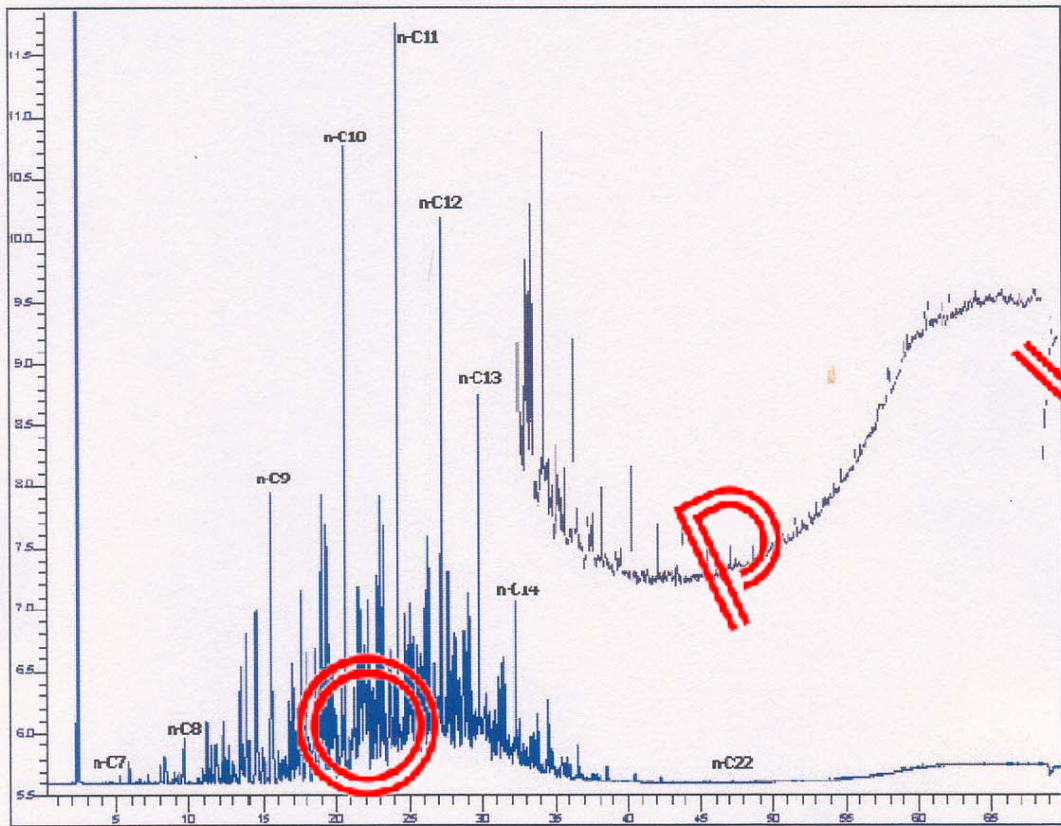


圖 4

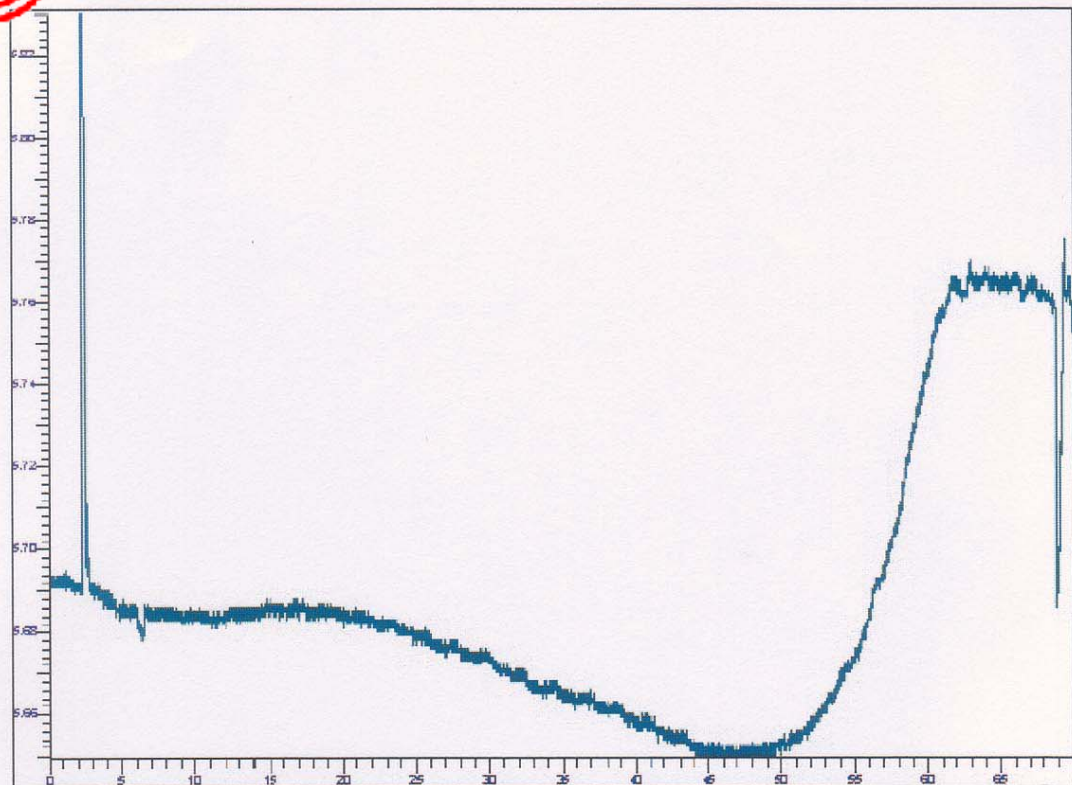


图 5



图示呈乳白混浊的石油蒸馏液样品（右瓶）及黑色已给提炼的石油原油渣。