

文章编号:1671-6833(2013)03-0090-04

光催化分解汽车尾气型沥青混合料研究

胡建荣¹, 张 益¹, 张文刚²

(1. 长安大学工程设计研究院, 陕西 西安 710064; 2. 长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064)

摘 要: 为了制备出具有光催化分解汽车尾气功能且路用性能优良的沥青混合料, 采用 TPS 改性剂制备高黏沥青, 利用 OGFC-13 作为结构载体, 建立气体浓度修正 N 值概念, 应用自行研发的沥青混合料光催化分解汽车尾气性能测试系统, 并结合纳米 TiO_2 掺量对高黏沥青混合料的性能的影响展开光催化分解汽车尾气型沥青混合料的研究. 研究表明: 采用 TPS 制得的高黏沥青可以有效地减小因掺入纳米 TiO_2 而导致的沥青混合料水稳定性的降低; 沥青混合料对 HC 和 CO 的光催化分解性能与纳米 TiO_2 掺量体现出良好的正相关性; 利用 TPS 改性剂和 anatase 相纳米 TiO_2 可以制备出性能优良的光催化分解汽车尾气型青混合料.

关键词: 纳米二氧化钛; TPS 高黏沥青; OGFC; 沥青混合料; 水稳定性

中图分类号: U414

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.03.022

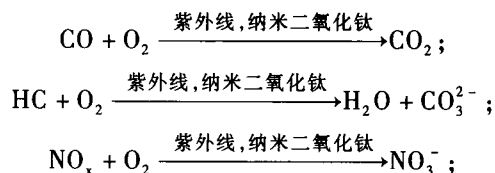
0 引言

环境友好型道路的概念已经深入道路工作者的理念中, 随着国民经济的迅速发展, 城市热岛效应与汽车尾气污染的现象越来越严重, 对人体健康造成了较大的威胁. 法国、日本和意大利等国家尝试在道路工程中引入具有光催化分解汽车尾气功能的二氧化钛材料, 通过长期的检测观察, 发现二氧化钛能够在一定程度上改善空气质量. 我国在上海、郑州等城市也尝试铺筑了含有二氧化钛材料的道路^[1-2]. 孙立军等人^[3-5]研究证明, 在 OGFC 结构中掺入 TiO_2 可以取得良好的汽车尾气催化分解性能; 张文刚等人^[6]通过对二氧化钛 (TiO_2) 沥青混合料光催化分解影响因素的研究得出掺加 anatase 相纳米 TiO_2 沥青混合料具有较高的光催化分解性能. 但目前国内对于二氧化钛沥青混合料仍缺乏系统有效的研究, 主要体现在三个方面: 一是对于 TiO_2 沥青混合料分解汽车尾气的效果缺乏室内研究; 二是没有找到有效的方法解决由于掺入 TiO_2 所带来的沥青混合料水稳定的降低; 三是没有提出一套完整的光催化分解汽车尾气型沥青混合料的制备工艺. 本研究结合上述问题, 展开对纳米二氧化钛沥青混合料的研究, 并致力于开发出适用于 OGFC 结构的具有优

良光催化分解汽车尾气功能且路用性能优良的沥青混合料.

1 二氧化钛光催化分解机理及影响因素

二氧化钛光催化分解汽车尾气的机理^[7]比较简单, 可以利用下面的三个化学方程式来解释.



二氧化钛在紫外线照射的条件下, 可以将汽车尾气中的 CO、HC 及 NO_x 相应的分解为碳酸盐和硝酸盐, 从而实现分解汽车尾气的功能.

国内外相关研究证明, 二氧化钛粒径大小、二氧化钛晶体结构、温度、光照强度等是影响二氧化钛沥青混合料光催化分解汽车尾气功能的主要因素^[6]. 光照强度越强、温度越高, 二氧化钛沥青混合料的尾气分解功能就越强; 一般来说, 纳米二氧化钛粒径越小, 催化功能越强^[8].

2 试验材料、仪器和方法

2.1 试验原材料

笔者采用 SBSI-D 改性沥青、anatase 相^[6]纳

收稿日期: 2012-12-01; 修订日期: 2013-01-08

基金项目: 甘肃省交通科研项目 (201106)

作者简介: 胡建荣 (1972-), 男, 陕西西安人, 长安大学工程设计研究院高级工程师, 主要从事公路勘察设计及路面养护方案研究, E-mail: sjyhjr@chd.edu.cn.

米 TiO_2 、日本株式会社生产的 TPS 高黏改性剂、辉绿岩、石灰岩矿粉和消石灰粉作为原材料进行试验研究。

2.2 高黏沥青的制备

将 SBSI-D 改性沥青加热至 $175\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 掺入 TPS 改性剂,手工搅拌 30 min 后,用高速剪切搅拌机低速搅拌 30 min,再高速搅拌 2~3 h,然后再低速搅拌 2~3 h 即得到 TPS 高黏改性沥青。

2.3 汽车尾气光催化分解测试方法

应用自行开发的沥青混合料光催化分解汽车尾气性能测试系统进行试验,测试系统包括汽车尾气采集装置(尾气收集袋)、尾气浓度测试装置(便携式尾气分析仪、石英玻璃容器 $330\text{ mm} \times 330\text{ mm} \times 200\text{ mm}$)、人造紫外线光源(高低温变温箱、紫外线灯管——产生的光波长为 $320\sim 400\text{ nm}$)等组成,其中紫外线光源的强度为 $2\,500\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。尾气分析仪可测量汽车尾气中 CO 、 CO_2 、 HC 、 NO 等气体的浓度。试验所用沥青混合料试件为普通车辙板试件。具体操作步骤如下:

- (1)制备沥青混合料车辙板;
- (2)调节紫外线灯管功率,使光照强度为 $2\,500\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$;
- (3)将车辙板放入石英玻璃容器中,密封后置于高低温变温箱内,控制高低温变温箱内部试验温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 5 h;
- (4)充入规定浓度的汽车尾气,通过尾气分析仪记录容器各砌体浓度初始值;
- (5)每 5 min 记录一次各气体的浓度,试验时间为 80 min。

3 高黏沥青混合料的制备

向沥青中分别添加 8% (沥青质量百分比) TPS 高黏改性剂,制备高黏沥青,并进行性能测定,试验结果见下表 1。

表 1 不同 TPS 含量高黏沥青的技术性能
Tab.1 Performance of high viscosity asphalt with different TBS content

TPS 掺量/ %	针入度/ (0.1 mm)	5 °C 延度/ cm	软化点/ °C	135 °C 黏度/ (Pa · s)	弹性恢复/ %
8	43.7	49.9	>90	10.02	100

研究选取 OGFC-13 结构作为汽车尾气催化分解型沥青混合料的级配类型,具体级配采取规范中值。相关研究证明,TPS 高黏沥青能够大大提高沥青混合的水稳定性,这恰恰可以克服加入纳

米 TiO_2 带来的沥青混合料水稳定性的降低^[9-10],同时研究采用过筛消石灰代替 20% 的矿粉来进一步提高沥青混合料的水稳定性。研究采用 TPS 高黏沥青混合料的最佳油石比为 4.8%。试验中纳米 TiO_2 的添加方式采用直接与混合料拌合的方式。

4 最佳纳米 TiO_2 掺量的确定

研究主要以纳米 TiO_2 沥青混合料对 HC 和 CO 的光催化分解性能来确定 TiO_2 的掺量。在试验中由于 HC 和 CO 在光照作用下会有一定的自我分解,再加上尾气分析仪会吸收部分尾气进行检测,对试验结果造成了一定的影响,研究采用修正 N 值来排除由此引发的试验误差。

4.1 修正 N 值

定义试验开始的瞬间石英玻璃容器内部汽车尾气的浓度量化值为 100,尾气浓度为 $0\text{ mg}/\text{m}^3$ 时量化值为 0,则试验过程中测试数据均可以转化为 $0\sim 100$ 之间的一个数值 M ,定义气体浓度 N 值等于 $100-M$,则 N 值便是汽车尾气实时累计分解率的表征参数。试验采用不含 TiO_2 车辙板来获取测试系统的气体浓度损失率,图 1 为根据试验结果绘制的气体浓度损失率与时间的关系曲线图。

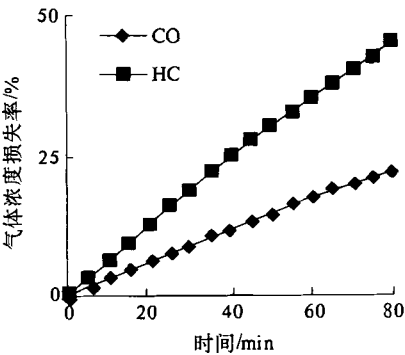


图 1 气体浓度损失率与时间的关系曲线图
Fig.1 Relationship between loss ration of gas concentration and time

根据上图可以回归出 CO 和 HC 浓度损失与时间的关系公式,如下式(1)和(2),式中 L_{HC} 和 L_{CO} 分别为 HC 和 CO 的气体浓度损失值, t 为光照时间。

$$L_{\text{HC}} = -0.001\,7t^2 + 0.696\,8t - 0.317\,5; \quad (1)$$

$$L_{\text{CO}} = 0.283\,8t + 0.231\,4. \quad (2)$$

利用式(1)和(2)对试验过程中所测得的气体浓度 N 值进行修正,并定义经过修正后的 N 值称为修正 N 值,用来代表沥青混合料光催化分解

汽车尾气性能的指标性参数,修正 N 值越大,沥青混合料累计催化分解的汽车尾气比例就越高.

4.2 纳米 TiO_2 最佳掺量的确定

纳米 TiO_2 的掺量根据沥青混合料的光催化分解汽车尾气性能及路用性能共同决定,研究采用 0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、1.2% (沥青混合料质量百分比) 等 5 种不同纳米 TiO_2 掺量来进行研究. 将不同纳米 TiO_2 含量的沥青混合料制成车辙板,并进行汽车尾气光催化分解测试试验,试验结果如图 2 和 3.

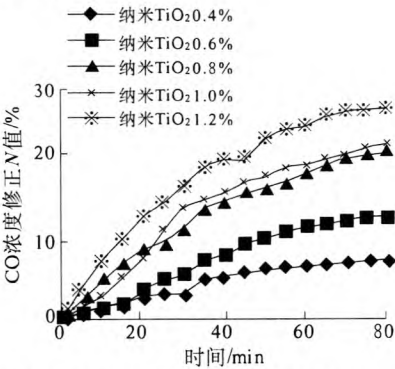


图 2 纳米二氧化钛掺量对 CO 催化分解功能影响
Fig.2 Influence of nanometer TiO_2 dosages to the photoeatalytic performance of CO

分析图 2 可知,20 min 之后 CO 浓度修正 N 值随着纳米 TiO_2 的含量的增加而不断增大,这种规律在试验的各个时刻都比较明显.

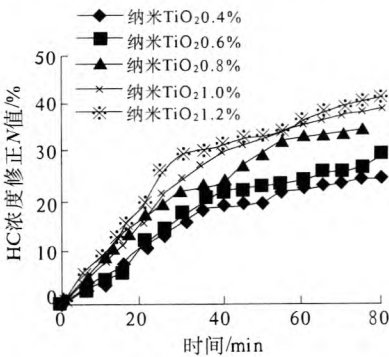


图 3 纳米 TiO_2 掺量对 HC 催化分解功能影响
Fig.3 Influence of nanometer TiO_2 dosages to the photoeatalytic performance of HC

而 HC 浓度修正 N 虽然也表现出随着 TiO_2 含量的增大而不断增大的现象,但这种增大幅度在 TiO_2 含量超过 0.8% 之后便不是十分明显.

相关研究证明, TiO_2 的掺入会导致沥青混合料的水稳定性能降低,所以需要对不同 TiO_2 掺量下的高黏沥青混合料进行路用性能测试,以保证其路用性能满足规范要求.

表 2 纳米二氧化钛用量下高黏沥青混合料路用性能

Tab.2 Performance of high viscosity asphalt different nano meter TiO_2 dosages

试验项目	纳米 TiO_2 掺量/%					
	0.0	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
稳定度/kN	5.45	6.44	7.32	7.85	8.44	8.56
析漏损失/%	0.11	0.14	0.10	0.12	0.16	0.10
飞散损失/%	15.3	15.7	16.2	16.7	17.2	17.9
动稳定度/(次·mm ⁻¹)	12 023	10 921	13 267	11 259	11 475	12 792
浸水马歇尔试验残留稳定度/%	94.2	91.7	89.2	86.3	82.4	79.5
冻融劈裂试验残留强度比/%	92.6	89.3	87.2	84.7	79.6	74.8

由表 2 可以看出, TiO_2 的掺入使得高黏沥青混合料的稳定度在一定程度上得到了提高,但同时也使得飞散损失随着其掺量的增加而增加,并对高黏沥青混合料的水稳定性造成了较大的影响,所以不能一味地增加 TiO_2 的含量来提高其光催化分解汽车尾气的性能,需要考虑高黏沥青混合料的路用性能. 研究发现:当纳米 TiO_2 含量为 0.8% 时,高黏沥青混合料具有较高的光催化分解汽车尾气性能并且路用性能优良,所以选择 0.8% 作为纳米 TiO_2 的最佳掺量.

5 结论

(1) 向 TPS 高黏沥青混合料中掺入纳米 TiO_2

后会导致的沥青混合料水稳定性的降低,但降低幅度较小.

(2) 沥青混合料对 HC 和 CO 的光催化分解性能虽则纳米 TiO_2 掺量的增加而提高;纳米 TiO_2 掺量为 0.8% 时,沥青混合料在 80 min 内可以分解 20% 左右的 CO 及 40% 左右的 HC.

(3) 可以得出光催化分解汽车尾气型沥青混合料的制备工艺:向 SBSI - D 改性沥青中加入 8% (沥青质量百分比) 的 TPS 可以制得性能优良的高黏沥青;以此制备沥青 OGFC - 13 沥青混合料,并采用过筛消石灰代替 20% 矿粉,在混合料拌合过程中掺入 0.8% 纳米二氧化钛便可以制得路用性能优良的具有光催化分解汽车尾气性能的

沥青混合料.

参考文献:

- [1] 王丽勋. 功能性路面材料的研究[J]. 公路, 2007(11): 115 - 117.
- [2] 于艳辉, 哈日巴拉. 纳米二氧化钛光催化剂研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(2): 54 - 57.
- [3] 李剑飞, 刘黎萍, 孙立军. 纳米二氧化钛对汽车尾气中碳氢化合物 HC 分解效果研究[J]. 公路工程, 2010(35): 151 - 155.
- [4] 徐海铭, 刘黎萍, 孙立军, 等. 纳米二氧化钛在实际道路工程中的应用[J]. 公路工程, 2011(36): 189 - 198.
- [5] 孙立军, 徐海铭, 李剑飞, 等. 纳米二氧化钛处治汽车尾气效果与应用方法研究[J]. 公路交通科技, 2011(4): 153 - 158.
- [6] 张文刚, 邹雨芯, 孙国庆, 等. 二氧化钛沥青混合料光催化性能影响因素研究[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(3): 1 - 4.
- [7] ADITI R G, JULIO B F. A simple method to synthesize N - doped rutile titania with enhanced photocatalytic activity in sunlight [J]. J Solid State Chem, 2005(178): 2953.
- [8] 杨可松. 掺杂二氧化硅的稳定性、电子结构及相关性质的第一性原理研究[D]. 济南: 山东大学土木工程学院, 2010.
- [9] 张春青, 王妍, 熊玲. 纳米 TiO_2 改性沥青抗紫外线老化能力研究[J]. 公路与汽运, 2011(3): 88 - 91.
- [10] 马磊, 荣建国, 詹胜辉. 纳米 TiO_2 对沥青抗紫外线老化能力的影响 [J]. 公路, 2008(12): 189 - 191.

Research on Asphalt Mixture with Function of Automobile Exhaust Photocatalytic

HU Jian-rong¹, ZHANG Yi¹, ZHANG Wen-gang²

(1. Engineering Design and Research Institute of Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2. School of Materials and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: In order to invent asphalt mixture with the function of automobile exhaust photocatalytic, we use TPS to product high viscosity asphalt, adopt OGFC - 13 to be structure vector, set up the concept of gas concentration update - N , make asphalt mixture with different dosages of nanometer TiO_2 to be test by its own research of test system. The optimal mixing amounts of nanometer TiO_2 was confirmed also with its influence to the performance of asphalt mixture. The results show that TPS high viscosity asphalt has the function of reducing the loss caused by mix with nanometer TiO_2 . It shows well positive correlation between the dosage of nanometer TiO_2 and the photocatalytic performance to CO and HC of mixture. Asphalt mixture with automobile exhaust photocatalytic and excellent pavement performance with TPS and nanometer TiO_2 .

Key words: automobile TiO_2 ; TPS high viscosity asphalt; OGFC; asphalt mixture; water stability