

分解尾气路面材料制备及紫外光辐照度对其催化性能影响的研究

张文刚 王 芳 李忠梅*
(山东理工大学建筑工程学院, 淄博 255049)

摘 要 针对尾气分解型路面存在的问题,研发了适用于光催化分解汽车尾气性能的测试系统,提出了光催化分解汽车尾气性能的评价指标及其计算公式。利用 SBS 改性剂、基质沥青、乳化剂、稳定剂、纳米二氧化钛、六偏磷酸钠、盐酸等制备出了具有光催化分解汽车尾气性能的乳化沥青;并分析了紫外线辐照度对光催化分解汽车尾气性能的影响。研究结果表明:有效分解效率等能够有效的评价路面光催化性能,尾气分解型路面对 CO、NO、HC 的分解性能受紫外光辐照度影响显著,随着紫外线辐照度的增大而增大。

关键词 尾气分解型路面 辐照度 乳化沥青 有效分解效率

中图法分类号 U414; **文献标志码** A

汽车尾已经成为引发雾霾的主要因素之一,如何在享受汽车所带来便利的同时能够降低其大气污染是摆在环保部门面前的一道难题。道路本身作为汽车行驶的载体,直接与汽车尾气接触,如果赋予道路本身以分解汽车尾气的功能不仅可以在第一时间内降低尾气浓度,同时还减少其对人体的伤害。已经有少数研究人员展开了对尾气吸收型路面的研究,意大利米兰利用 TiO₂ 铺筑了一条可以分解汽车尾气的道路,经过一段时间的分析与计算,此道路大约能够降低废弃污染数 60%~70%;Cusson 公司(美国)所研发的 P750 气体催化反应装置能够通过测试所流经反应器中气体浓度的变化计算得到催化转化的效能;魏鹏、谭忆秋等人^[1,2]研发了评价路面对尾气分解功能的设备、同时研发了光催化涂料;孙立军等人^[3,4]研发了利用二氧化钛降解尾气的设备并建立了试验方法;东北林业大学^[5]相关的研究表明,涂抹式光催化

涂料的催化效率是直接混合式的 10 倍左右。总结国内国外催化分解尾气型路面研究存在的主要问题^[6,7]:相关试验仪器粗糙、且不规范,缺乏试验方法与条件的论证,对于相关影响因素的研究不够深入。针对上述问题,利用自行研发的光催化分解汽车尾气性能测试系统,建立光催化性能评价指标,提出光催化性能乳化沥青制备方法,探讨紫外光辐照度对尾气分解型路面光催化分解汽车尾气性能的影响,为后续的研究奠定基础。

1 光催化性能测试系统的研发

自行研发光催化分解汽车尾气性能的测试系统展开研究,系统包含尾气供应装置,可以提供 CO (8% vol)、NO(3 331 × 10⁻⁶ (ppm) vol)、CO₂ (11.0% vol)、HC(1 700 × 10⁻⁶ (ppm) vol) 等气体;气体反应室,能够提供 52.24 W/m²、34.8 W/m²、26.64 W/m²、17.44 W/m²、17.76 W/m²、8.88 W/m² 等紫外线光辐照度;尾气分析仪,能够检测反应室内部 CO、HC、NO 等气体浓度变化值且可以输出。图 1 为测试系统。

该测试系统的工作原理以及各部分的功能描述:装有一定气体成分及浓度的汽车尾气容器通过尾气流量控制器,经过气体输送管输送至尾气反应装置中的尾气分解反应室,并事先通过温度控制器控制加热片达到预定的试验温度,气体搅拌扇维持内温度均匀并防止气体分层,此时利用光源控制器打开相应的光源以获得相应的仿日光紫外光,照射到事先置放在尾气分解反应室中的沥青混合料上,开始沥青混合料催化分解汽车尾

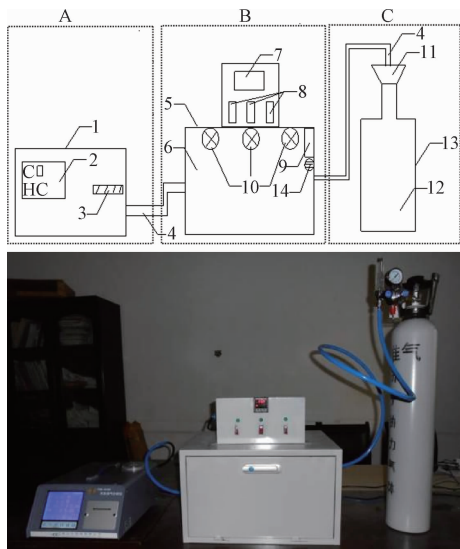
2016 年 8 月 23 日收到 山东理工大学博士科研启动经费项目 (414040)、山东省中青年科学家奖励基金 (BS2015SF016) 资助

第一作者简介:张文刚(1986—),博士,讲师。研究方向:道路建筑材料。E-mail:455458905@qq.com。

* 通信作者简介:李忠梅(1970—),硕士,副教授。研究方向:土木工程材料。E-mail:6675342@163.com。

引用格式:张文刚,王 芳,李忠梅. 分解尾气路面材料制备及紫外光辐照度对其催化性能影响的研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17 (5): 298—301

Zhang Wengang, Wang Fang, Li Zhongmei. A study on preparation of automobile exhaust decomposition type pavement material and relationship with irradiance [J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17 (5): 298—301



1 为汽车排气分析仪
2 为尾气浓度显示装置,3 为尾气浓度输出装置,4 为气体输送管,
5 为尾气分解反应装置,6 为尾气分解反应室,7 为温度控制器,
8 为光源控制器,9 为加热片,10 为光源,11 为尾气流量控制器,
12 为汽车尾气,13 为汽车尾气容器,14 为气体搅拌扇

图 1 光催化分解汽车尾气性能测试系统
Fig. 1 Photocatalytic degradation system with
Titanium Dioxide Nanocomposites

气性能测试试验,并通过汽车尾气分析仪的尾气浓度显示装置实时显示尾气分解反应室中各气体浓度值,亦可通过尾气浓度输出装置打印已存储的实时气体浓度数据。

2 光催化性能评价指标研究

现给出光催化性能评价指标的定义及基本计算公式^[8]。

2.1 累计分解率

累计分解率是指在一定尾气初始浓度、光辐照度、温度 T 等条件下,在 $0 \sim t$ 时间内因被测试件所造成的气体浓度降低得百分率,计算公式如下所示:

$$dr_{t \cdot \text{CO/HC/NO} \cdot T} = \frac{C_{t \cdot \text{CO/HC/NO} \cdot T} - C_{t \cdot \text{CO/HC/NO} \cdot T}^{\text{催}}}{C_{t \cdot \text{CO/HC/NO} \cdot T}} \times 100 \quad (1)$$

式(1)中, $dr_{t \cdot \text{CO/HC/NO} \cdot T}$ 为待测试件在 T 温度下、 $0 \sim t$ 时分别对 CO、HC、NO 累计分解率,%; $C_{t \cdot \text{CO/HC/NO} \cdot T}^{\text{催}}$ 为待测试件在 T 温度下, t 时刻测试系统中的气体浓度,%, 10^{-6} (ppm); $C_{t \cdot \text{CO/HC/NO} \cdot T}$ 为未添加光催化材料的标准试件在 T 温度下, t 时刻系统中气体浓度,%, 10^{-6} (ppm)。

2.2 有效分解效率

有效分解效率是指分解气体质量与光催化催化剂质量的比值,无量纲,计算公式见式(2)。

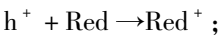
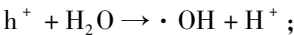
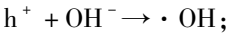
$$\eta_{t \cdot \text{CO/HC/NO} \cdot T} = (C_{t \cdot \text{CO/HC/NO} \cdot T} - C_{t \cdot \text{CO/HC/NO} \cdot T}^{\text{催}}) \times 45\,790 \text{ cm}^2 \times \rho_{\text{CO/HC/NO} \cdot m_{\text{催}}} \quad (2)$$

式(2)中, $\eta_{t \cdot \text{CO/HC/NO} \cdot T}$ 为有效分解效率,无量纲; $m_{\text{催}}$ 为光催化剂的质量,g。

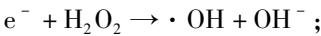
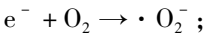
3 分解尾气路面材料的制备

3.1 光催化原理

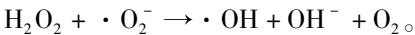
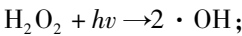
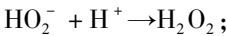
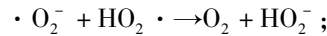
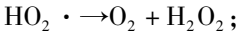
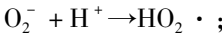
二氧化钛在紫外光的照射时,当光子能量 $h\nu$ 大于禁带宽度 E_g 时,导带与价带会分别产生光生电子与光生空穴 h^+ : $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ 。此时导带电子可以跃迁回价带,与价带上空穴复合,产生光与热^[9,10]: $e^- + h^+ \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{能量}$ 。但是在界面空穴处可以发生氧化作用:



Red 是电子供体、还原剂。此外界面处电子具有很强的还原作用:



$\cdot \text{O}_2^-$ (超氧自由基阴离子)能够继续发生下列反应:



上述过程中出现了,由于强氧化剂氧化电位中, $\text{ClO}_2 < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} < \text{Cl}_2 < \text{HClO} < \text{MnO}_4^- < \text{HO}_2 \cdot < \text{H}_2\text{O}_2 < \text{O}_3 < \cdot \text{OH} < \text{F}_2$ 所以, $\cdot \text{OH}$ 拥有相当高的氧化电位, $\cdot \text{OH}$ 强氧化基能够将汽车尾气中的 CO、NO_x、HC 等分解成 CO₂、H₂O、NO₃⁻^[11]。

3.2 光催化试件的制备

将壳牌 90# 基质沥青加热至 170 ℃,加入 4% 的线型 SBS 改性剂,在 170 ℃、7 000 r/min 剪切速度下剪切 40 min,发育 10 min;向水中加入 NH₄Cl, CaCl₂ 等稳定剂,加热溶解,掺入乳化剂,用盐酸调节 pH 值达到 2,随后向皂液中掺入占皂液质量 16% 的纳米二氧化钛 (直径为 25 nm),同时加入六偏磷酸钠 (二氧化钛质量 5%) 作为分散剂;按照 SBS 沥青:皂液 = 50:50 的比例,将 SBS 改性沥青缓缓加入到皂液中;利用胶体磨进行研磨 2 h 后便可得到出具有光催化分解性能的改性乳化沥青。

取 30 g 上述乳化沥青均匀的涂刷于洁净的 OGFC-13 车辙板上, 注意避免光照, 等乳化沥青破乳, 自然晾干, 到此光催化试件制备完成。

按照本文提供的方法所制备的光催化试件在颜色上接近于黑色, 避免了一般光催化涂料呈现出白色或黄色的缺点(图 2)。

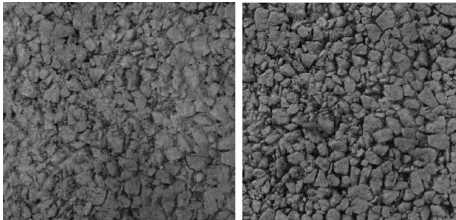


图 2 乳化沥青破乳前后试件变色状况(×1.0 倍)

Fig. 2 The colour around demulsification of emulsified asphalt (×1.0)

4 光照强度对尾气分解型路面光催化性能的影响

大自然中紫外光的辐照度在 20.93 ~ 43.51 W/m²之间, 平均值为 27.58 W/m², 研究选取 27.58 W/m² 作为试验标准辐照度, 并通过调整测试系统中待测试件的高度以及放日光灯的功率获取不同的紫外光辐照度, 具体设计与计算如表 1 所示。

表 1 辐照度设计

Table 1 Design of irradiance

参数	条件	单层车辙板高度				双层车辙板高度			
车辙板形式	中间日光灯	√	×	√	√	×	√		
	左侧日光灯	×	√	√	×	√	√		
	右侧日光灯	×	√	√	×	√	√		
辐照度/ (W·m ⁻¹)	功率为 40W	4.44	8.88	13.32	8.72	17.4	26.12		
	功率为 60W	6.66	13.32	19.98	13.08	26.1	39.18		
	功率为 80W	8.88	17.76	26.64	17.44	34.8	52.24		
	功率为 100W	11.1	22.2	33.3	21.8	43.5	65.3		

从表 1 计算结果中可以看出, 利用 80 W 的放日光灯能够或获取 20.93 ~ 43.51 W/m² 间的多种紫外光辐照度, 所以研究选用 80 W 日光灯作为试验光源, 利用待测试件的不同高度可以获取 52.24 W/m²、34.8 W/m²、26.64 W/m²、17.76 W/m²、8.88 W/m² 等 4 种不同的紫外光辐照度。

按照 3.2 节的方法制备 4 块 OGFC-13 试件, 在 25 ℃、气体初始浓度 [CO:0.47%、NO:194 × 10⁻⁶ (ppm)、HC:99 × 10⁻⁶ (ppm)] 的条件下, 分别调节

测试系统光照装置, 获取 34.8 W/m²、26.64 W/m²、17.76 W/m²、8.88 W/m² 等 4 种不同的紫外光辐照度, 随后进行光催化分解汽车尾气性能的测试试验, 对试验结果依据基准试件(同等条件但无光催化剂)试验结果进行修正, 修正计算后的试验结果如表 2。

由表 2 可以看出, 随紫外光辐照度的增大, 尾气分解型路面对 CO、HC、NO 的累计分解率及有效分解效率均有较大的提高, 表明紫外光辐照度对尾气分解型路面光催化效率具有较大影响, 也说明相关研究在自然光照无法控制紫外光辐照度的条件下得到的结论缺乏科学性。紫外光辐照度影响尾气分解型路面光催化性能的原因在于随着紫外光辐照度的增大, 纳米二氧化钛中的量子产率得到了提高, 整个系统对电子—空穴捕获的能力相对改变, ·OH 的产量增大, 进而引发了更强的光催化性能, 最终提高了对 CO、HC、NO 的分解速率与最终分解量, 使得有效分解效率增大。

表 2 不同紫外光照强度下尾气分解型路面光催化性能

Table 2 Photocatalytic performance in different light intensity

光照强度/ (W·m ⁻²)	气体	有效分解效率/ 10 ⁻⁶	累计分解率/%
8.88	CO	17 410	16.77
	HC	532	15.10
	NO	804	25.90
17.76	CO	22 060	21.39
	HC	644	18.29
	NO	958	30.84
26.64	CO	29 334	28.33
	HC	757	21.47
	NO	1188	38.25
34.8	CO	43 405	41.12
	HC	1 130	32.08
	NO	1 699	54.72

依据图 3, 则有反应结束时有效分解效率 $\eta_{t \cdot \text{CO/HC/NO} \cdot T}$ 与紫外光辐照度 E_e 计算关系式:

$\eta_{t \cdot \text{CO} \cdot T} = 33.94E_e^2 - 501.6E_e + 19 454; R^2 = 0.996$ (3)

$\eta_{t \cdot \text{HC} \cdot T} = 0.924E_e^2 - 18.44E_e + 637.2; R^2 = 0.978$ (4)

$\eta_{t \cdot \text{NO} \cdot T} = 1.278E_e^2 - 22.33E_e + 913.9; R^2 = 0.993$ (5)

5 结论

(1) 利用 SBS 改性剂、乳化剂、基质沥青、稳定

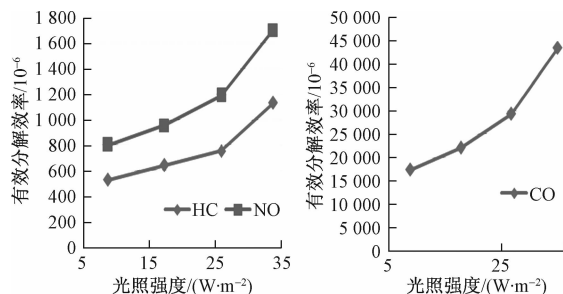


图3 光照强度与有效分解效率的关系

Fig. 3 The relationship of light intensity and effective decomposition efficiency

剂、六偏磷酸钠、纳米二氧化钛、盐酸等可制备具有光催化分解汽车尾气功能的乳化沥青。

(2) 尾气分解型路面对 CO、HC、NO 的分解效率随着紫外线辐照度增大而增大,呈二元非线性关系。

参 考 文 献

- 谭忆秋,李洛克,魏 鹏,等.可降解汽车尾气材料在沥青路面中的应用性能评价.中国公路学报;2010;23(6):21—27
Tan Yiqiu, Li Luoke, Wei Peng, *et al.* Application performance evaluation on material of automobile exhaust degradation in asphalt pavement. China Journal of Highway and Transport, 2010;23(6):21—27
- 魏 鹏.可降解汽车尾气的沥青混合料路面研究.哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008
Wei Peng. Study on the asphalt pavement degrading tail gas of mobile. Harbin, China: Harbin Institute of Technology, 2008
- 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的研究.公路交通科技;2011;28(4):153—158
Sun Lijun, Xu Haiming, Li Jianfei, *et al.* Research on treatment

- effects of nanometer titanium dioxide on automobile exhaust and application methods. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2011;28(4):153—158
- 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.公路工程;2010;35(2):151—155
Li Jianfei, Liu Liping, Sun Lijun. Research on the efficiency of decomposition of hydrocarbon in exhaust gas from vehicles by nanometer titanium dioxide. Highway Engineering, 2010; (35)21:151-155.
- 都雪静.汽车尾气降解材料测试室研究设计.沈阳:东北大学,2005
Du Xuejing. The study and design of degenerating materials' testing chamber on automobile Exhaust. Shenyang: Northeast Forestry University, 2005
- Nakamura, Tanaka, Nakatoy. Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO_2 Film Electrons. The Journal of Physical Chemistry B, 2004;108(30):10617—10620
- Peng T, Zhao D, Dai K. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity. The Journal of Physical Chemistry B, 2005;109(11):4947—4952
- 张文刚. TiO_2 催化分解汽车尾气沥青路面材料研究.西安:长安大学,2014
Zhang Wengang. Experimental studies on automobile exhaust photocatalytic degradation on asphalt pavement. Xi'an: Chang'an University, 2014
- 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.武汉理工大学学报;2012;34(3):38—41
Zhang Wengang, Zou Yuxin, Sun Guoqing, *et al.* Research on photocatalytic performance influencing factors of asphalt mixture adulterated with TiO_2 . Journal of Wuhan University of Technology, 2012;34(3):38—41
- Peng T, Zhao D, Dai K. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity. J Phys Chem B, 2005;109(11):4947—4952
- 沙爱民.环保型路面材料与结构.北京:科学出版社,2012:856—867
Sha Aimin. Material and structure of eco-friendly pavements. Beijing: Science Press, 2012:856-867

A Study on Preparation of Automobile Exhaust Decomposition Type Pavement Mateiral and Relationship with Irradiance

ZHANG Wen-gang, WANG Fang, LI Zhong-mei *

(School of Civil and Architectural Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, P. R. China)

[Abstract] Because the problem in automobile exhaust decomposition type pavement research, a Test systems of photocatalytic performance was establish, and cumulative decomposition rate, average rate of decomposition, cumulative amount of decomposition and decomposition efficiency was built to evaluate the photocatalytic performance. SBS pitch modifier, asphalt, emulgator, stabilizer, nano- TiO_2 , sodium hexametaphosphate and hydrochloric acid could be used to the preparation of photocatalytic slurry. The relationship between irradiance and photocatalytic performance was also research. The results show that cumulative decomposition rate, average rate of decomposition, cumulative amount of decomposition and decomposition efficiency can estimate photocatalytic performance exactly, The relationship between irradiance and photocatalytic performance is in non-linear relationship.

[Key words] automobile exhaust decomposition type pavement irradiance emulsified asphalt decomposition efficiency