

稀土钐掺杂 TiO_2 型雾封层材料降解汽车尾气的应用

孙 凤¹ 张向科² 贾晓东²

(1.重庆工程学院土木工程学院,重庆 400056;2.重庆工商职业学院城市建设工程学院,重庆 401520)

摘 要 影响稀土钐(Sm)掺杂 TiO_2 光催化剂(Sm-TiO_2)活性的主要因素有 Sm 掺量、热处理时间和热处理温度。在超声辅助溶胶-凝胶法下设计正交试验探索 3 个因素对 Sm-TiO_2 催化性能的影响,并将碳氢化合物(HC)降解效率最高的 Sm-TiO_2 应用于雾封层材料降解汽车尾气,采用路面抗滑和渗水试验评价 Sm-TiO_2 型雾封层材料的可用性,采用湿轮磨耗实验评价其耐用性。结果表明:在 20min 内,0.3g 纯 Sm-TiO_2 的 HC 降解率为 75.97%,应用于雾封层时 0.118kg/m² 涂布量的 Sm-TiO_2 降解率为 32%; Sm-TiO_2 的加入能提高雾封层路面的抗渗性能,因此 Sm-TiO_2 不仅可作为光催化材料缓解环境问题,也可作为提高雾封层渗水性能的一种外掺剂; Sm-TiO_2 型雾封层材料磨耗后依然具有一定的光催化活性。

关键词 稀土钐, Sm-TiO_2 光催化剂,雾封层,汽车尾气,耐用性

Application of Sm-TiO_2 fog sealing material in degradation of automobile exhaust

Sun Feng¹ Zhang Xiangke² Jia Xiaodong²

(1.School of Civil Engineering,Chongqing Institute of Engineering,Chongqing 400056;
2.College of Construction Engineering,Chongqing Technology And Business Institute,
Chongqing 401520)

Abstract The main factors affecting the preparation of samarium (Sm) modified titanium dioxide (Sm-TiO_2) photocatalyst were Sm content, heat treatment time and temperature. An orthogonal experiment was designed under ultrasonic assisted sol-gel method to explore the influence of three factors on the catalytic performance of Sm-TiO_2 . The results showed that the HC degradation rate of 0.3g pure Sm-TiO_2 was 75.97% in 20 minutes, and Sm-TiO_2 degradation rate of 0.118kg/m² coating was 32% when was applied to fog seal. The usability of Sm-TiO_2 fog seal material was evaluated by pavement anti-skid and seepage experiments. The results showed that the addition of Sm-TiO_2 improved the water permeability of fog seal pavement. It showed that Sm-TiO_2 can not only be used as photocatalytic material to alleviate environmental problems, but also as an external admixture to improve the water permeability of fog seal. The wear resistance of Sm-TiO_2 fog seal material was evaluated by wet wheel wear test, and it showed that photocatalytic fog seal material had a certain photocatalytic activity.

Key words rare earth samarium, Sm-TiO_2 photocatalyst, fog seal, automobile exhaust, durability

为缓解由于汽车尾气污染引发的环境问题,越来越多的研究者将关注点放到光催化技术上^[1-4]。 TiO_2 光催化剂具有成本低廉、无毒、稳定、光催化性能优异等特点,但是 TiO_2 由于带隙能较宽只吸收紫外光,对可见光的利用率低,而稀土掺杂改性可以提高其可见光利用率^[5-7]。对于路面而言,为了增大光催化剂与污染气体的接触面积,通常将其应用于大孔隙路面结构(如大孔隙开级配沥青磨耗层 OGFC)和路表养护(如雾封层、稀浆封层、微表处

等)^[8]。孙立军等^[9]将 TiO_2 掺入 OGFC 结构中,发现 OGFC 级配的大孔隙更有利于光催化性能的发挥。张文刚等^[10]在乳化沥青制备过程中加入 TiO_2 光催化剂,在紫外光下降解汽车尾气,研究结果表明,随着紫外辐照强度的增加,CO、HC 和 NO 的降解率随之增大。李文博^[11]将 TiO_2 掺入到薄层式和微表处中,研究了其对汽车尾气的降解效率和对路面性能的影响,结果表明,微表处式混合料的光催化性能明显优于薄层式。

基金项目:重庆市高等职业院校新技术推广项目支持(GZTG201615);重庆工商职业学院校级科研项目资助(NDYB2018-07)

作者简介:孙凤(1989-),女,硕士,工程师,主要从事道路材料、公路路基路面的管理研究。

雾封层预养护是一种施工方便、经济有效的路面早期病害预养护技术^[12],将光催化剂与其结合既能养护路面,又能降低汽车尾气浓度,缓解环境问题。其中水性环氧树脂改性乳化沥青雾封层材料不仅具有良好的耐久性^[13-15],还可以使路表细集料有效固结,起到路面封水作用,提高路面抗滑性能与渗水性能^[16-18]。本研究采用溶胶-凝胶法制备 Sm 掺杂 TiO₂ (Sm-TiO₂) 光催化剂,并设计正交试验优化其制备工艺。将水性环氧树脂改性乳化沥青雾封层与 Sm-TiO₂ 光催化剂相结合,研究了降解汽车尾气型雾封层路面碳氢化合物(HC)的降解效率;利用湿轮磨耗试验研究了 Sm-TiO₂ 光催化剂用于雾封层的耐磨性能及磨后 HC 降解效率;通过路面渗水实验、摩擦系数试验和构造深度试验测试路面铺筑 Sm-TiO₂ 型雾封层前后的抗滑性能与渗水性能,研究了催化剂的掺入是否对雾封层路用性能造成影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

纳米 TiO₂;水性环氧树脂乳液;固化剂;阳离子乳化沥青;钛酸四丁酯;无水乙醇;冰乙酸;稀硝酸;六水合硝酸钆;碳氢化合物(HC)。

喷洒枪;湿轮磨耗仪;摆式摩擦仪;路面渗水仪;手工铺砂仪。

1.2 实验方法

1.2.1 水性环氧树脂改性乳化沥青和 Sm-TiO₂ 光催化剂的制备

首先将水性环氧树脂乳液与固化剂按照 3:1 的质量比混合均匀,制成水性环氧体系。然后按照质量比 1:9 将制备好的水性环氧体系加入到阳离子乳化沥青中,在常温下机械搅拌均匀即得到环氧掺杂质量为 10% 的水性环氧乳化沥青。最后加水稀释,直到可均匀摊铺在路表为止,得到水性环氧乳化沥青雾封层材料。Sm-TiO₂ 光催化剂的制备方法参考溶胶-凝胶法^[19]。

1.2.2 负载 Sm-TiO₂ 试件 HC 降解效率评价

把负载有 Sm-TiO₂ 的试件放入反应箱体,当箱体里的 HC 浓度($\times 10^{-9}$)达到平衡状态时,打开可见光源进行降解实验,在该过程中使用汽车排气分析仪[FGA-4100A(5G)型]实时记录每分钟的 HC 浓度,待反应箱体里的浓度再次平衡后关闭灯源,从数据处理器中读取数据并根据式(1)计算 HC 降解率。

HC 降解率(%) =

$$(\text{初始浓度} - \text{最终浓度}) / \text{初始浓度} \quad (1)$$

1.2.3 Sm-TiO₂ 与雾封层结合方式

将 AC-13 车辙板切割为 15cm $\times$ 15cm 大小,设定水性环氧乳化沥青喷洒量为 0.6kg/m²,称取 0.3g Sm-TiO₂ (0.118kg/m²),将两者按以下 3 种方式制成试件:

(1)将 Sm-TiO₂ 与水性环氧体系混合搅拌均匀,喷洒于车辙板上,其后间隔性地喷洒两层水性环氧乳化沥青(记为 AA),如图 1(a)所示。

(2)首先在车辙板上喷洒一层水性环氧乳化沥青,然后将含有 Sm-TiO₂ 的水性环氧体系喷洒于水性环氧乳化沥青上,待其固化后,再次喷洒雾封层材料(记为 BB),如图 1(b)所示。

(3)首先喷洒第一层水性环氧乳化沥青(不含 Sm-TiO₂),在第二次喷洒时将 Sm-TiO₂ 与乳化沥青充分混合均匀与水性环氧体系制备成水性环氧乳化沥青喷洒于车辙板上(记为 CC),如图 1(c)所示。

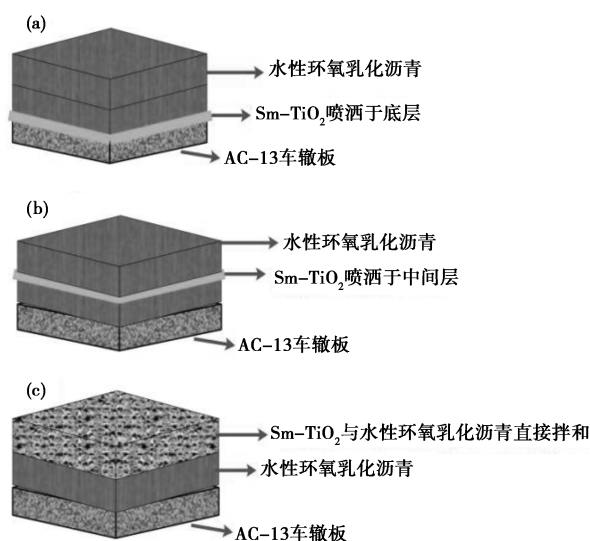


图 1 Sm-TiO₂ 与雾封层的 3 种结合方式示意图

[(a) AA; (b) BB; (c) CC]

1.2.4 Sm-TiO₂ 型雾封层应用耐久性评价

催化剂材料应用耐久性应根据其应用方式结合实际进行评价,本实验稍微改变湿轮磨耗试验,模拟路面使用情况,判定 Sm-TiO₂ 型雾封层的应用耐久性。具体过程如下:

(1)称取总质量为 800g 的集料放入拌锅拌合均匀,将拌合好的集料倒入试模(直径 280mm)中,迅速刮平。用此方法制作两个相同的试样,将其放置在烘箱内于 60℃ 烘至恒重,取出冷却至室温。

(2)分别对两个试样涂刷 0.037kg 的水性环氧

乳化沥青雾封层与 Sm-TiO_2 型水性环氧乳化沥青雾封层,再将其放入 60°C 烘箱内养生 5h,取出试样冷却至室温后放入 25°C 水浴中继续养生 1h。

(3)把装有试件的试样托盘固定在磨耗仪升降平台上,提升平台并锁住,此时试件应顶住磨耗头。开动仪器,使磨耗头转动 300s 后停止。

(4)如果在磨耗头转动的 300s 内,试件表面的雾封层材料出现损坏,则记录当下时间;如果磨耗头转动 300s 后雾封层材料无损坏,则记录 300s 无损坏。

2 结果与讨论

2.1 Sm-TiO_2 光催化剂制备工艺的正交设计

影响 Sm-TiO_2 光催化活性的主要因素有 Sm 掺量、热处理温度和时间,因此设计三因素三水平的

表 1 正交试验因素水平表

影响因素	水平		
	1	2	3
A Sm 掺量/%	1.5	2.0	2.5
B 热处理温度/ $^\circ\text{C}$	520	550	580
C 热处理时间/h	2.5	3.0	3.5

表 2 正交试验结果与极差分析

实验序号	因素			HC 降解率/%
	A/%	B/ $^\circ\text{C}$	C/h	
1	1.5	520	2.5	24.37
2	1.5	550	3.0	54.64
3	1.5	580	3.5	38.93
4	2.0	520	3.0	67.26
5	2.0	550	3.5	73.47
6	2.0	580	2.5	56.32
7	2.5	520	3.5	40.14
8	2.5	550	2.5	52.96
9	2.5	580	3.0	59.34
K_1	117.94	131.77	133.65	$K=155.81$
K_2	197.05	181.07	181.24	
K_3	152.44	154.59	152.54	
$\bar{K}_1$	39.31	43.92	44.55	$\bar{K}=51.94$
$\bar{K}_2$	65.68	60.36	60.41	
$\bar{K}_3$	50.81	51.53	50.85	
极差 R	26.37	16.44	15.86	
主次因素	A→B→C			
最佳工艺	A=2%, B=550 $^\circ\text{C}$, C=3h			

正交试验优化其制备工艺,水平选取范围参考文献[19]所得。以 HC 降解效率为评价指标,因素水平见表 1,实验结果见表 2。

由表 2 中极差分析可知,影响 Sm-TiO_2 制备的主次因素为:Sm 掺量>热处理温度>热处理时间,说明 Sm-TiO_2 制备时 Sm 是最为重要的工艺参数。当 Sm 掺量为 2%、热处理温度为 550°C 和热处理时间为 3h 时, Sm-TiO_2 光催化剂对 HC 的降解率达到最高,该降解率并不在正交试验表内,因此在该条件下制备 Sm-TiO_2 作为验证实验,20min 内其对 HC 的降解率达到 75.97%。

2.2 负载 Sm-TiO_2 型雾封层试件的 HC 降解率

AA、BB 和 CC 对 HC 降解率的影响见图 2。由图可知,AA、BB 和 CC 这 3 种负载方式对 HC 的降解率依次为 7%、24% 和 32%,由图 1 中 Sm-TiO_2 与污染气体接触距离可以看出,随着距离缩短降解率逐渐增大。CC 负载方式形成的雾封层具有最高的降解率,这是因为 Sm-TiO_2 负载于最表层不但增加了其与污染气体接触的距离,且乳化沥青破乳形成的微孔结构也增加了两者的接触面积,致使光催化降解性能增大。

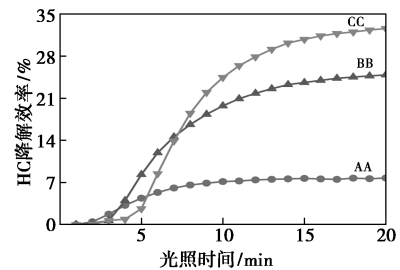


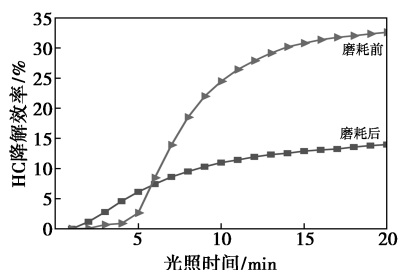
图 2 AA、BB 和 CC 对 HC 降解率的影响

2.3 Sm-TiO_2 型雾封层的耐磨性及磨后降解率

光催化剂应用于路面的主要阻碍问题之一就是耐磨性低,本研究根据 HC 降解率,优选出 Sm-TiO_2 与雾封层材料的结合方式为 CC 形式,以该方式进行湿轮磨耗实验评价其耐磨性能,结果见表 3;磨耗后 HC 降解率变化趋势见图 3。由表 3 可知,两种雾封层材料在磨耗头转动 300s 均无损坏,说明 TiO_2 的加入对水性环氧乳化沥青雾封层的耐磨性没有产生影响, Sm-TiO_2 可与雾封层结合使用。由图 3 可以看出,磨耗后 HC 降解率从磨耗前的 32% 降到 14%,说明 Sm-TiO_2 型雾封层材料磨耗后依然具有一定的光催化活性,但是磨耗后降解率比较差,后期工作可以在其磨耗后的降解性能方面进行更深入的探索。

表 3 Sm-TiO₂ 型雾封层的耐磨性

材料	水性环氧乳化 沥青雾封层	Sm-TiO ₂ 水性环氧 乳化沥青雾封层
耐久性	300s 无损坏	300s 无损坏

图 3 Sm-TiO₂ 雾封层磨耗前后 HC 降解率变化趋势图

2.4 路面抗滑性能与渗水性能检测

根据《公路路基路面现场测试规程》(JTG E60—2008)^[20] 中的 T 0964—2008 及 T 0961—1995, 利用摆式仪与手工铺砂仪测定路面摩擦系数与构造深度, 以此来评价 Sm-TiO₂ 雾封层路面抗滑性能, 结果见表 4。

表 4 Sm-TiO₂ 雾封层铺筑前后路面构造深度和摆值对比

检测项目	原路面	铺筑后 (不含 Sm-TiO ₂)	铺筑后 (含 Sm-TiO ₂)
构造深度 TD/mm	0.46	0.59	0.56
摆值 BPN	46	55	51

由表 4 可知, 与原路面相比, 铺筑雾封层材料后其抗滑性能均得到提高, 这是由于封层材料在路表有抗松散效果; 其中加入 Sm-TiO₂ 后摆值与构造深度的升幅比例会有些微降低, 推测是因为加入 Sm-TiO₂ 会降低水性环氧乳化沥青的固含量, 导致雾封层材料与原路面路表沥青的粘附力降低。

根据《公路路基路面现场测试规程》(JTG E60—2008) 中的 T 0971—2017, 利用路面渗水仪测定路面渗水系数, 以此来评价 Sm-TiO₂ 雾封层路面的渗水性能是否受到影响, 结果见表 5。

表 5 雾封层铺筑前后路面渗水系数对比

检测项目	原路面	铺筑后 (不含 Sm-TiO ₂)	铺筑后 (含 Sm-TiO ₂)
渗水系数/(mL·min ⁻¹)	95.2	45.7	27.3

由表 5 可知, 在铺筑两种雾封层材料后, 原路面渗水系数都有不同程度的下降, 说明原路面封水效果得到改善。其中在铺筑不含有 Sm-TiO₂ 的水性环氧乳化沥青雾封层后, 原路面渗水系数降幅比例

达到 52.0%。主要原因是封层材料在路表凝结固化, 使松散的集料凝聚在一起, 从而达到封水效果; 而在铺筑含 Sm-TiO₂ 水性环氧乳化沥青雾封层后, 降幅比例可达 72.7%。这是由于 Sm-TiO₂ 具有很强的“超亲水性”^[21], 在它的表面不易形成水珠, 且 Sm-TiO₂ 在吸附空气中有机物后使表面疏水, 导致水流不易从路面层向下渗透。可见光照射下表面生成强氧化性的活性羟基, 疏水性的有机物通过光催化分解反应被活性羟基氧化分解。从而使表面表现为疏水性状态。由此说明 Sm-TiO₂ 的加入不但不会阻碍雾封层路面渗水性能的改善, 反而会提高其渗水性能, 表明 Sm-TiO₂ 不仅可作为光催化材料缓解环境问题, 而且可作为提高雾封层渗水性能的一种外掺剂。

3 结论

(1) 采用超声辅助溶胶-凝胶法制备 Sm-TiO₂ 光催化剂并设计正交试验优化其制备工艺, 极差 R 分析可得出最佳制备参数为: 2% Sm 掺量、550℃ 热处理温度和 3h 热处理时间, 该条件下制备出的 0.3g Sm-TiO₂ 在 20min 内对 HC 降解率为 75.97%。

(2) 利用 HC 降解效率为指标确定 Sm-TiO₂ 与雾封层的最佳结合方式, 通过试验结果确定 CC 结合方式降解效率最高, 0.118kg/m² 在 20min 内达到 32%。利用湿轮磨耗试验评价 Sm-TiO₂ 雾封层材料的耐磨性, 其在磨耗头转动 300s 均无损坏, 表明 Sm-TiO₂ 的加入对雾封层的耐久性不会造成影响, 说明 Sm-TiO₂ 雾封层磨耗后依然具有一定的光催化活性, 但磨耗后降解效率较差。

(3) 通过摩擦系数试验和构造深度试验及路面渗水实验对比两种封层材料铺筑前后路面抗滑性能及抗渗性能。结果表明, 铺筑两种雾封层材料后路面抗滑性能与抗渗性能均得到提高; TiO₂ 的加入会提高其渗水性能, 表明 TiO₂ 不仅可作为光催化材料缓解环境问题, 也可作为提高雾封层防水性能的一种外掺剂。

参考文献

- [1] 都雪静. 汽车尾气降解材料测试室研究设计[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2005.
- [2] 蔡国辉. 汽车尾气催化剂涂层材料的研究[D]. 福州: 福州大学, 2006.
- [3] 曾佩兰. 化学组装法制备汽车尾气净化催化剂[D]. 长沙: 中南大学, 2003.

(下转第 221 页)