

文章编号:1671-8879(2019)04-0017-10

氢氧化钙沸石的设计及其对沥青 VOCs 的抑制

肖 月¹, 常郗文¹, 张晓珊¹, 龙永双¹, 崔培强², 周厚贵³

(1. 武汉理工大学 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 湖北 武汉 430070; 2. 葛洲坝武汉道路材料有限公司, 湖北 武汉 430030; 3. 中国能源建设股份有限公司, 北京 100022)

摘 要:针对沥青加热、搅拌、摊铺和服役过程中持续挥发性有机化合物(VOCs)排放带来的环境污染以及对施工人员的健康威胁等问题,开展了沥青 VOCs 的抑制效果研究。通过对沥青 VOCs 抑制研究方法的调研和总结,明确了抑制沥青 VOCs 从源头控制的方法最为可行有效,故确立以具有优良孔道结构的沸石材料作为沥青 VOCs 抑制剂。基于 VOCs 吸附机理和水热合成法中氢氧化钙的掺入能够加速沸石晶体的生长并使表面更加粗糙的原理,设计合成了具有多孔吸附和内部结晶水挥发降低拌合温度双重功效的氢氧化钙沸石基沥青 VOCs 抑制剂。随后通过扫描电子显微镜(SEM)、热重(TG)测试,从抑制剂表面形貌、热重稳定性和沥青最佳拌和温度 3 个方面确定了用于沥青 VOCs 抑制的氢氧化钙沸石合成时所需的最佳铝钙比。沥青 VOCs 难收集,且目前中国沥青 VOCs 的定量分析仍处于探索阶段,故采用全封闭系统热裂解-气相色谱-质谱联用仪分析,减少收集沥青 VOCs 过程中由于环境因素造成的误差,并分别从裂化温度和裂化时间分析,开展氢氧化钙沸石对沥青 VOCs 抑制效果的研究。研究结果表明:铝钙比(物质的量比,下同)为 1:2 的氢氧化钙沸石具有最佳的沥青 VOCs 抑制效果,此时氢氧化钙沸石对沥青 VOCs 的综合抑制效率可达 37.18%;同时由于氢氧化钙沸石的吸附特性与催化特性的复合作用,导致不同温度及热裂解时间下,其对沥青 VOCs 的抑制效率不同。

关键词:道路工程;沥青 VOCs;氢氧化钙沸石;热裂解-气相色谱-质谱分析;抑制效果

中图分类号:U414

文献标志码:A

DOI:10.19721/j.cnki.1671-8879.2019.04.003

Design of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -incorporated zeolite and its inhibition effect on bitumen VOCs

XIAO Yue¹, CHANG Xi-wen¹, ZHANG Xiao-shan¹, LONG Yong-shuang¹,
CUI Pei-qiang², ZHOU Hou-gui³

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China; 2. Gezhouba Wuhan Road Materials Co., Ltd., Wuhan 430030, Hubei, China; 3. China Energy Design Group Co., Ltd., Beijing 100022, China)

Abstract: Amid to continuous volatile organic compounds (VOCs) emissions during heating, agitation, paving, and service have resulted in non-negligible environmental pollution and health threats to construction workers, the inhibition effect of asphalt VOCs was conducted. Through the investigation and summary of the research methods of the asphalt VOCs inhibition, it was

收稿日期:2019-01-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51878526)

作者简介:肖 月(1986-),男,江西吉安人,副研究员,工学博士,E-mail:xiaoy@whut.edu.cn.

clear that the method of controlling asphalt VOCs from the source was the most feasible and effective. Therefore, a zeolite material with excellent pore structure was established as an inhibitor of asphalt VOCs. Based on the adsorption mechanism of the VOCs and the principle that the incorporation of calcium hydroxide in hydrothermal synthesis can accelerate the growth of zeolite crystals and roughen their surface, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -incorporated zeolite-based asphalt VOCs inhibitors with porous adsorption and internal crystal water volatilization to reduce the mixing temperature were designed and synthesized. The optimal ratio of aluminum to calcium was determined from three aspects, surface morphology, thermos-gravimetric stability, and optimal mixing temperature of the asphalt using SEM and TG tests. Given the difficulty of collecting asphalt VOCs and the quantitative analysis of China's asphalt VOCs remains in an exploration stage, a full-closed system pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometer was used to reduce the errors caused by environmental factors during the process of collecting asphalt VOCs. Pyrolysis temperature and pyrolysis time analysis were conducted to assess the inhibitory effect of calcium hydroxide zeolite on asphalt VOCs. The results show that the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -incorporated zeolite with an aluminum-to-calcium ratio of 1 : 2 has the best inhibitory effect on asphalt VOCs. The comprehensive inhibitory efficiency of the calcium hydroxide zeolite on asphalt VOCs can reach 37.18%. At the same time, because of the combination of the adsorption characteristics and catalytic properties of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -incorporated zeolite, the inhibitory efficiency of the asphalt VOCs is different under different temperatures and pyrolysis times. 4 tabs, 11 figs, 35 refs.

Key words: road engineering; bitumen VOCs; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -incorporated zeolite; pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometer; inhibition effect

0 引言

截止 2018 年底,中国公路总里程已达 $4.846\,5 \times 10^6$ km,位居世界第一。沥青路面由于其出色的行车舒适度、灵活的施工周期等优势,在公路运输建设中的重要地位。然而,限于沥青材料的黏弹特性,沥青路面铺筑过程中,往往需要将沥青和集料加热到 $140\,^\circ\text{C}$ 甚至更高,在这种热拌沥青混合料施工过程中会产生大量挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)^[1]。

沥青 VOCs 组分复杂,且活性极强,其轻质组分如低碳烃、 CO_2 、氮烃等释放到空气中,加剧温室效应、酸雨、雾霾等环境污染问题。研究证实,沥青 VOCs 中含有致癌物质^[2],对人体神经中枢也具有极强的损伤作用^[3]。随着社会经济的飞速发展,中国交通运输体系建设已进入服务水平提升及转型的黄金期,降低沥青 VOCs 的排放对建设绿色高效的综合性现代化交通运输体系具有重要意义。

稀薄的 VOCs 浓度和开放的释放环境,一直是制约沥青 VOCs 分析表征的一大难题^[4]。早期研究人员通过化学集气装置收集施工现场沥青 VOCs 并带回实验室分析^[5],但 VOCs 浓度控制问题对结

果的准确性影响较大。随后,研究人员着手在实验室搭建沥青 VOCs 模拟发生平台,并不断优化^[6-8],同时采用各类高精度测试设备,如紫外可见分光光度计^[8]、热重与傅里叶红外联用仪^[9]、质子转移反应-质谱仪^[10]等实现了沥青 VOCs 的分析表征。

借鉴其他行业 VOCs 的处理经验,工业生产中沥青 VOCs 的处理方法主要有燃烧法、吸附法、电捕法和冷凝法等^[11]。此类方法针对 VOCs 形成后再治理,并未关注路面铺筑及服役过程中产生的沥青 VOCs,同时还会引发二次污染。因此,有研究提出通过添加沥青 VOCs 抑制剂对沥青材料进行改性处理^[12],以实现从源头抑制沥青 VOCs 的释放。

目前,沥青 VOCs 抑制研究仍处于早期阶段。现有方法主要基于不同原理选择已有物质对沥青进行改性处理,因此不同抑制剂间抑制效率相差较大。常见的沥青 VOCs 抑制剂可分为聚合物改性剂、阻燃剂、化学抑烟剂^[13]和吸附剂四大类,其中以吸附剂对沥青 VOCs 抑制效果最佳^[14],其抑制效率可达 30% 左右^[15]。活性炭作为应用最广泛的吸附剂之一^[16],虽然在沥青 VOCs 抑制中表现出极佳性能,但活性炭的掺入会导致沥青脆性增大,延度急剧下降,无法满足路用性能要求。因此,结合沥青 VOCs

释放机理^[17-19],从微观层次开展研究,以期得到抑制效果更佳、与沥青相容性更好的沥青 VOCs 抑制剂,对于绿色高效路面的建设具有重要意义。

沸石又称硅铝分子筛,具有多孔结构,与活性炭相似,但其晶体结构是由硅(铝)氧四面体形成的三维架状结构,骨架中有各种大小、形状不同的空穴和通道。由于沸石晶格中存在的空腔可以吸取或过滤大小不同的分子,且其具有高温下稳定和吸附性持久的特点,被认为是一种潜在的 VOCs 吸附剂^[20]。Bake 等通过动态吸附试验对沸石进行结构测试发现,在低浓度情况下,具有双功能吸附剂/催化剂作用的沸石是一种可有效减少 VOCs 排放的添加剂^[20]。Lopez-Fonseca 等研究发现,在干燥和潮湿条件下,H-沸石对氯化 VOCs 的裂解具有较高活性^[21]。通过沸石纳米颗粒对沥青碎片吸收的模型化研究,Stoyamov 等发现包含芳香烃的大分子由于尺寸问题不能进入沸石内部而吸附在其表面^[22]。同时,大量结晶水分子分布在沸石的空穴和通道中,与骨架结构作用力较弱,遇热时容易挥发,因此沸石也被应用于温拌沥青混合料(WMA)中^[23]。Davis 等选用氢氧化钙对沸石进行改性,利用了氢氧化钙的碱性和钙离子平衡骨架电荷与结构导向作用^[24]。一般来说,在沸石的合成过程中,溶液的碱性越强,硅铝物质的溶解度越大、硅铝酸盐聚合度越低,使溶液中的过饱和度增高,能加快成核速度^[25]。Sengoz 等还报道了采用氢氧化钙合成沸石对沥青 VOCs 具有较好的抑制效果^[23,26]。

由于氢氧化钙沸石具有沸石材料的多孔结构,同时氢氧化钙在高温时结构水和结晶水的释放能够有效降低沥青黏度和拌和温度,进而减少沥青 VOCs 的生成。故本文以氢氧化钙沸石作为沥青 VOCs 抑制剂,进行沸石合成及其抑制效果研究。

1 原材料与试验方案

1.1 原材料

本文采用的沥青样品为 70# 基质沥青,产地湖北鄂州,其基本性能检测试验按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)进行,测试结果见表 1。

本文采用溶胶凝胶法水热合成氢氧化钙沸石,所采用的原材料及其规格见表 2。其中:偏铝酸钠和硅溶胶分别作为铝源和硅源,构建起氢氧化钙沸石的骨架结构^[27];NaOH 用于保证溶液碱度,确保反应进行;Ca(OH)₂作为合成改性剂,起到调控溶

表 1 基质沥青性能检测结果			
Tab. 1 Test results of performance of asphalt binder			
试验项目		试验结果	技术要求
针入度(25 ℃,100 g,5 s)/0.1 mm		64.1	60~80
软化点(环球法)/℃		47.8	≥46
延度(5 cm·min ⁻¹ ,15 ℃)/cm		>100	≥100
动力黏度(60 ℃)/(Pa·s)		360.4	≥160
密度(15 ℃)/(g·cm ⁻³)		1.03	实测
闪点(COC)/℃		413	≥245
溶解度(三氯乙烯)/%		99.7	≥99.5
老化试验 (163 ℃,5 h)	质量变化/%	0.31	≤±0.8
	针入度比/%	81	≥57
	残留延度(10 ℃,5 cm·min ⁻¹)/cm	10.8	≥8

表 2 氢氧化钙沸石合成原料	
Tab. 2 Raw materials of synthesizing Ca(OH) ₂ -incorporated zeolite	
原材料	规格
氢氧化钠(NaOH)	分析纯,质量浓度 96%,颗粒状
氢氧化钙(Ca(OH) ₂)	分析纯,质量浓度 95%
偏铝酸钠(NaAlO ₂)	分析纯,无水
硅溶胶(<i>n</i> SiO ₂ · <i>m</i> H ₂ O)	碱性,质量浓度 30%

注:*n*、*m* 为硅溶胶分子比。
液碱度,加快晶体生长的作用^[28]。为研究不同氢氧化钙用量对合成沸石性能的影响规律,分别合成了 3 种不同偏铝酸钠与氢氧化钙物质的量比(简称铝钙比,分别为 1:0、1:1、1:2)的氢氧化钙沸石。

1.2 试验设备

热裂解-气相色谱-质谱联用仪(PY-GC-MS)具有灵敏度高,样品用量少等优点,被广泛应用于挥发性复杂气体成分的定性和定量分析研究,其原理见图 1。本研究首先采用热裂解装置作为沥青 VOCs 的发生装置^[29]。经热裂解装置加热产生的沥青 VOCs 通过载气输送至气相色谱中,色谱柱中含有多种吸附剂。吸附剂与不同 VOCs 组分间的吸附力存在差异,其在色谱柱中的流速不同,因此实现了复杂组分的分离。经过不同的保留时间,分离的 VOCs 组分进入质谱仪,经过高速电子的轰击,气体分子失去电子变成带电离子,由于其质量的不同,经过偏转磁场的作用,带电离子将沿不同曲率半径做圆周运动。利用离子捕捉镜头对带电粒子进行捕捉之后,通过曲率半径的不同得到气体分子的质荷比,进而得到相应组分信息。

本文选用的是美国 Agilent 6890N/5975 的 PY-GC-MS。热裂解装置升温速率为 10 ℃/ms;采用高纯氦气作为 VOCs 载气,流量为 1 ml/min;气相色谱采用 Agilent 222-5532LTM 色谱柱,其直径

和长度分别为 0.25、30 mm;色谱分流比 1:10,保留时间 35 min;质谱仪选择电子轰击方式电离,电

离能量 70 eV,全扫描模式,质量扫描范围 30~1 000 amu。

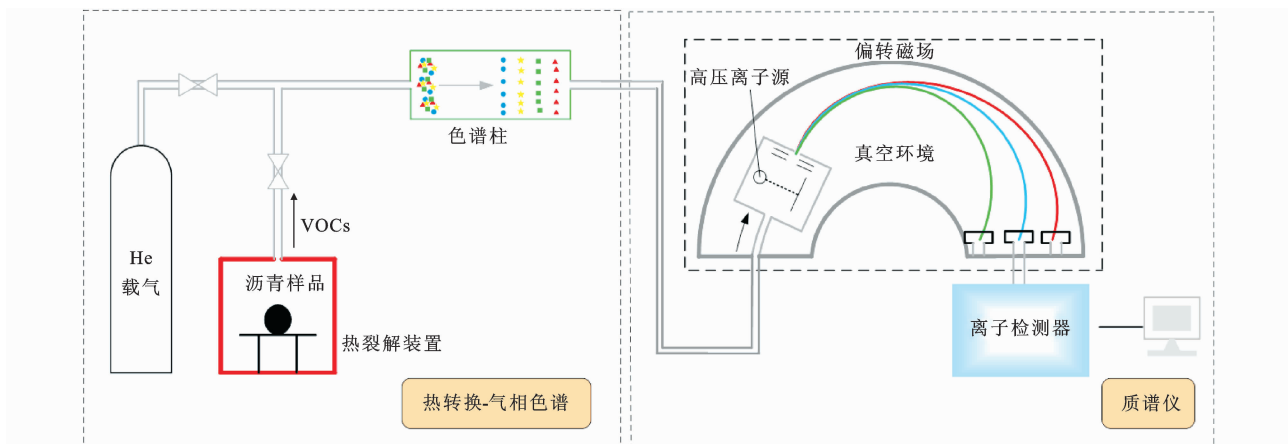


图 1 PY-GC-MS 原理

Fig. 1 Principle of PY-GC-MS

1.3 研究方案

沸石合成的关键是三维骨架的形成,常用水热晶化法、蒸汽相体系合成法、干胶转化法和微波辐射合成法等^[27];其中水热晶化法不仅成本低廉、工艺简单,且合成产物受合成过程中原料组成、配比及晶化时间等影响较大^[25]。因此,本文选择水热晶化法设计合成新型沥青 VOCs 抑制剂,通过调节原料配比与组成以实现合成产物的调控。并通过对几种不同配比的氢氧化钙沸石进行抑制效果分析,确定氢氧化钙沸石的最佳铝钙比。

1.3.1 氢氧化钙沸石的合成

采用水热晶化法合成氢氧化钙沸石,合成过程及合成产物见图 2,合成步骤如下。

(1)原材料及其比例(物质的量比):偏铝酸钠 1 份,氢氧化钠 5 份,碱性硅溶胶 40 份,去离子水 200~300 份,氢氧化钙 0~2 份。

(2)将沸石合成原料(偏铝酸钠、氢氧化钠)和氢氧化钙按 3 种给定比例溶于定量去离子水中,使用磁力搅拌器室温搅拌 2~5 h,直至均匀,搅拌过程需用保鲜膜密封烧杯,以避免水分挥发及原料氧化。

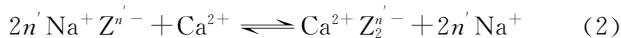
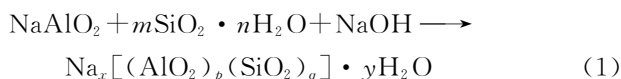
(3)搅拌过程中,按给定原料比例将碱性硅溶胶逐滴加入溶液中,得到的混合物在室温下搅拌 12~24 h。逐滴加入可保证原料混合均匀且反应更加充分,合成产物均匀性更佳;搅拌 12~24 h 为溶胶形成过程,时间过短导致最终的晶核无法正常生长,搅拌时间越长越利于晶核的生长。

(4)晶体成核生成过程,将搅拌完成后的溶液放入水热釜中,180 ℃下保温 24 h,此阶段由小晶粒生长为大晶粒,并形成相应的内部结构。

(5)洗涤抽滤,使用离心分离机或真空抽滤装置将所得产物水洗至中性。由于沥青呈酸性,合成介质呈强碱性,此步骤能有效避免合成产物与沥青发生不良化学反应。

(6)烘干研磨,将水洗后的合成产物置于 60 ℃的烘箱中干燥 8~12 h,将干燥后的产物取出,放入研钵内研磨至粉状即可得到氢氧化钙沸石粉末。

氢氧化钙沸石形成反应可表示为^[30]



式中: x 、 y 、 p 、 q 、 n' 均为方程参数。

式(1)表示了沸石骨架结构的形成过程,偏铝酸钠和硅溶胶在碱性溶液中水解,然后以 AlO_2^- 为代表的铝氧四面体和以 SiO_2 为代表的硅氧四面体通过共享氧桥接,形成合成沸石的骨架结构,是沸石的晶核形成阶段。式(2)为氢氧化钙沸石形成过程中的离子交换过程, Ca^{2+} 替换了 Na^+ ,由于 Ca^{2+} 含有更多质子,故对负离子基团的吸附能力更强,形成体积更大的粒子,即能够加速晶体生长。

1.3.2 改性沥青的制备

本文所采用的氢氧化钙改性沥青的制备方法如下。

(1)沥青样品备用。将适量基质沥青加热至 130 ℃,保温 20 min,确保沥青呈流动态。

(2)预分散。将软化后的沥青移至通风橱,使用电炉油浴加热,加热温度 130 ℃,同时使用搅拌器搅拌,搅拌器转速 300 r/min,搅拌时长 30 min。整个

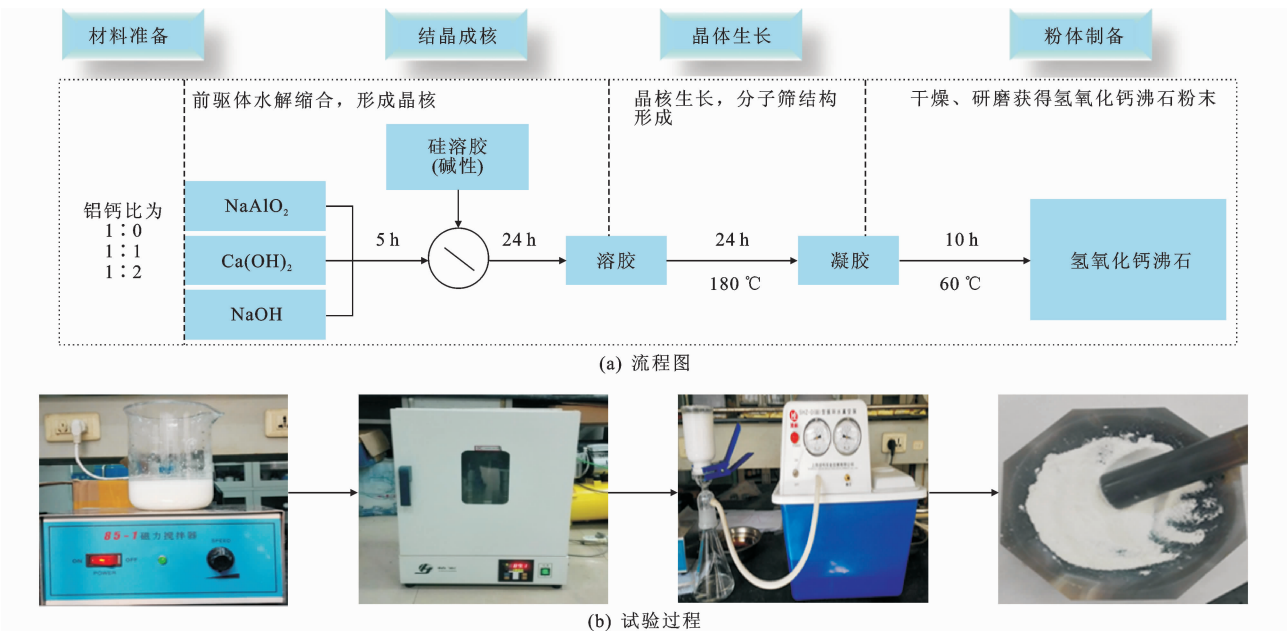


图 2 氢氧化钙沸石合成步骤

Fig. 2 Synthesis steps of calcium hydroxide zeolite

过程中将 5% 掺量(质量分数,下同)的氢氧化钙沸石以 1 g/min 速度缓慢添加到沥青中,使其在搅拌器的作用下逐渐均匀分散到沥青中。

(3)高速剪切。将预分散后的改性沥青移至高速剪切装置下,以 4 000 r/min 的速度剪切 1 h,剪切温度仍为 135 °C,最终得到 5% 掺量的氢氧化钙沸石改性沥青样品。沥青改性流程见图 3。

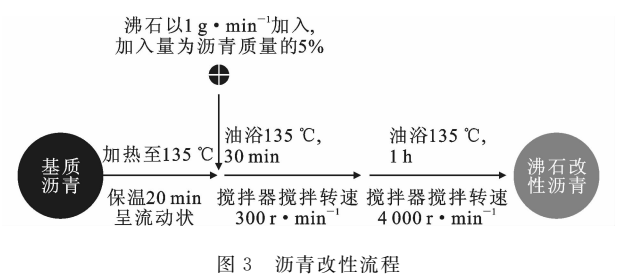


图 3 沥青改性流程

Fig. 3 Synthesis of modified asphalt

1.3.3 沥青 VOCs 抑制效率分析

氢氧化钙沸石对沥青 VOCs 的抑制作用来源于其粗糙表面结构对沥青 VOCs 组分的吸附能力,以及内部结晶水受热挥发而降低沥青混合料拌和温度^[31]等 2 个方面。其一,由于其具有良好的孔隙结构,能够吸收沥青 VOCs,在吸收进入孔道后,多孔结构的迷宫效应使其很难再逸出^[32]。其二,将沸石作为一种沥青改性剂掺入沥青时,沸石中结晶水受热挥发,蒸发的水蒸气与沥青形成水-油膜体系,能够有效降低沥青黏度,因而实现沥青混合料的低温拌和,减少沥青 VOCs 的释放量^[26]。改性沥青中改性剂的量一般为沥青质量的 3%~6%,故可通过改

变沸石掺量来解决其吸收 VOCs 的饱和问题。

本文进行抑制剂对沥青 VOCs 的抑制效率分析时,主要考察抑制剂表面形貌及热重损失等特性。同时,选择了人造沸石及温拌沸石 2 种常见沸石产品,通过对比分析研究防爆沸及沥青温拌剂合成氢氧化钙沸石对沥青 VOCs 的抑制效果。

VOCs 吸附存在动态平衡过程,而温度及加热时间对吸附平衡影响较大。考虑到氢氧化钙沸石的温拌作用,本文研究了不同温度 $T(100\text{ }^{\circ}\text{C}、130\text{ }^{\circ}\text{C}、160\text{ }^{\circ}\text{C}、190\text{ }^{\circ}\text{C}、220\text{ }^{\circ}\text{C})$ 及热裂解时间(15、20、30 s)下沥青 VOCs 的释放及抑制情况。

2 结果与讨论

2.1 沸石特性

2.1.1 物理特性

为使沸石能够充分与沥青进行混合,本文将制备得到的沸石进行研磨,并利用李氏比重瓶测试氢氧化钙沸石粉末的密度,运用激光粒度仪测量其粒度,见图 4,数据见表 3。

表 3 氢氧化钙沸石的物理性质

外观	粒径/ μm			密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
	D_0	D_{50}	D_{100}	
白色粉末	7.018	29.162	88.255	1.98

注: $D_0、D_{50}、D_{100}$ 分别为累计粒度达到 0%、50%、100% 时的粒径。

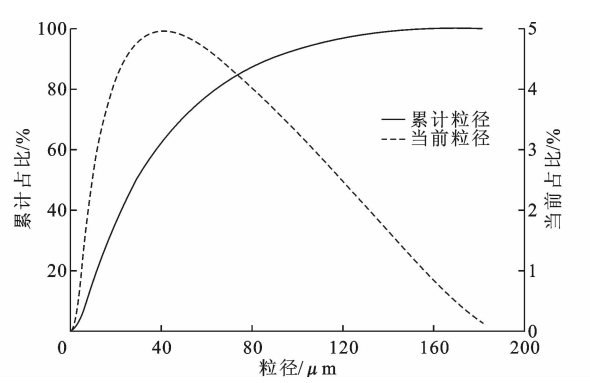


图4 氢氧化钙沸石的粒度

Fig. 4 Granularity of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -incorporated zeolite

2.1.2 表面形貌特性

图5对5种沸石进行了显微形貌图对比。从图

5可以看出,氢氧化钙沸石呈不规则形状,且随着铝钙比的增大,其表面粗糙度明显增大,其中铝钙比1:2的氢氧化钙沸石表面呈花簇状。这是由于氢氧化钙的掺入提升了溶液碱度,强碱性环境腐蚀了氢氧化钙沸石中的杂质及其他易溶物,导致其表面形成了凹凸不平的结构^[25,30]。另一方面,硅铝酸盐的形成过程中钙离子替换钠离子,硅酸盐和铝酸盐间发生了电子转移^[24],导致沸石结构的部分无定型化,这也是造成合成氢氧化钙沸石表面粗糙的原因。

相比于氢氧化钙沸石,人造沸石及温拌沸石则呈明显的颗粒状,且表面较为平整,这不利于 VOCs 分子在沸石表面吸附。

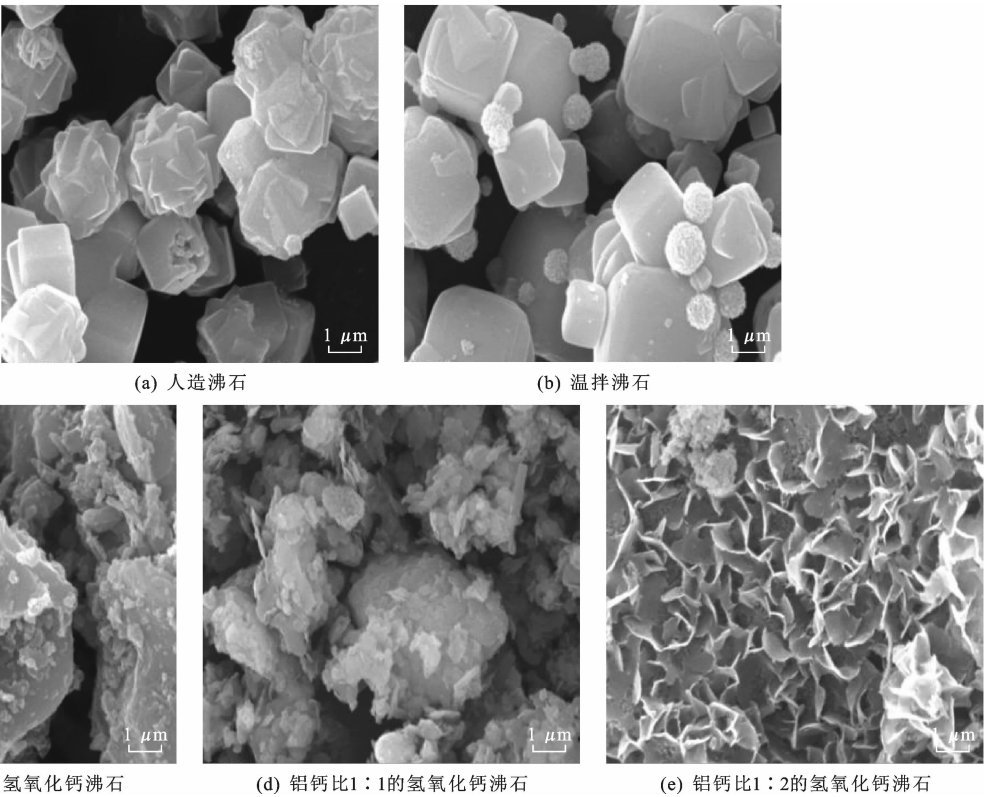


图5 沸石 SEM

Fig. 5 SEM of zeolites

图6为吸附剂粗糙表面的剖面,图6中A处的表面自由能高于B处,这是由于A处的分子球大部分被气相包围,而B处则被固相所固定。由于固相间分子作用力大于气相,因此粗糙表面的A、B两处间存在着能量差^[23,33]。当VOCs分子经过沸石表面时,由于分子间引力而附着到沸石表面,这一过程中VOCs分子与沸石表面分子这一系统的总能量降低。根据热力学第二定律,反应总是自发向能量最低的方向进行,因此,粗糙表面存在的能量差对于吸附作用的发生具有促进作用。相比于表面光滑的

人造沸石和温拌沸石,氢氧化钙沸石对沥青 VOCs 的吸附效果更佳。

2.1.3 热重损失特性

图7(a)为室温至1000℃下5种沸石的热重损失曲线。可以看出:5种沸石均在100℃~200℃发生了明显的质量损失,这说明沸石类改性剂在100℃~200℃范围内能够产生挥发性物质,可以通过差热分析(DTA)或差示扫描热量法(DSC)确定沸石结构中的水和有机模板剂的量,水的分解温度较低,而模板剂的分解温度一般大于300℃,故可

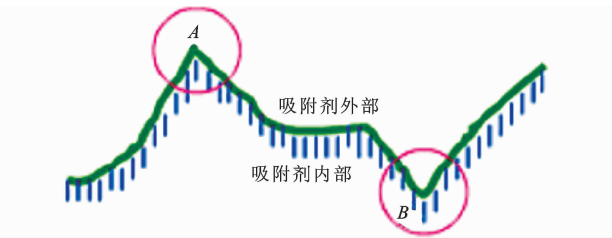


图 6 粗糙表面剖面
Fig. 6 Rough surface profile

推测 100 ℃~200 ℃的质量损失是沸石中水分的蒸发,其释放过程有助于降低沥青黏度^[34];沥青混合料拌和温度是以黏度作为确定指标,氢氧化钙沸石降黏作用主要是其内部结晶水与热沥青相遇挥发,在沥青中形成水-油膜(气-油膜)体系,这种体系的出现能够有效增加沥青的流动性,表现出黏度降低,从而实现温拌。图 7(b)为 100 ℃~180 ℃时 5 种沸石的质量损失总量。损失量从大到小依次为人造沸石、温拌沸石、铝钙比为 1:0 氢氧化钙沸石、铝钙比 1:1 氢氧化钙沸石、铝钙比 1:2 氢氧化钙沸石,这说明氢氧化钙掺量增加会导致蒸发水含量的降低,沥青的黏度因水蒸气的加入而降低,其拌和温度的效果也随之降低,故失重量较少对于降低沥青黏度是不利的。

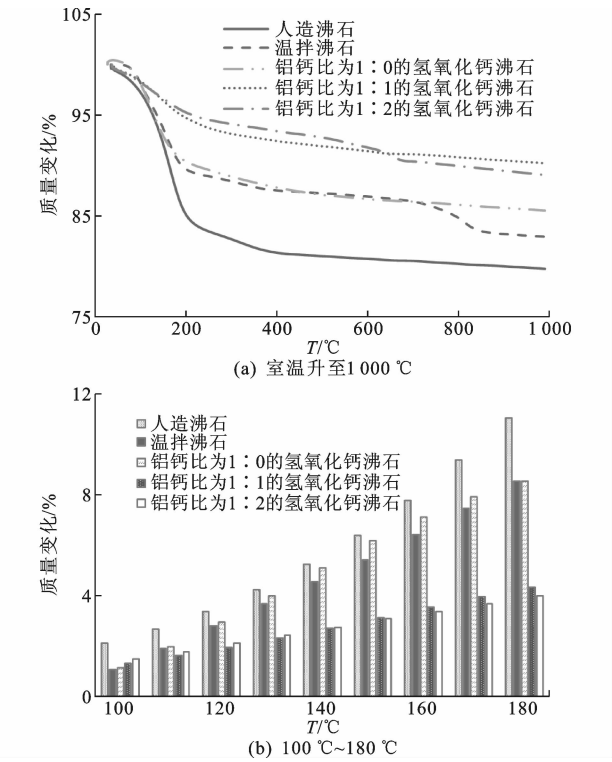


图 7 不同沸石热重损失情况
Fig. 7 Thermogravimetric losses of different zeolites

不同沸石 DTG 曲线如图 8 所示。导数热重法(DTG)是热重损失的一次微分曲线,反映不同温度

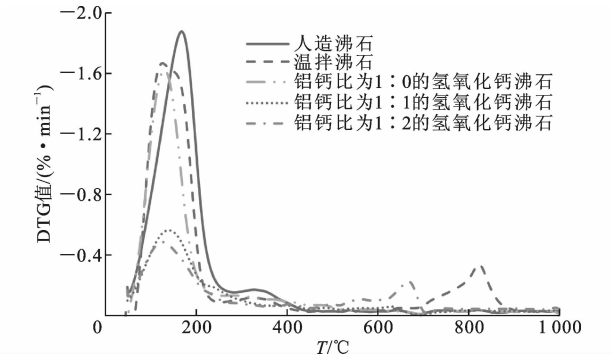


图 8 不同沸石 DTG 曲线
Fig. 8 DTG curves of different zeolites

下试样的挥发速率,其峰值为结晶水挥发速率最大值。当沸石结晶水挥发速度最快时,沥青中含有大量水分子,这些水分子与沥青间形成薄膜、孔隙,此时沥青黏度显著下降,因此本文定义氢氧化钙沸石结晶水(或易挥发组分)挥发速率最快时所对应的温度即可视为沥青的最佳拌和温度。通过 Origin 数据拟合分析,获得各沸石的最佳拌和温度见表 4。从表 4 可以看出:人造沸石的最佳拌和温度为 166.5 ℃,不具备温拌效果;而温拌沸石与铝钙比 1:2 的氢氧化钙沸石拌合温度则在 130 ℃左右,温拌效果较好。

表 4 不同沸石的最佳拌和温度		
Tab. 4 Optimum mixing temperatures of different zeolites		
沸石种类	质量损失率/(%·min ⁻¹)	最佳拌和温度/℃
人造沸石	-1.873 29	166.5
温拌沸石	-1.664 80	125.0
铝钙比 1:0 的氢氧化钙沸石	-1.619 08	129.2
铝钙比 1:1 的氢氧化钙沸石	-0.564 83	137.7
铝钙比 1:2 的氢氧化钙沸石	-0.483 50	124.3

综上 2 种测试结果可知,铝钙比 1:2 的氢氧化钙沸石具有最粗糙的表面和最佳拌和温度,是最具潜力的沥青 VOCs 抑制剂。因此,本文在后续研究中对铝钙比为 1:2 的氢氧化钙沸石开展沥青 VOCs 抑制效果研究。

2.2 沥青 VOCs 抑制效果

2.2.1 沥青 VOCs 定性半定量分析方法

图 9 为沥青试样的 PY-GC-MS 测试离子色谱图。测试条件为 180 ℃,15 s。保留时间即沥青 VOCs 产生后,各组分经色谱柱分离以及质谱检测到离子信息所经历的时间。离子丰度即各峰的高度,与离子数量有关。通过 NIST 2014 MS library

NIST 质谱库对比分析即可得到每种物质的名称,实现对沥青 VOCs 的定性分析。

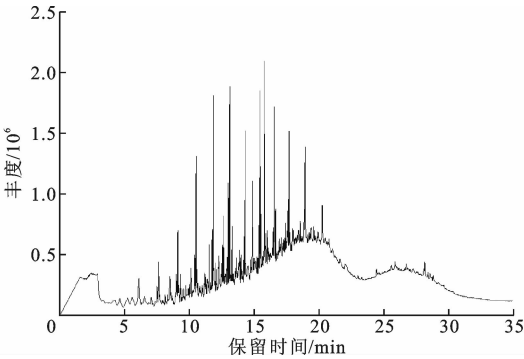


图 9 PY-GC-MS 离子色谱图
Fig. 9 PY-GC-MA ion chromatogram

PY-GC-MS 通过 Network GC system 可得到沥青 VOCs 中各组分的丰度值,经过积分计算,可得到各组分的修正面积,能够更加准确反映各组分间的相对含量关系。沥青 VOCs 释放量与沥青质量存在直接关系,因此定义单位释放量 G^* 为每 1 mg 沥青所释放的 VOCs 或其组分的修正面积,量纲一化参数 G^* 计算如下

$$G^* = A_x / m$$

式中: A_x 为沥青 VOCs 组分 x 的修正面积,量纲为一; m 为沥青试样质量。

2.2.2 温度对抑制效果的影响

图 10 为沥青在不同热裂解保温温度下的 VOCs 释放情况。从图 10 可以看出,氢氧化钙沸石改性沥青 VOCs 的单位释放量较基质沥青降低,说明添加氢氧化钙沸石能够有效减少沥青 VOCs 的释放。随温度的上升,改性沥青 VOCs 的释放呈上升趋势,且温度越高其增加趋势越明显。

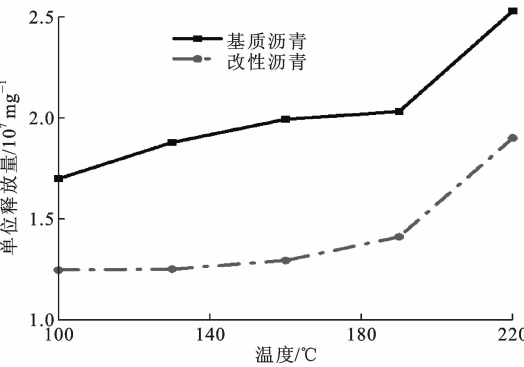


图 10 沥青 VOCs 释放量随温度变化
Fig. 10 Changes of asphalt VOCs release with temperatures

定义改性沥青的 VOCs 抑制效率 η 为

$$\eta = \frac{G_1^* - G_2^*}{G_2^*} \times 100\%$$

式中: G_1^* 、 G_2^* 分别为改性沥青和基质沥青的单位释放量。

考虑到混合料中添加氢氧化钙沸石后可实现温拌,因此本文以氢氧化钙沸石改性沥青在温拌温度下和基质沥青热拌温度下的沥青 VOCs 单位释放量的比值来表征其综合抑制效率,即氢氧化钙沸石改性沥青 130 ℃ 时与基质沥青 160 ℃ 时的 VOCs 单位释放量的比值,通过图 10 的试验数据得到其综合抑制效率为 37.18%。

一般而言,吸附发生时,体系能量降低,稳定性增强,多余的能量以热量形式散发出去。因此,吸附过程是一个放热过程。环境温度越高,氢氧化钙沸石吸附沥青 VOCs 分子后所产生的热量越不容易散发。温度升高,氢氧化钙沸石对沥青 VOCs 的抑制效果下降。但本文试验中不同温度(100 ℃, 130 ℃, 160 ℃, 190 ℃, 220 ℃)下,氢氧化钙沸石对沥青 VOCs 的抑制效率分别为 26.59%、33.36%、35.01%、30.50%、24.85%,即随温度升高,其抑制效果先增大后减小,这是由氢氧化钙沸石的催化特性造成的,沸石类物质具有酸碱中心,可用于低烃烷基化、芳构化等,这也是沸石能够用于石油精炼的原因^[35]。此类反应的发生,利于沥青 VOCs 中的轻质组分聚合成分子量更大的物质,稳定性提升,不易于逸出。同时,沸石催化反应发生时存在活性范围,氢氧化钙沸石掺入后,沥青 VOCs 部分组分发生了化学反应,形成了难挥发的物质,且此类反应仅发生于氢氧化钙沸石的活性范围内。

2.2.3 热裂解时间对抑制效果的影响

本文中采用热裂解技术实现了沥青 VOCs 的模拟释放,并借助仪器封闭的测试环境解决了沥青 VOCs 收集问题,采用的 PY-GC-MS 将沥青 VOCs 产生、组分分离、检测一体化进行。图 11 为沥青 VOCs 释放量随热裂解时间的变化。从图 11 可以看出,添加氢氧化钙沸石后,沥青 VOCs 释放总量下降。随热裂解时间的延长,改性沥青 VOCs 释放趋势与基质沥青基本相同,即先增大后趋于平缓,热裂解时间对其抑制效果影响不大。不同热裂解时间(15、20、30 s)下,氢氧化钙沸石对沥青 VOCs 的抑制效率分别为 31.34%、26.73%、25.95%,整体而言其抑制效率随热裂解时间延长略微下降,这可能是由于氢氧化钙沸石吸附沥青 VOCs 为放热反应,随热裂解时间延长,吸附平衡向负方向移动。

沥青的热裂解时间对沸石的抑制效果没有明显的改变,但由于反应平衡的影响,控制热裂解时间能

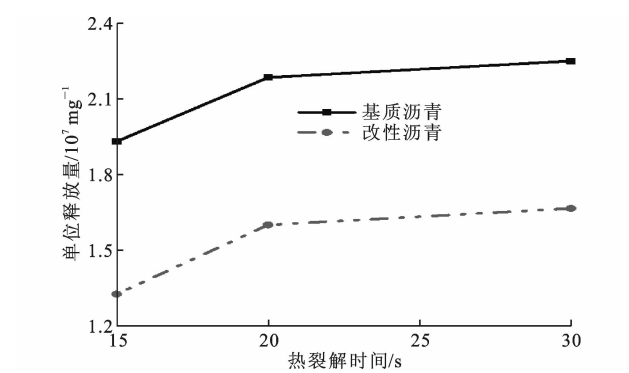


图 11 沥青 VOCs 释放量随热裂解时间的变化

Fig. 11 Changes of asphalt VOCs release with pyrolysis time

有效地降低沥青 VOCs 的释放。

3 结 语

(1)制备的氢氧化钙沸石的细度 D_{50} 、 D_{100} 分别为 29.162、88.255 μm ；SEM 测试结果显示，沸石中氢氧化钙的加入能加速沸石晶体生长，相较于普通沸石，氢氧化钙沸石具有更粗糙的表面结构，利于吸附沥青 VOCs，且随着氢氧化钙含量的增多其效果逐渐增大；但 DSC 证实晶体生长的加速会导致氢氧化钙沸石结晶水含量减少，不利于温拌。综合 2 种试验结果可知，铝钙比为 1：2 的氢氧化钙沸石具有最佳的沥青 VOCs 抑制效果。

(2)PY-GC-MS 的数据分析表明：氢氧化钙沸石的掺入，能有效抑制沥青 VOCs 的释放，其综合抑制效率为 37.18%；在吸附特性和催化特性的共同作用下，氢氧化钙沸石对沥青 VOCs 抑制效率随温度的升高先升高后降低；热裂解时间对沥青 VOCs 的抑制影响不大。

(3)本文制备出了对沥青 VOCs 抑制效果较好的材料——氢氧化钙沸石，但对增强沥青 VOCs 的吸收还有改善空间。后续研究中应进一步确定沸石在高温下热重损失的成分且热裂解不能准确模拟沥青的实际拌和过程，需研究更加精确的模拟方式。

参考文献：

References:

[1] CHONG D,WANG Y,GUO H,et al. Volatile organic compounds generated in asphalt pavement construction and their health effects on workers[J]. Journal of Construction Engineering and Management,2013,140 (2):04013051.

[2] FREEMAN J J,SCHREINER C A,BEAZLEY S,et al. Asphalt fume dermal carcinogenicity potential: II. Initia-

tion-promotion assay of type III built-up roofing asphalt [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology,2011,61 (1):17-22.

[3] CLARK C R,BURNETT D M,PARKER C M,et al. Asphalt fume dermal carcinogenicity potential: I. Dermal carcinogenicity evaluation of asphalt (bitumen) fume condensates[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology,2011,61(1):9-16.

[4] 吴少鹏,余 嫒,陈美祝. 沥青挥发物的研究进展[J]. 石油沥青,2011,25(3):1-6.

WU Shao-peng, YU Man, CHEN Mei-zhu. Research progress on volatile of asphalt [J]. Petroleum Asphalt,2011,25(3):1-6.

[5] THAYER P S,MENZIES K T,VON THUNA P C. Roofing asphalts, pitch and UVL carcinogenesis[R]. Cambridge:Cambridge of Massachusetts,1981.

[6] MOCHALSKI P, KING J, UNTERKOFLE K, et al. Emission rates of selected volatile organic compounds from skin of healthy volunteers[J]. Journal of Chromatography B:Analytical Technologies in the Biomedical & Life Sciences,2014,959(100):62-72.

[7] RAMALINGAM S G, PRE P, GIRAUDET S, et al. Different families of volatile organic compounds pollution control by microporous carbons in temperature swing adsorption processes[J]. Journal of Hazardous Materials,2012,221:242-247.

[8] 余 嫒. 沥青挥发性有机化合物(VOC)的释放及其对沥青性能的影响[D]. 武汉:武汉理工大学,2012.

YU Man. Release of volatile organic compounds (VOC) from asphalt and its effect on asphalt properties[D]. Wuhan:Wuhan University of Technology, 2012.

[9] XU T, HUANG X. Study on combustion mechanism of asphalt binder by using TG-FTIR technique[J]. Fuel,2010,89(9):2185-2190.

[10] TORO C, JOBSON B T, HASELBACH L, et al. Photoactive roadways: Determination of CO, NO and VOC uptake coefficients and photolabile side product yields on TiO_2 treated asphalt and concrete[J]. Atmospheric Environment,2016,139:37-45.

[11] 肖 飞. 新型沥青烟气抑制剂及其抑烟效果评价研究 [D]. 重庆:重庆大学,2011.

XIAO Fei. Research on new asphalt smoke inhibitor and its smoke suppression effect [D]. Chongqing: Chongqing University,2011.

[12] SIVAK A, MENZIES K, BELTIS K, et al. Assessment of the cocarcinogenic/promoting activity of asphalt fumes[R]. Cambridge:Cambridge of Massachusetts,1989.

- [13] 张红华. 抑烟沥青的性能及抑烟效果评价研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2014.
ZHANG Hong-hua. Research on the performance of smoke suppression asphalt and the effect of smoke suppression[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology,2014.
- [14] 崔培强. 沥青 VOC 分析技术及抑制方法研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2015.
CUI Pei-qiang. Research on asphalt VOC analysis technology and suppression method[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology,2015.
- [15] XIAO Y, WAN M, JENKINS K J, et al. Using activated carbon to reduce the volatile organic compounds from bituminous materials[J]. Journal of Materials in Civil Engineering,2017,29(10):04017166.
- [16] LONG Y, WU S, XIAO Y, et al. VOCs reduction and inhibition mechanisms of using active carbon filler in bituminous materials[J]. Journal of Cleaner Production,2018,181:784-793.
- [17] CUI P Q, ZHOU H G, LI C, et al. Characteristics of using layered double hydroxides to reduce the VOCs from bituminous materials [J]. Construction and Building Materials,2016,123:69-77.
- [18] CUI P Q, WU S, XIAO Y, et al. Inhibiting effect of layered double hydroxides on the emissions of volatile organic compounds from bituminous materials [J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 108 (12): 987-991.
- [19] CUI P Q, WU S P, XIAO Y, et al. Experimental study on the reduction of fumes emissions in asphalt by different additives [J]. Material Research Innovations, 2015,19(S1):158-161.
- [20] BAEK S W, KIM J R, IHM S K. Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites [J]. Catalysis Today,2004,93:575-581.
- [21] LOPEZ-FONSECA R, DE RIVAS B, GUTIERREZ-ORTIZ J I, et al. Enhanced activity of zeolites by chemical dealumination for chlorinated VOC abatement[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2003,41(1):31-42.
- [22] STOYANOV S R, GUSAROV S, KOVALENKO A. Modelling of bitumen fragment adsorption on Cu^+ and Ag^+ exchanged zeolite nanoparticles[J]. Molecular Simulation, 2008, 34 (10/11/12/13/14/15): 943-951.
- [23] SENGOZ B, TOPAL A, GORKEM C. Evaluation of natural zeolite as warm mix asphalt additive and its comparison with other warm mix additives[J]. Construction and Building Materials,2013,43:242-252.
- [24] DAVIS M E, LOBO R F. Zeolite and molecular sieve synthesis[J]. Chemistry of Materials,1992,4(4):756-768.
- [25] ZHANG L, LIU S, XIE S, et al. Organic template-free synthesis of ZSM-5/ZSM-11 co-crystalline zeolite[J]. Microporous & Mesoporous Materials,2012,147(1):117-126.
- [26] SHARMA A, LEE B-K. Energy savings and reduction of CO_2 emission using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ incorporated zeolite as an additive for warm and hot mix asphalt production[J]. Energy,2017,136:142-150.
- [27] 李飒英. 沸石分子筛的合成及合成机理[J]. 化学工程与装备,2010(6):151-152.
LI Sa-ying. Synthesis mechanism of zeolite molecular sieves[J]. Chemical Engineering and Equipment,2010(6):151-152.
- [28] ZHANG L, LIU S, XIE S, et al. Organic template-free synthesis of ZSM-5/ZSM-11 co-crystalline zeolite[J]. Microporous & Mesoporous Materials,2012,147(1):117-126.
- [29] WANG J, LEWIS D M, CASTRANOVA V, et al. Characterization of asphalt fume composition under simulated road paving conditions by GC/MS and microflow LC/quadrupole time-of-flight MS[J]. Analytical Chemistry,2001,73(15):3691-3700.
- [30] CUNDY C S, FORREST J O, PLAISTED R J. 02-O-02-Nucleation processes in zeolite synthesis revealed through the use of different temperature-time profiles [J]. Studies in Surface Science & Catalysis, 2001, 135:140-141.
- [31] BAEK S W, KIM J R, IHM S K. Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites [J]. Catalysis Today,2004,93:575-581.
- [32] 侯梅芳, 崔杏雨, 李瑞丰. 沸石分子筛在气体吸附分离方面的应用研究[J]. 太原理工大学学报, 2001, 32 (2):135-139.
HOU Mei-fang, CUI Xing-yu, LI Rui-feng. Application of zeolite molecular sieves in gas adsorption separation[J]. Journal of Taiyuan University of Technology,2001,32(2):135-139.
- [33] 冯孝庭. 吸附分离技术[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
FENG Xiao-ting. Adsorption separation technology [M]. Beijing:Chemical Industry Press,2000.
- [34] WOSZUK A. Application of fly ash derived zeolites in warm-mix asphalt technology[J]. Materials,2018,11(9):1-13.
- [35] JUNAID A S M, STREET C, WANG W, et al. Integrated extraction and low severity upgrading of oil-sands bitumen by activated natural zeolite catalysts [J]. Fuel,2012,94(1):457-464.