

Fe/Cu 催化还原去除饮用水消毒副产物三氯乙酸

楚文海, 高乃云, 赵世焄, 董秉直

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 以高致癌风险的饮用水卤化消毒副产物(halogenated disinfection by-products, HDBPs)三氯乙酸(TCAA)为去除目标物, 研究了 Fe/Cu 催化还原去除 TCAA 的效果, 包括 Fe/Cu 质量比、Fe/Cu 混合物投加量、pH 值、有机物浓度和摇床转速等因素对 Fe/Cu 催化还原去除 TCAA 的影响。结果表明, Fe/Cu 能够有效脱除 TCAA, $m(\text{Fe}) : m(\text{Cu})$ 为 10 : 1 时的 TCAA 去除效果最佳; Fe/Cu 最佳投加量为 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; Fe/Cu 还原脱氯去除 TCAA 最佳 pH 值在 4~8 之间; 有机物浓度对 Fe/Cu 还原脱氯存在负面影响; 在摇床转速、反应时间、投加量、pH 值和 UV_{254} 分别为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 160 min, $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 6.82 和 0.117 cm^{-1} 的条件下, Fe/Cu 催化还原对 TCAA 的去除率达到 97.39%, 并且 Cu 未被消耗, 外扩散 Fe/Cu 催化还原反应的影响可以忽略, Fe/Cu 对 TCAA 的催化还原脱氯降解过程符合拟一级反应。

关键词: 铁/铜催化还原; 卤化消毒副产物; 三氯乙酸; 饮用水

中图分类号: X 703; TU 991.2

文献标识码: A

factors affecting the removal of TCAA by Fe/Cu catalytic reduction were studied including the impact of Fe/Cu mass ratio, Fe/Cu dosage, pH, organic matter concentration and rotate speed on removing TCAA. The results show that Fe/Cu catalytic reduction can effectively remove TCAA from drinking water. The optimum Fe/Cu mass ratio is 10:1, the dosage $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, and the pH between 4~8. The organic matter affects the removal of TCAA by Fe/Cu catalytic reduction in a negative way. 97.39% of TCAA can be effectively removed by Fe/Cu catalytic reduction on the condition that the rotate speed of shaker is $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, the reaction time 160 min, Fe/Cu dosage $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 6.82 and $\text{UV}_{254} 0.117 \text{ cm}^{-1}$. The influence of external diffusion on Fe/Cu catalytic reductive reaction may be neglected. The degradation process of TCAA by Fe/Cu catalytic reduction is consistent with pseudo first order reaction.

Key words: Fe/Cu catalytic reduction; halogenated disinfection by-products; trichloroacetic acid; drinking water

Removal of Halogenated Disinfection By-products Trichloroacetic Acid by Fe/Cu Catalytic Reduction in Drinking Water

CHU Wenhai, GAO Naiyun, ZHAO Shihua, DONG Bingzhi

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Trichloroacetic acid (TCAA) which has relatively high concentration and carcinogenic risk, one of the most common disinfection by-products (DBPs) in drinking water, seriously endangers the physical health of mankind and eco-environment. Zero valent iron (ZVI) reductive process is used in water treatment extensively for the removal of THMs by ZVI. However, little information is available on the removal of TCAA by low-cost Fe/Cu catalytic reduction technology. Some

自 1974 年 Rook 在氯消毒后的饮用水中检出三氯甲烷 (THMs) 以来^[1], 对饮用水卤化消毒副产物 (halogenated disinfection by-products, HDBPs) 的研究已成为国际水处理界的重点课题。1983 年, Christman 首次发现饮用水中的卤乙酸 (HAAs), 并证实 HAAs 是继 THMs 之后又一大类氯化消毒副产物^[2], 且其致癌风险大大高于 THMs^[3]。饮用水中卤化消毒副产物 HAAs 共包括 9 种物质, 而最常被检测到的有 2 种, 即二氯乙酸 (DCAA) 和三氯乙酸 (TCAA), 且 DCAA 和 TCAA 的致癌风险分别是 THMs 的 50 倍和 100 倍^[4-5], 本研究选取致癌风险相对较高的 TCAA 作为主要研究目标。

20 世纪 80 年代, 美国科学家 Sweeny 首次报道

收稿日期: 2008-06-27

基金项目: 国家科技重大专项资助项目 (2008ZX07421-002); 国家“十一五”科技支撑计划资助项目 (2006BAJ08B06); 上海市科委资助项目 (072312001, 08230707000)

作者简介: 楚文海 (1983-), 男, 博士生, 主要研究方向为饮用水消毒副产物控制技术。E-mail: lworldlwater@tongji.edu.cn

高乃云 (1950-), 女, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为水处理理论与技术。E-mail: tjgaonaiyun@126.com

了用金属铁还原氯代脂肪烃的稀溶液,随后 Gillham 提出金属铁可以用于地下水的就地修复^[6],零价铁还原技术在水处理中的应用越来越广泛.有些污染物单纯用零价铁(zero-valent iron, ZVI)处理,去除速率较慢,通过加入适量催化剂(Pd, Ni 和 Cu 等),可加速反应进行,于是,逐渐形成零价铁催化还原技术.相对光/电催化氧化技术^[7],零价铁催化还原技术可以大大降低能量消耗.20 年来,零价铁被广泛应用于环境中有机物和无机物的降解与去除,包括对 THMs 等消毒副产物的去除^[8-9],然而,采用 Fe/Cu 催化还原方法降解去除饮用水中 TCAA 的研究还未见报道.

1 实验部分

1.1 药品与试剂

将加工厂取来的铁废料和铜废料先用除油剂除油,并用自来水冲洗干净,接着用 3% 的稀硫酸浸泡除锈,并用高纯水冲洗干净,将其放进烘箱 105 °C 恒温烘干,并按一定比例均匀混合保存^[10],氮气吸附法(BET)测得比表面积为 2.57 m² · g⁻¹.

TCAA 标准物质、萃取剂甲基叔丁基醚(MTBE)和内标物 1,2-二溴丙烷均购自 Sigma-Aldrich 公司,去离子水由 Millipore 超纯水机制备,电阻率为 18 MΩ · cm.铁废料和铜废料取自机械加工工厂,还原铁粉、无水硫酸钠、硫酸、氢氧化钠和腐殖酸等皆为分析纯.

1.2 实验装置

本试验所用的反应器为 3 L 的定制玻璃瓶,内置 2 L 反应液,瓶口可用橡胶塞塞住,瓶中间留一取样口,反应过程中将 Fe/Cu 混合物加入该反应器,盖紧瓶塞,放在摇床上震摇,转速为 200 r · min⁻¹,使得 Fe/Cu 混合物和受试溶液充分接触,反应 160 min,取样频率为 20 min 一次.

1.3 分析方法

TCAA 分析方法是根据美国环保局的 HAAs 测定方法——微量萃取衍生化毛细管气相色谱法建立起来的,所用检测仪器为:岛津 GC2010 气相色谱仪和电子捕获检测器(ECD),具体分析步骤和仪器条件详见文献[11].

2 结果与讨论

2.1 不同 Fe/Cu 质量比对去除 TCAA 的影响

为研究不同 Fe/Cu 质量比对 TCAA 的脱氯去

除效果,配置质量浓度为 350 μg · L⁻¹ 左右的 TCAA 溶液,分别在单独 Fe $m(\text{Fe}) : m(\text{Cu})$ 为 10 : 1 和 20 : 1 的情况下进行对比实验(其中 Fe 的质量相同),试验结果如图 1 所示.

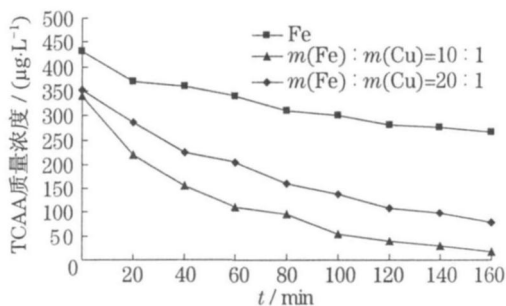
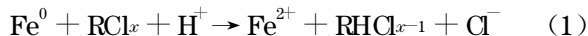


图 1 不同 Fe/Cu 质量比对去除 TCAA 的影响

Fig. 1 Effect of different Fe/Cu mass ratios on removing TCAA

由图 1 可以看出,单独 Fe 去除 TCAA 效果不理想,因为单独 Fe 的还原脱氯主要依靠铁本身的还原性能,主要发生以下反应:



该反应随着 H⁺ 浓度减少反应速度趋于平缓.而 Fe/Cu 混合物中的 Cu 具有很好的催化作用,可加快原电池反应,并且 Cu 具有独特的内部金属晶格结构和电子排布,有利于有机物在 Fe/Cu 表面的反应进行^[12].同样由图 2 可以发现, $m(\text{Fe}) : m(\text{Cu})$ 为 10 : 1 时的 TCAA 去除效果优于 20 : 1 时的效果,以下选取 $m(\text{Fe}) : m(\text{Cu})$ 为 10 : 1 进行实验.

2.2 不同 Fe/Cu 投加量对去除 TCAA 的影响

配置质量浓度约为 125 μg · L⁻¹ 的 TCAA 溶液,分别加入 5.0, 15.0, 22.5, 30.0, 40.0 g · L⁻¹ 的 Fe/Cu 混合物,反应 160 min,测定水中剩余 TCAA 的质量浓度,试验结果如图 2 所示.

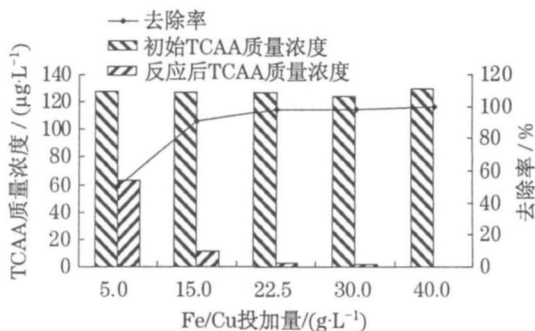


图 2 不同 Fe/Cu 投加量对去除 TCAA 的影响

Fig. 2 Effect of different Fe/Cu dosages on removing TCAA

由图 2 可以看出, 在 Fe/Cu 不同投加量下, 催化还原去除 TCAA 的效果有较为明显的差别。当 Fe/Cu 投加量仅为 $5.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应 160 min 时, 对 TCAA 的去除率仅为 50.16%; 随着 Fe/Cu 投加量的增加, 对 TCAA 的去除率快速增加, 当 Fe/Cu 投加量增加至 $15.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应 160 min 后, 去除率增加至 90% 以上; Fe/Cu 投加量继续增加至 $30.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应 160 min 后, 去除率增加至 97.21%; 当 Fe/Cu 投加量达到 $40.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应至 160 min 时, 水溶液中无法检测出 TCAA, 去除率达到 100%。原因主要是亚铁沉淀按照一定的比例覆盖在 Fe/Cu 的表面, 阻碍部分 Fe 进一步被氧化^[13], 而随着 Fe/Cu 量的增加, Fe/Cu 中的复相微电池增加, 加快 Fe 的腐蚀^[14], 进而提高脱氯速率。以下选取 Fe/Cu 投加量为 $30.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 进行实验。

2.3 pH 值对 Fe/Cu 催化还原去除 TCAA 的影响

用去离子水配置质量浓度为 $120\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右的 TCAA 溶液, 采用稀硫酸和氢氧化钠溶液调节 pH 值分别为 2.0, 4.0, 6.0, 7.0, 8.0, 10.0, 加入 Fe/Cu 混合物 $30.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应 160 min, 试验结果如图 3 所示。

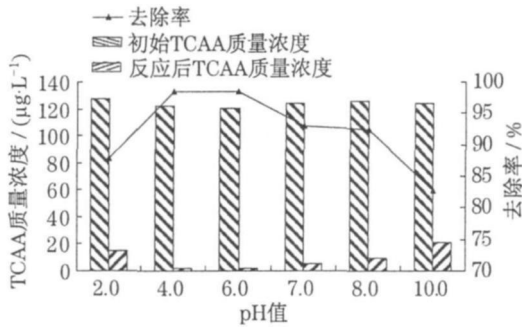


图 3 不同 pH 值条件下 Fe/Cu 催化还原对 TCAA 的去除效果
Fig. 3 Effect of removing TCAA by Fe/Cu catalytic reduction under different pH values

由图 3 可以看出, Fe/Cu 还原脱氯去除 TCAA 的最佳 pH 值在 4~8 之间, 即 Fe/Cu 在弱酸和中性环境下脱氯效果最好, pH 超过 8 时, 即碱性环境下, 去除效果下降。其原因可从反应机理上加以分析。由式(1)和式(2)可见, 两个脱氯反应均需消耗 H^+ , pH 越低, H^+ 浓度越高, 反应越容易向右进行, 有利于增强脱氯效果; 反之在碱性条件下, H^+ 浓度较低, 不利于脱氯反应, 同时在碱性条件下, 氧更容易捕获电子, Fe 所释放的电子难以传递给含氯有机物^[15], 使其发生脱氯反应, 所以在碱性条件下脱氯效果较差。

而在强酸性条件下, H^+ 浓度过高, 容易发生析氢反应, 所以也不利于脱氯反应。

2.4 有机物本底值对 Fe/Cu 催化还原脱氯去除 TCAA 的影响

为了考察不同天然水质条件对 Fe/Cu 催化还原作用的影响^[16], 在蒸馏水中投加十二水合硼酸钠和腐殖酸, 配置不同 UV_{254} 本底吸附值的 TCAA 溶液, 质量浓度为 $130\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 加入 $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe/Cu 混合物, 反应 160 min, 试验结果如图 4 所示。

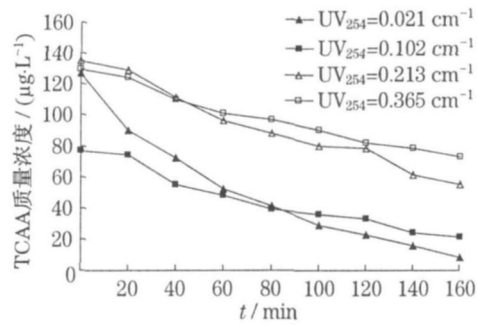


图 4 不同有机物本底值条件下 Fe/Cu 对 TCAA 的去除效果
Fig. 4 Effect of removing TCAA by Fe/Cu catalytic reduction under different organic matter concentrations

由图 4 可以看出, 有机物浓度对 Fe/Cu 还原脱氯有一定负面影响, 当水中 UV_{254} 为 0.021 cm^{-1} , 反应 160 min 时, 水中 TCAA 质量浓度仅为 $12.57\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率为 90.33%; 随着有机物浓度增加, 当 UV_{254} 增加至 0.365 cm^{-1} , 反应 160 min 时, 去除率降至 52.3%。这可能是因为有机物的增加, 会与 TCAA 争夺 Fe 所释放的电子, 从而影响 Fe/Cu 还原脱氯的速率和效果。

2.5 Fe/Cu 催化还原去除 TCAA 的宏观动力学初探

配置质量浓度约为 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TCAA 溶液, pH 值和 UV_{254} 分别为 6.82 和 0.117 cm^{-1} , 投加 $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe/Cu 混合物, 在不同摇床转速下, 反应 160 min, 试验结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出, 随着摇床转速的增加, Fe/Cu 催化还原对低质量浓度 TCAA 的去除效果也逐渐升高, 转速为 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 去除率达到 97.39%。目前认为 Fe 对有机氯化物的还原脱氯包括氢解、还原消除和加氢还原 3 种路径^[9], 但普遍认为是 Fe 的氢解作用, 即金属表面发生了直接的电子转移。Cu 在此起了很好的催化作用, 加速了原电池反应, 降低了反应的活化能, 使有机物在金属表面更容易发生还原反应, 并且在反应过程中铜没有发生消耗。

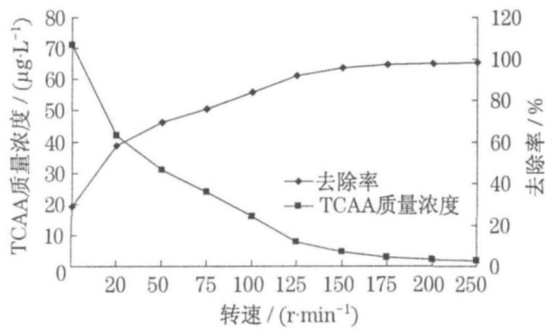


图 5 不同搅拌强度 Fe/Cu 催化还原去除 TCAA 的效果
Fig. 5 Effect of removing TCAA by Fe/Cu catalytic reduction under different mixing intensity

由图 5 同样可以发现,当摇床转速在 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上时, TCAA 的去除率也基本稳定在 $96.0\%\sim97.5\%$ 之间,可以初步认为,在反应时间、投加量、pH 值和 UV_{254} 分别为 160 min , $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 6.82 和 0.117 cm^{-1} 且摇床转速在 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上时,外扩散对 Fe/Cu 催化还原反应的影响可以忽略.由于 Fe/Cu 比表面积固定,因而未考察内扩散对 Fe/Cu 催化还原反应的影响.由于 Fe/Cu 为固体,且与质量浓度很低的 TCAA 发生反应,可采用一级反应动力学,并按下式处理:

$$\gamma_a = \frac{d\rho_A}{dt}k\rho_A \Rightarrow \ln(\rho_{A0}/\rho_A) = kt \tag{3}$$

式中: k 为反应速率常数; ρ_{A0} 和 ρ_A 为 TCAA 反应初始质量浓度和 t 时间反应剩余质量浓度, $\ln(\rho_{A0}/\rho_A)$ 与反应时间的关系如图 6 所示.

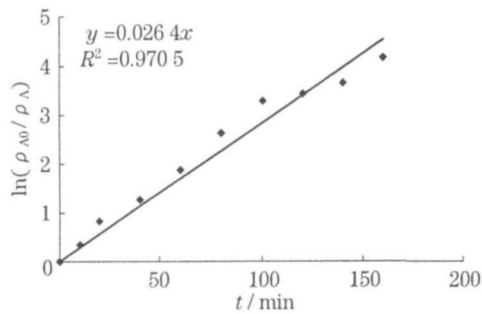


图 6 Fe/Cu 催化还原去除 TCAA 的 $\ln(\rho_{A0}/\rho_A)$ 与时间的关系
Fig. 6 Relationship between $\ln(\rho_{A0}/\rho_A)$ and time on removing TCAA by Fe/Cu catalytic reduction

由图 6 中可以看出, $\ln(\rho_{A0}/\rho_A)$ 与反应时间呈直线关系,相关系数为 0.9705 ,具有较好的相关性,说明 Fe/Cu 对 TCAA 的还原脱氯降解过程符合拟一级反应.

3 结论

(1) 不同 Fe/Cu 质量比对 TCAA 的去除效果影响较大,单独 Fe 的去除效果最差, $m(\text{Fe}):m(\text{Cu})$ 为 $10:1$ 时效果最好,这与 Cu 的催化作用有关.

(2) 不同 Fe/Cu 投加量对 TCAA 的去除效果也有较大影响,随着 Fe/Cu 投加量的增加,对 TCAA 的去除率快速增加,当 Fe/Cu 投加量增加至 $15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应 160 min 后,去除率增加至 90% 以上,Fe/Cu 投加量继续增加至 $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应 160 min 后,去除率增加至 97.21% .

(3) Fe/Cu 在中性和弱酸性条件下催化还原去除 TCAA 的效果较好,而在强酸性或碱性条件下去除 TCAA 的效果偏差,Fe/Cu 催化还原去除 TCAA 适应的 pH 值范围较广,pH 值在 $4\sim8$ 之间的去除率均在 90% 以上.

(4) 有机物浓度对 Fe/Cu 催化还原去除 TCAA 的效果有一定负面影响,水中 UV_{254} 达到 0.365 cm^{-1} ,反应 160 min 时,Fe/Cu 催化还原对 TCAA 的去除速率在 50% 以下.

(5) Fe/Cu 能够有效去除 TCAA,在反应时间、投加量、pH 值和 UV_{254} 分别为 160 min , $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 6.82 和 0.117 cm^{-1} 时,Fe/Cu 催化还原对 TCAA 的去除率达到 97.39% ,外扩散对 Fe/Cu 催化还原反应的影响可以忽略,Fe/Cu 对 TCAA 的催化还原脱氯降解过程符合拟一级反应.

参考文献:

[1] Rook J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters[J]. Water Treat Exam, 1974, 23: 234.
[2] Christman R F, Norwood D L, Millington G S. Identity and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination [J]. Environ Sci Technol 1983, 17: 625.
[3] Rodriguez M J, Serodes J, Roy D. Formation and fate of haloacetic acids(HAAs) within the water treatment plant[J]. Water Res 2007, 41(18): 4222.
[4] 伍海辉,高乃云,贺道红,等.臭氧活性炭工艺中卤乙酸生成潜能与相对分子量分布关系的研究[J]. 环境科学, 2006, 27 (10): 2035.
WU Haihui GAO Naiyun, HE Daohong, et al. Study relationship of HAAs rformation potential and organic molecular weight distribution in the process of O_3/BAC [J]. Environment Science, 2006, 27 (10): 2035.
[5] Leuesque S, Rodriguez M J, Serodes J, et al. Effects of indoor drinking water handling on trihalomethanes and haloacetic acids

[J] . Water Res. 2006, 40(15): 2921.

[6] Gillham R W, O Hannedin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron[J] . Ground Water, 1994, 32(6): 958.

[7] 芮旻, 高乃云, 徐斌, 等. UV-H₂O₂ 氧化处理饮用水中 DMP 效果及其降解动力学[J] . 同济大学学报: 自然科学版, 2007, 35(3): 366.

RUI Min, GAO Naiyun, XU Bin, et al. Oxidation performance and kinetic model of DMP in drinking water by combination process of UV-H₂O₂[J] . Journal of Tongji University: Natural Science, 2007, 35(3): 366.

[8] Liu Y, Majetich S A, Tilton R D, et al. TCE dechlorination rates, pathways and efficiency of nanoscale iron particles with different properties [J] . Environ Sci Technol. 2005, 39(5): 1338.

[9] Raymond M, Zhang L, Arnold W A. Reduction of haloacetic acids by Fe⁰: implications for treatment and fate[J] . Environ Sci Technol. 2001, 35(11): 2258.

[10] Yang R Z, Dahn T R, Dahn H M, et al. Fe-C-N oxygen-reduction catalysts prepared by mechanochemical reaction [J] . J Electrochem Soc, 2008, 155: 327.

[11] 伍海辉, 高乃云, 万容芳, 等. 高级氧化技术降解卤乙酸效果及动力学研究[J] . 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39(12): 1974.

WU Haihui, GAO Naiyun, WAN Rongfang, et al. Effect and kinetics of haloacetic acids degradation by advanced oxidation processes[J] . Journal of Harbin Institute of Technology, 2007, 39(12): 1974.

[12] 樊金红, 徐文英, 高廷耀, 等. Fe/Cu 催化还原法处理硝基苯类化合物废水[J] . 同济大学学报: 自然科学版, 2005, 31(5): 30.

FAN Jinhong, XU Wenyong, GAO Tingyao, et al. Treatment of nitrobenzene compounds wastewater by catalyzed Fe/Cu Process[J] . Journal of Tongji University: Natural Science, 2005, 31(5): 30.

[13] Gotpagar J, Grude E, Bhattacharyya D. Reductive dehalogenation of trichloroethylene using zero-valent iron[J] . Environmental Progress, 1997, 16(2): 137.

[14] Yak H K, Lang Q, Wai C M. Relative resistance of positional isomers of polychlorinated toward reductive dechlorination by zero-valent iron in subcritical water[J] . Environ Sci Technol. 2000, 34(13): 2792.

[15] Arnold W A, Roberts A L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles [J] . Environ Sci Technol. 2000, 34(9): 1794.

[16] Kluyev N, Chelptchikov A, Brodsky E, et al. Reductive dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins by zero-valent iron in subcritical water [J] . Chemosphere. 2002, 46: 1293.

(上接第 1348 页)

(3) 由于沥青混合料本身的复杂性, 以及其性能影响因素很多, 而且不同的评价指标只是近似地模拟了沥青混合料高温性能的某些方面, 试图用一种指标来表征是不合实际的, 应该采用多指标来评价, 才能获得良好的效果. 本研究通过采用动稳定度、相对变形、静态蠕变劲度和动态蠕变劲度指标来进行综合评价, 得到了较好的结果, 可以为高温性能的评价提供一个思路.

参考文献:

[1] 陈拴发, 陈华鑫, 郑木莲. 沥青混合料设计与施工[M] . 北京: 化学工业出版社, 2006.

CHEN Shuanfa, CHEN Huaxin, ZHENG Mulian. Asphalt mixture design and construction [M] . Beijing: Chemistry Industry Press, 2006.

[2] 吕伟民. 沥青混合料设计原理与方法[M] . 上海: 同济大学出版社, 2001.

LV Weimin. Design principle and method of asphalt mixtures [M] . Shanghai: Tongji University Press, 2001.

[3] Archilla A R, Medanat S. Development of asphalt pavement rutting mold from experimental data[C/CD] //The 79th Annual TBR Meeting. Washington D C: National Research Council, 2000.

[4] Sousa J B, Weissman S L, Deacon J A, et al. Permanent pavement deformation response of asphalt aggregate mixes [R] . Washington D C: National Research Council, 1994.

[5] 苏凯, 孙立军. 高等级沥青混凝土路面车辙预估方法研究综述[J] . 公路, 2006(7): 18.

SU Kai, SUN Lijun. A summary of rutting prediction method on high grade asphalt concrete pavement[J] . Highway, 2006(7): 18.

[6] 沈金安. 沥青及沥青混合料路用性能[M] . 北京: 人民交通出版社, 2001.

SHEN Jin'an. Pavement performance of bitumen and bituminous mixtures [M] . Beijing: China Communications Press, 2001.

[7] 陈富强. 高性能沥青混合料的高温性能研究[D] . 重庆: 重庆交通大学土木建筑工程学院, 2007.

CHEN Fuqiang. Research on high temperature performance of super asphalt mixtures [D] . Chongqing: Chongqing Jiaotong University. School of Civil Engineering and Architecture, 2007.

[8] 中华人民共和国交通运输部. JTJ052—2000 公路工程沥青及沥青混合料试验规程[S] . 北京: 人民交通出版社, 2000.

Ministry of Transport of People's Republic of China. JTJ052—2000 Standard test methods of bitumen and bituminous mixtures for highway engineering [S] . Beijing: China Communications Press, 2000.