

УДК 666.9:625

О.Б. Ляпидевская, М.А. Фрайнт

ФГБОУ ВПО «МГСУ»

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ БЕТОН ДЛЯ ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

Описан механизм фотокаталитических реакций с применением полупроводникового катализатора. Поставлены задачи разработки фотокаталитического дорожного бетона на цементной основе, обладающего высокими экологическими качествами. Описаны преимущества применения цементного дорожного бетона по сравнению с асфальтобетоном. Предложено применять диоксид титана в качестве фотокатализатора для фотохимического окисления загрязнителей. Поставлены задачи по сенсбилизации данного фотокатализатора.

Ключевые слова: дорожный бетон, асфальтобетон, фотокатализ, диоксид титана, дорожное строительство.

Дорожное строительство является одним из приоритетных направлений развития строительного комплекса на территории Российской Федерации. Одним из наиболее важных вопросов, решаемых при строительстве новых дорог, является выбор материалов, удовлетворяющих всем современным требованиям, а именно конструкционным, эксплуатационным, экономическим и экологическим.

На сегодняшний день основным материалом, используемым при устройстве дорожного полотна, является асфальтобетон. Асфальтобетонные покрытия имеют свои достоинства и недостатки. К их достоинствам можно отнести беспыльность и бесшумность при движении автомобилей, малый износ покрытия (до 1 мм в год), удобство содержания и ремонта, к недостаткам — повышенную скользкость при увлажнении и нередко малый срок службы из-за образования волн, сдвигов вследствие недостаточной прочности или излишней пластичности, трещин вследствие излишней хрупкости и шелушения в результате недостаточной водостойкости [4]. Кроме того, при укладке асфальтобетонного покрытия в атмосферу выбрасываются загрязнители, наносящие вред окружающей среде и здоровью человека. В частности, по данным исследования Агентства по охране окружающей среды США («Evaluation permission from paving asphalts», EPA/600/SR-94/135), при укладке асфальта выделяются токсичные вещества: бензол, 2-метилфенол, диэтилфталат, нафталин, флуорантен, пирен, бензантрацен, хризен, бензофлуорантен, бензпирен, а также другие полиароматические углеводороды, свинец, PM10 (мелкие взвешенные частицы диаметром до 10 мкм). Все эти вещества наносят вред окружающей среде и здоровью человека. В качестве альтернативного варианта возможно использование цементнобетонного покрытия, которое по многим показателям превосходит асфальтобетонное. В частности, срок службы цементнобетонного дорожного покрытия выше в 5-6 раз, чем тот же показатель у асфальтобетонного покрытия [1]. Кроме того, цементнобетонное дорожное покрытие является

экологически более эффективным, так как в отличие от асфальтобетона, в его состав не входят нефтепродукты (битум).

В настоящее время в МГСУ ведутся работы по повышению экологической эффективности дорожных покрытий. В частности, разрабатывается состав дорожного бетона, способствующего очищению воздуха от различных загрязнителей. Для этого предлагается использовать процесс гетерогенного фотокатализа при помощи внедрения в состав цементнобетонной смеси фотокатализатора.

Фотокатализ — это метод ускорения химической реакции за счет совместного действия катализатора и облучения светом. В целом, кинетика фотокаталитических реакций имеет те же закономерности, что и каталитические и фотохимические реакции. Особенность фотокаталитических реакций заключается в том, что раздельное действие света или катализатора не оказывает влияния на скорость реакции.

Существует 2 вида фотокатализа: гомогенный и гетерогенный [5].

1. В случае гомогенного фотокатализа реагенты и фотокатализатор находятся в одинаковых агрегатных состояниях. Наиболее частыми примерами фотокатализаторов в гомогенном фотокатализе являются озон, переходные оксиды металлов и фото-фентонные системы (Fe^+ и Fe^+/H_2O_2).

2. В случае гетерогенного фотокатализа реагенты и фотокатализатор находятся в разных агрегатных состояниях. В качестве примеров гетерогенного катализа можно привести такие процессы, как мягкое и жесткое окисление, дегидрогенизация, перенос водорода, осаждение металлов, обеззараживание воды, очищение воздуха и др.

По механизму действия фотокаталитические реакции можно разделить на 3 типа.

1. Фотоиндуцированный катализ. Реакции данного типа протекают по следующей схеме:



В этом случае при поглощении энергии фотона $h\nu$ неактивное вещество A (прекурсор), превращается в катализатор C , под действием которого субстрат S превращается в продукт P . Отметим, что реакция является темновым процессом, а ее квантовый выход ϕ может быть больше 1.

2. Фотоактивированный катализ. Реакции данного типа протекают по схеме



где kt — энергия теплового движения частиц. Катализатор C вызывает превращение субстрата S в продукт P фотохимическим или термическим путем, превращаясь при этом в A . В отличие от фотоиндуцированного катализа, в данном случае для повторения цикла требуется дополнительный фотон, т.е. $\phi \leq 1$.

3. Каталитические фотореакции протекают по следующей схеме



т.е. фотон поглощается непосредственно субстратом, что приводит его в возбужденное состояние. В данном случае фотоактивации катализатора не требуется.

В настоящее время в таких странах, как Нидерланды и Бельгия, ведутся разработки по использованию гетерогенного фотокатализа для решения различных задач, в частности экологических. В качестве фотокатализаторов могут использоваться полупроводниковые оксиды или сульфиды (TiO_2 , ZnO , CdS и др.), полупроводниковые оксиды с нанесенными металлами (например Pt/TiO_2 , Rh/SrTiO_3) и полупроводниковые дисперсии с нанесенными оксидами (например $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$). Наибольшее распространение получило использование диоксида титана в силу его относительной дешевизны и эффективности.

Оксид титана (IV) — амфотерный оксид, существующий в виде нескольких модификаций: природные кристаллы с тетрагональной (анатаз, рутил) и ромбической сингонией (брукит), а также искусственных модификаций высокого давления — ромбической IV и гексагональной V.

Фотокаталитические свойства диоксида титана в анатазной фазе применялись для создания различных материалов с середины 1990-х гг. [2]. Изначально большее внимание уделялось эффекту создания самоочищающейся поверхности, обработанной диоксидом титана. Однако в настоящее время исследуются возможности применения диоксида титана для разложения органических и неорганических веществ на поверхности материала, так называемого процесса фотоокисления.

Рассмотрим механизм фотохимического окисления такого загрязнителя воздуха, как оксид азота (II). В качестве фотокатализатора рассмотрим диоксид титана. Диоксид титана является полупроводником. Таким образом, для того, чтобы перевести электроны из валентного состояния в зону проводимости, им необходимо сообщить некоторую энергию, равную ширине запрещенной зоны. Если обозначить энергию фотона, падающего на поверхность TiO_2 , как $h\nu$, то можно записать следующее выражение для фотоактивации диоксида титана:



где e^- — выбитый электрон; p^+ — электрон-дырка.

На рис. данный процесс показан в схематичном виде. Ширина запрещенной зоны для диоксида титана равна приблизительно 3,2 эВ [7].

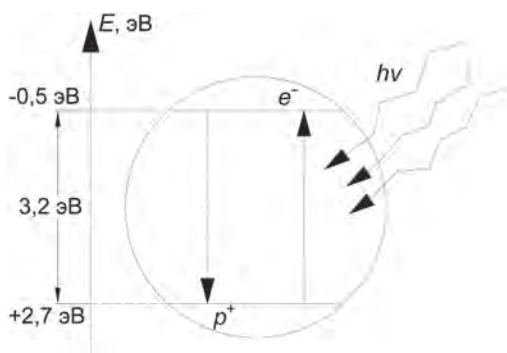


Схема возбуждения электронов на поверхности диоксида титана

На поверхности дорожного полотна практически всегда присутствует вода, что приводит к появлению гидроксильных радикалов на поверхности диоксида титана:



Тогда процесс денитрогенизации может быть описан как двухступенчатая реакция на поверхности фотокатализатора:



Аналогично происходит процесс фотокаталитического разложения таких загрязнителей, как СО и некоторых органических соединений.

Одним из недостатков диоксида титана как фотокатализатора является его нечувствительность к основному видимому диапазону спектра. Электроны могут быть переведены из валентной зоны в зону проводимости только фотонами ультрафиолетового спектра диапазона УФ-А (315...390 нм). Количество таких фотонов в солнечном излучении сравнительно невелико и составляет около 5 % от солнечной энергии. Кроме того, излучение УФ-А диапазона оказывает вредное воздействие на организм человека и приводит к ухудшению зрения. Помимо этого, квантовый выход реакции не очень высок из-за высокой вероятности рекомбинации фотогенерированных зарядов. Поэтому использование диоксида титана в чистом виде для дорожного бетона нецелесообразно. Существуют различные методы сенсбилизации диоксида титана к видимому свету. В частности, допирование диоксида титана атомами углерода, азота или серы приводит к появлению спектра поглощения и фотокаталитической активности в видимом диапазоне спектра [2, 3, 6].

Таким образом, при разработке состава фотокаталитического дорожного бетона целесообразно использовать допированный диоксид титана в анатазной фазе.

На сегодняшний день исследований, посвященных разработке и особенностям эксплуатации фотокаталитических дорожных покрытий очень мало, а исследования, учитывающие особенности эксплуатации дорожного полотна на территории Российской Федерации практически отсутствуют.

Таким образом, основными задачами, на решение которых направлено проводимое в настоящее время в МГСУ исследование, является разработка качественного и количественного состава фотокаталитического дорожного бетона и создание рекомендаций по применению данного материала на территории России.

Библиографический список

1. Чан Туан Ми, Коровяков В.Ф. Самоуплотняющиеся бетонные смеси для дорожного строительства // Вестник МГСУ. 2012. № 3. С. 131—137.
2. Hunger M., Hüskens G., Brouwers H.J.H. Photocatalysis applied to concrete products — Part 1: Principles and test procedure // ZKG International. 2008, vol. 61, no. 8, pp. 77—85.
3. Mueses M.A., Machuca-Martinez F., Puma G.L. Effective quantum yield and reaction rate model for evaluation of photocatalytic degradation of water contaminants in heterogeneous pilot-scale solar photoreactors // Chemical Engineering Journal. 2013, vol. 215—216, pp. 937—947. DOI: 10.1016/j.ccej.2012.11.076.

4. Ремонт асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог : обзорная информация / Федеральное дорожное агентство Министерства транспорта Российской Федерации. 2004.

5. Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J. and Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends // *Catalysis Today*, 2009, vol. 147, no. 1, pp. 1—59. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.06.018.

6. Li D., Haneda H., Labhsetwar N.K., Hishita S., and Ohashi N. Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the creation of surface oxygen vacancies // *Chemical Physics Letters*. 2005, vol. 401, no. 4—6, pp. 579—584. DOI:10.1016/j.cplett.2004.11.126.

7. Электронная структура, оптические и фотокаталитические свойства анатаза, допированного ванадием и углеродом / В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, В.Н. Красильников, М.Ю. Янченко, Л.Ю. Булдакова, Е.В. Поляков // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. Вып. 2. С. 253—261.

8. Osborn D., Hassan M., Asadi S., White J. Durability Quantification for a TiO₂ Photocatalytic Concrete and Asphalt Pavements // *Transportation Research Board 92nd Annual Meeting*. 2013, no. 13-0901.

9. Chen T.T., Chang I.C., Yang M.H., Chiu H.T., Lee C.Y. The Exceptional Photo-catalytic Activity of ZnO/RGO Composite via Metal and Oxygen Vacancies // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013, October—November, vol. 142—143, pp. 442—449. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.05.059.

10. Shintre S.N., Thakur P.R. Environmental Applications of Nanocrystalline TiO₂ in Combination with H₂O₂ // *International Journal of Green Nanotechnology*. 2012, vol. 4, no. 4, pp. 430—439. DOI: 10.1080/19430892.2012.739479.

Поступила в редакцию в декабре 2013 г.

Об авторах: **Ляпидевская Ольга Борисовна** — кандидат технических наук, профессор кафедры строительных материалов, **Московский государственный строительный университет (ФГБОУ ВПО «МГСУ»)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, olga.lyapidevskaya@inbox.ru;

Фрайнт Михаил Александрович — аспирант кафедры строительных материалов, **Московский государственный строительный университет (ФГБОУ ВПО «МГСУ»)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, mfraynt@gmail.com.

Для цитирования: *Ляпидевская О.Б., Фрайнт М.А. Фотокаталитический бетон для дорожного строительства // Вестник МГСУ. 2014. № 2. С. 125—130.*

O.B. Lyapidevskaya, M.A. Fraynt

PHOTOCATALYTIC PAVING CONCRETE

Today bituminous concrete is a conventional paving material. Among its advantages one can name dustlessness and noiselessness, fine wear (up to 1 mm a year) and fine maintainability. As the main disadvantages of this material one can name high slipperiness under humidification, low durability and weather resistance. Besides that, during placement of the bituminous concrete a lot of different air pollutants are emitted, which are harmful for environment and human's health (they are listed in the paper according to the US Environmental Protection Agency materials). As an alternative, one can use cement-concrete pavement, which is in many ways more efficient than the bituminous concrete. It is proposed to enhance environmental performance of the cement-concrete pavement via usage of photocatalysis. The mechanism of different photocatalytic reactions is described in the paper, namely heterogeneous and homogeneous photocatalysis, photo-induces, photoactivated catalysis and catalytical photoreactions. It is pro-

posed to use heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide as a photocatalyst. The mechanism of photo oxidation of air contaminants, with the usage of titanium dioxide is described. The paper sets problems, connected with the sensibilization of TiO_2 to the visible light (it is proposed to use titanium dioxide, doped with the atoms of certain elements to increase its sensibility to the visible light) and with the development of a new photocatalytic paving concrete, which will meet the requirements, specified for paving in the climatic and traffic conditions of the Russian Federation.

Key words: paving concrete, bituminous concrete, photocatalysis, titanium dioxide, road construction.

References

1. Tran Tuan My, Korovyakov V.F. Samouplotnyayushchiesya betonnye smesi dlya dorozhnogo stroitel'stva [Self-compacting Concrete Mixtures for Road Building]. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2012, no. 3, pp.131—137.
2. Hunger M., Hüsken G., Brouwers H.J.H. Photocatalysis Applied to Concrete Products — Part 1: Principles and Test Procedure. ZKG International. 2008, vol. 61, no. 8, pp. 77—85.
3. Mueses M.A., Machuca-Martinez F., Puma G.L. Effective Quantum Yield and Reaction Rate Model for Evaluation of Photocatalytic Degradation of Water Contaminants in Heterogeneous Pilot-scale Solar Photoreactors. *Chemical Engineering Journal*. 2013, vol. 215—216, pp. 937—947. DOI: 10.1016/j.cej.2012.11.076.
4. *Remont asfal'tobetonnnykh pokrytiy avtomobil'nykh dorog: obzornaya informatsiya. Federal'noe dorozhnoe agentstvo Ministerstva transporta Rossiyskoy Federatsii* [Review: Maintenance of the Bituminous Concrete Pavements of Motorways. Federal Highway Agency of the Ministry of Transport of the Russian Federation]. 2004.
5. Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends. *Catalysis Today*. 2009, vol. 147, no. 1, pp. 1—59. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.06.018.
6. Li D., Haneda H., Labhsetwar N.K., Hishita S., Ohashi N. Visible-light-driven Photocatalysis on Fluorine-doped TiO_2 Powders by the Creation of Surface Oxygen Vacancies. *Chemical Physics Letters*. 2005, vol. 401, no. 4—6, pp. 579—584. DOI:10.1016/j.cplett.2004.11.126.
7. Zaynullina V.M., Zhukov V.P., Krasil'nikov V.N., Yanchenko M.Yu., Buldakova L.Yu., Polyakov E.V. Elektronnaya struktura, opticheskie i fotokataliticheskie svoystva anataza, dopirovannogo vanadiem i uglerodom [Electronic structure, optical and photocatalytical properties of anatase, doped with vanadium and carbon]. *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics]. 2010, vol. 52, no. 2, pp. 253—261.
8. Osborn D., Hassan M., Asadi S., White J. Durability Quantification for a TiO_2 Photocatalytic Concrete and Asphalt Pavements. Transportation Research Board 92nd Annual Meeting. 2013, no. 13-0901.
9. Chen T.T., Chang I.C., Yang M.H., Chiu H.T., Lee C.Y. The Exceptional Photo-catalytic Activity of ZnO/RGO Composite via Metal and Oxygen Vacancies. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013, October—November, vol. 142—143, pp. 442—449. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.05.059.
10. Shintre S.N., Thakur P.R. Environmental Applications of Nanocrystalline TiO_2 in Combination with H_2O_2 . *International Journal of Green Nanotechnology*. 2012, vol. 4, no. 4, pp. 430—439. DOI: 10.1080/19430892.2012.739479.

About the authors: **Lyapidevskaya Ol'ga Borisovna** — Candidate of Technical Sciences, Professor, Department of Building Materials, **Moscow State University of Civil Engineering (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; olga.lyapidevskaya@inbox.ru;

Fraynt Mikhail Aleksandrovich — postgraduate student, Department of Building Materials, **Moscow State University of Civil Engineering (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; mfraynt@gmail.com.

For citation: Lyapidevskaya O.B., Fraynt M.A. Fotokataliticheskiy beton dlya dorozhnogo stroitel'stva [Photocatalytic Paving Concrete]. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2014, no. 2, pp. 125—130.