СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

DOI: 10.12737/23819

Строкова В.В., д-р техн. наук, проф.,
Губарева Е.Н., аспирант,
Огурцова Ю.Н., канд. техн. наук
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ОЦЕНКА СВОЙСТВ КРЕМНЕЗЕМНОГО СЫРЬЯ КАК ПОДЛОЖКИ В СОСТАВЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА*

43448504@mail.ru

В работе рассмотрен один из способов повышения эффективности процесса самоочищения поверхности строительных материалов за счет применения фотокаталитического композиционного материала. Данный материал представляет собой систему «фотокатализатор – носитель», где носителем может выступать кремнеземное сырье различного генезиса. Проведена оценка свойств кремнеземного сырья природного и техногенного происхождения, таких как химический и минеральный состав, кислотно-основные свойства поверхности, гранулометрический состав, пористость и микроструктурные особенности. Определены наиболее эффективные кремнеземные материалы для применения в качестве носителя в составе фотокаталитического композиционного материала.

Ключевые слова: *кремнеземное сырье, диоксид титана, фотокатализ, композиционные материалы, самоочищение.*

Введение. Проблема загрязнения атмосферы, характеризующаяся высоким содержанием сложных загрязняющих веществ различной природы, благоприятными условиями для развития микроорганизмов, в частности, повышенными влажностью и температурой, отрицательно сказывается не только на здоровье населения, но и на состоянии зданий и сооружений, что выражается снижением декоративных и эксплуатационных характеристик используемых строительных материалов [1–4]. В этой связи особое внимание исследователи уделяют: вопросам повышения долговечности строительных материалов; поиску путей получения специальных свойств с вовлечением достижений фундаментальных наук: химии, физики, минералогии, нанотехнологии в процесс создания современных строительных композитов; достижению возможности регулирования структуро- и формообразования на различных размерных уровнях материалов; разработке подходов к оптимизации выбора и использования сырья, в том числе нетрадиционного [5–8]. В частности, применение в составе строительного композита полупроводникового материала, такого как диоксид титана, способно обеспечить протекание реакций фотоокисления адсорбируемых на его поверхности органических соединений, что обеспечивает способность поверхности к самоочищению от загрязнителей органической природы, а следовательно, помогает сохранить эстетический вид зданий и сооружений[9–12]. Актуальным в данном направлении является вопрос увеличения активности фотокатализатора, а, следовательно, процесса фотокаталитического разложения на поверхности строительного композита под действием ультрафиолетового излучения. Одним из методов повышения эффективности данного процесса является использование композиционных фотокаталитических материалов «фотокатализатор – носитель», где носителем может выступать кремнеземное сырье различного генезиса. Выбор в качестве носителя сырья преимущественно кремнеземного состава базируется на его основных характеристиках, таких как высокие пористость и содержание аморфной фазы, активная кислотно-основная поверхность, широкая распространенность и применимость в строительных композитах [13–16].В связи с тем, что физическое и химическое взаимодействие в системе «фотокатализатор – носитель» оказывает влияние на активность процесса самоочищения и долговечность данного фотокаталитически активного слоя строительного композита, важным является этап выбора сырьевых компонентов и условий синтеза композиционного фотокаталитического материала. Подход основывается на том, что применение наиболее дисперсного, высокоаморфного кремнеземного сырья с высокой концентрацией кислотно-основных центров адсорбции способно обеспечить увеличение фотокаталитически активной поверхности композиционного материала с устойчивыми связями Ti–O–Si.

Методология. Определение химического и минералогического состава кремнеземного сырья производилось с использованием метода рентгеновской дифракции с целью установления

содержания SiO_2 в составе сырьевых материалов, а также степени их аморфности.

Кислотно-основные свойства поверхности кремнеземных сырьевых материалов исследовались с помощью спектрофотометрического метода адсорбции индикаторов.

Для определения характеристик дисперсности кремнеземного сырья различного генетического типа использованы методы определения удельной поверхности, лазерной гранулометрии, порометрии. Особенности микроструктуры кремнеземных материалов оценивалась с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Основная часть. В связи с тем, что состав и структурные особенности кремнеземных сырьевых материалов определяют характер взаимодействия веществ в системе «фотокатализатор – носитель», в работе исследовались кремнеземные материалы различного генезиса: природные – осадочные биогенно-хемогенные породы (опока Алексеевского месторождения, республика Мордовия), осадочные биогенные (трепел Хотынецкого месторождения, Орловская область; диатомит Инзенского месторождения, Ульяновская область)[17]; техногенные хемогенные (микрокремнезем ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», г. Липецк).

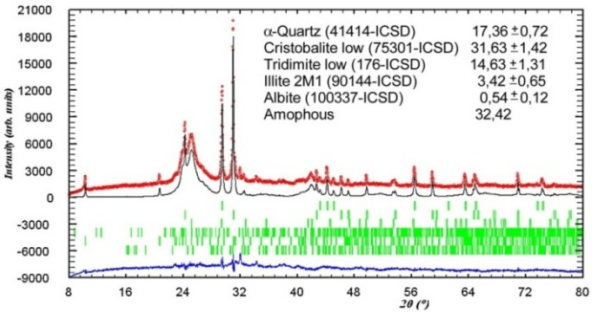
Содержание SiO_2 в составе сырьевых материалов различно (табл. 1), но достаточно высоко, колеблется от 73 % (опока) до 93 % (микрокремнезем), что подтверждает возможность их использования в качестве носителя фотокатализатора и позволит в дальнейшем ранжировать их по степени эффективности использования в системе «фотокатализатор – носитель», с позиции влияния состава на фотокаталитическую активность композита и долговечность фотокаталитически активного слоя.

Таблица 1

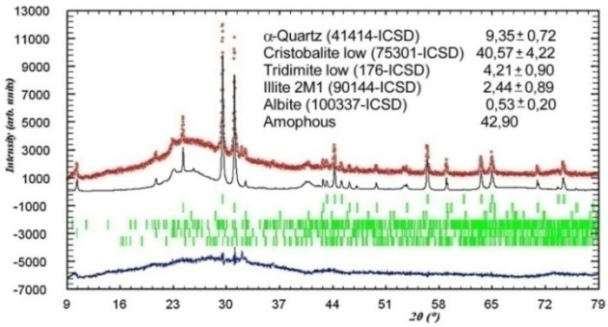
Химический состав сырьевых материалов

№ п/п	Сырьевой материал	Содержание оксидов, мас. %								
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO+CaO	K_2O+ Na_2O	SO_3	TiO_2	P_2O_5	п.п.п
1	Опока	73,46	13,26	4,32	6,007	1,903	0,086	0,666	0,064	0,234
2	Трепел	81,99	10,33	1,69	3,775	1,682	0,014	0,355	–	0,164
3	Диатомит	86,81	5,91	2,67	2,76	1,457	0,007	0,278	0,040	0,068
4	Микрокремнезем	93,09	4,00	0,78	0,425	0,542	0,073	0,065	1,025	93,09

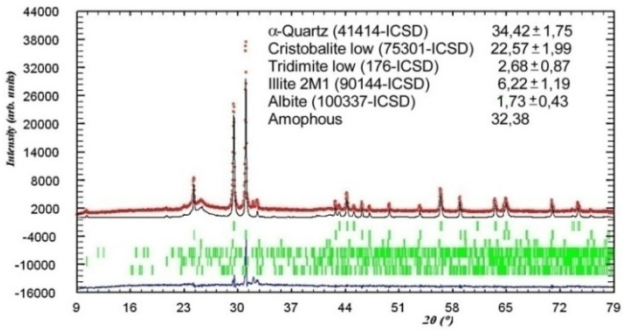
Анализ дифракционных профилей с помощью метода Ритвельда (рис. 1) позволил оценить фазовое состояние SiO_2, как активного промотора фотокатализатора.



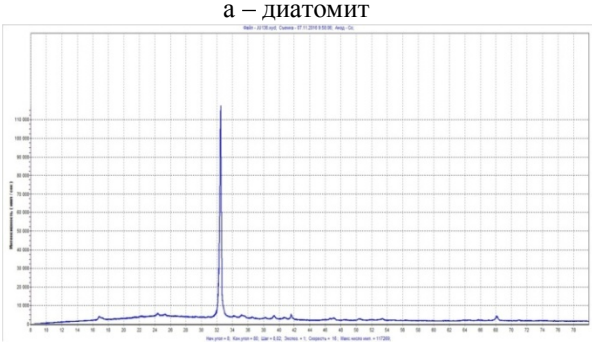
а – опока



а – диатомит



а – трепел



б – микрокремнезем

Рис. 1.Дифрактограммыкремнеземного сырья различного генезиса:
а – природного; б – техногенного

Значительная часть сырьевых компонентов представлена рентгеноаморфной фазой, выраженной скрытокристаллическими α-кристобалитом, α-тридимитом. Высокая степень аморфизованности материала служит положительной качественной характеристикой, поскольку кремнеземному носителю необходимо иметь достаточно высокую дефектную активную поверхность, способствующую увеличению количества образования связей Ti–O–Si.

Метод адсорбции индикаторов для твердых веществ позволяет оценить качественный состав и концентрацию активных центров на поверхности кремнеземных материалов различной генетической принадлежности, а также распределение активных центров по силе (рис. 2).

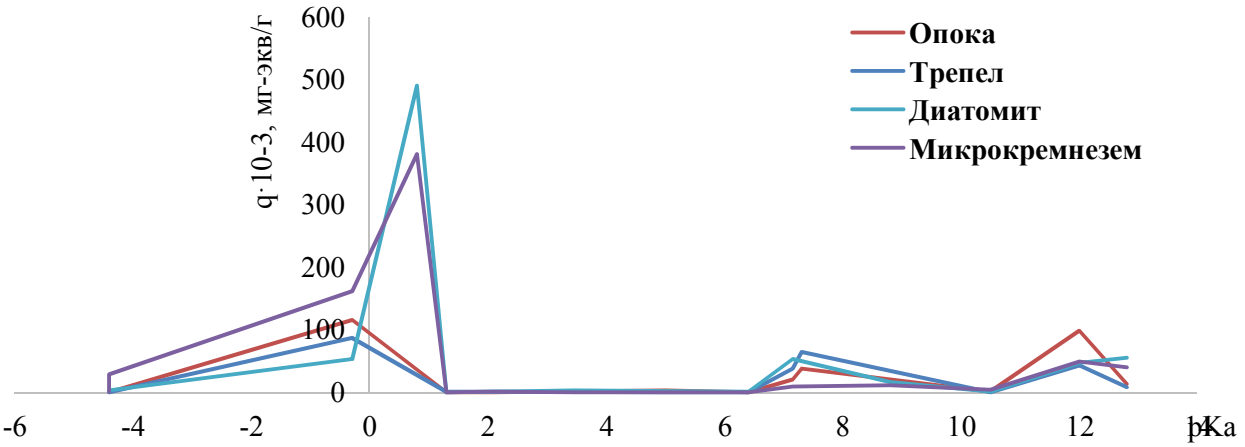


Рис. 2. Распределение центров адсорбции на поверхности кремнеземного сырья

Поверхность исследуемого сырья представляет собой совокупность активных центров преимущественно основной природы, характеризующихся присутствием центров с pK_a = –0,29; +0,80; +7,15; +12,80. Образование льюисовских кислотных центров объясняется наличием в составе сырьевых материалов алюминия, атомы которого частично замещают атомы кремния в кристаллической решетке SiO_2. Наличие не только кислотных, но и основных центров объясняется существованием на поверхности твердых веществ аутогенных пленок оксидов, основным центром которых является ион O^{2-} кристаллической решетки.

При сравнении концентрации кислотно-основных центров кремнеземного сырья природного и техногенного происхождения установлено, что концентрация активных центров выше у диатомита и микрокремнезема.

Определялись характеристики дисперсности кремнеземного сырья различного генезиса, а именно, проводились исследования удельной поверхности (рис.3), степени полимодальности частиц твердой фазы минеральных систем (рис. 4), а также, размеров и распределения пор (рис. 5). Сырьевые материалы исследовались в исходном состоянии, без применения дополнительной механической активации.

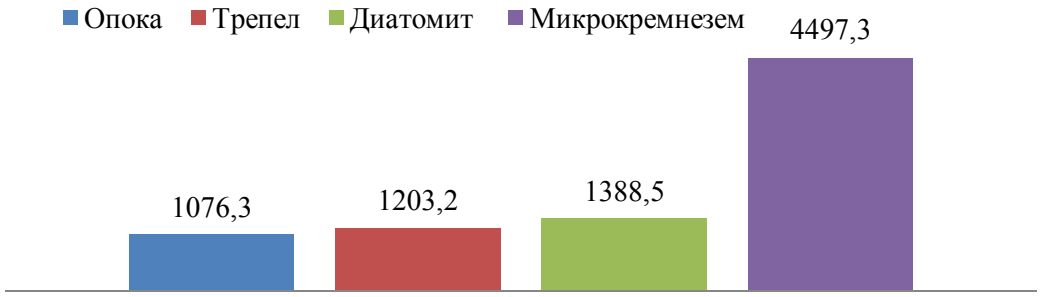


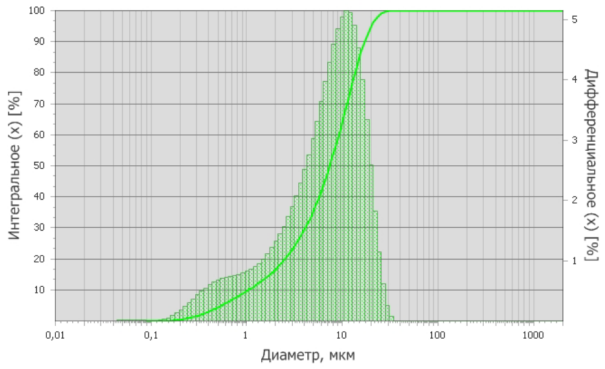
Рис. 3. Удельная поверхность кремнеземных материалов, $м^2/кг$

На основе полученных результатов удельной поверхностиследует отметить, что кремнеземное сырье природного происхождения отличается между собой незначительно. Наибольшую величину удельной поверхности имеет микрокремнезем – сырье техногенного происхождения, что может быть обусловлено как меньшим размером частиц, так и повышенной пористостью.

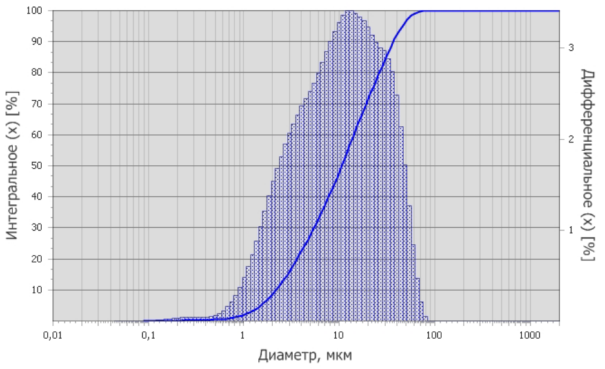
Результаты определения распределения частиц кремнеземного сырья по размерам показывают, что по степени возрастания крупности ча-

стиц материалы можно ранжировать в следующем порядке: опока (0,1–40 мкм, пик 10 мкм), диатомит (0,1–100 мкм, пик 10 мкм), микрокремнезем (0,2–105 мкм, пик 40 мкм), трепел (0,1–120 мкм, пик 90 мкм). Сравнивая данные результаты с результатами определения удельной поверхности можно предположить, что наибольшей пористостью характеризуются диатомит и микрокремнезем, так как, обладая повышенными значениями удельной поверхности, размер их частиц при этом является средним в сравнении с другим кремнеземным сырьем.

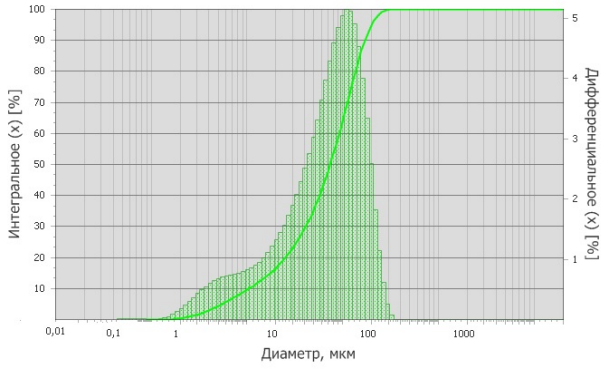
Поскольку важным фактором при рассмотрении возможности использования кремнеземных сырьевых материалов в качестве носителя фотокатализатора является наличие пор, способствующих закреплению частиц диоксида титана, существует необходимость исследования мезопористости. В силу своего размерного уровня мезопоры кремнеземных материалов позволяют свободно закрепиться фотокатализатору без угрозы вымывания его в процессе эксплуатации композиционного фотокаталитического материала.



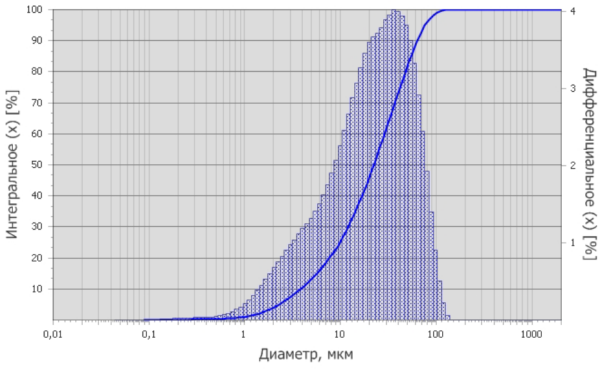
а – опока



а – диатомит

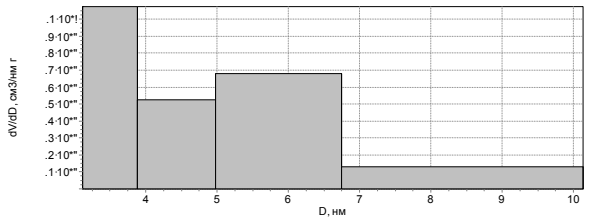


а – трепел

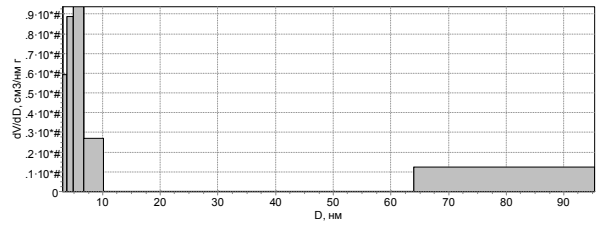


б – микрокремнезем

Рис. 4. Результаты гранулометрического анализа кремнеземных материалов различного генезиса: а – природного; б – техногенного



а – диатомит



б – микрокремнезем

Рис. 5. Распределение пор кремнеземных материалов

Среди изученных кремнеземных материалов различной генетической принадлежности поры, размеры которых не превышают 100 нм, присущи диатомиту и микрокремнезему.

Учитывая величину удельной поверхности кремнеземных материалов и распределение частиц и пор по размерам, необходимо отметить, что диатомит (природного происхождения) и микрокремнезем (техногенного происхождения) в большей степени удовлетворяют требованиям для использования в качестве носителя фотокатализатора в составе композиционного фотокаталитического материала.

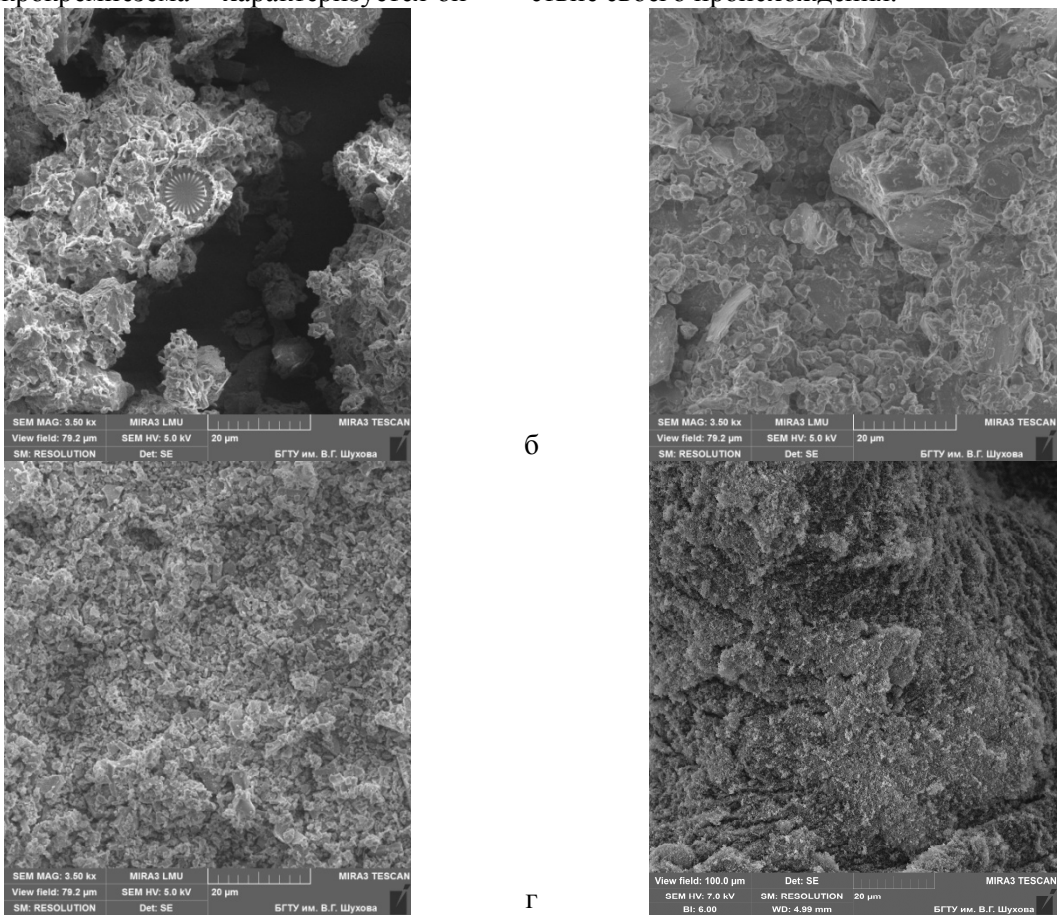
Были изучены структурные особенности природного сырья, представленного на рассмот-

рение в качестве носителя фотокаталитического композиционного материала (рис. 6).

Согласно полученным результатам структура кремнеземного сырья имеет гетеродисперсный характер с размерами частиц 5–12 мкм. Опока и диатомит вследствие своего происхождения имеют в составе включения остатков скелетов биологических микроорганизмов.

Структура сырья техногенного происхождения – микрокремнезема – характеризуется бимодальным распределением частиц (агрегаты большого и малого радиуса) с преобладанием частиц размером более 250 нм и менее 100 нм. В промежутке от 100 до 250 нм выявлено незначительное количество частиц, что может свидетельствовать об особом режиме синтеза, при котором частицы попадают в зоны различного давления. Частицы микрокремнезема представляют собой сферические образования вследствие своего происхождения.

а б



в г

Рис. 6. Микроструктура: а – опока, б – трепел, в – диатомит, г – микрокремнезем

Выводы. Среди исследованных кремнеземных материалов природного происхождения в наибольшей степени требованиям удовлетворяет диатомит, характеризующийся высоким содержанием аморфной фазы, способной к активному взаимодействию с фотокатализатором, кислотно-основных центров адсорбции, наличием мезопор. Микрокремнезем, как представитель техногенного сырья,по химическому составу, количеству активных кислотно-основных центров, удельной поверхности, пористости и структурным характеристикам является более предпочтительным по сравнению с изученным сырьем природного происхождения, таким как трепел и опока, но незначительно уступает диатомиту.

На основе полученных результатов для использования в качестве носителя фотокатализатора для производства самоочищающихся строительных материалов рекомендуется использование диатомита и микрокремнезема.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №16-3-50071.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Строкова В.В., Калатози Э.К., Нелюбова В.В. Разработка биостойкого материала строительного назначения / Образование, Наука, Производство: сб. трудов конф. VII Междунар. молодеж. форума, Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. С. 604–608.

2. Гончарова Е.Н., Василенко М.И., Нарцев В.М. Роль микроскопических водорослей в процессах повреждения городских зданий // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. № 6. С. 192–196.

3. Лесовик В.С., Фомина Е.В., Хотомченко

О.В. Исследование условий эксплуатации строительных материалов с учетом возрастающих экологических нагрузок / Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды: сб. докладов междунар. научно-техн. конф., Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. С. 409–414.

4. Василенко М.И., Гончарова Е.Н. Биоповреждение зданий и сооружений / Наукоемки технологии и инновации: сб. трудов Юбилейной междунар. научн.-практ. конф., посвящ. 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова (XXI научные чтения), Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. С. 144–148.

5. Нелюбова В.В., Строкова В.В., Павленко Н.В., Жерновский И.В. Строительные композиты с применением наноструктурированного вяжущего на основе сырья различных генетических типов // Строительные материалы. 2013. №2. С. 11–15.

6. Толстой А.Д., Лесовик В.С., Новиков К.Ю. Высокопрочные бетоны на композиционных вяжущих с применением техногенного сырья // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2016. №2(17). С. 174–180.

7. Лесовик В.С., Чулкова И.Л. Влияние составов материалов на формирование структуры строительных композитов // Вестник Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии (СибАДИ). 2015. №4. С. 69–79.

8. Лукутцова Н.П., Пыкин А.А., Головин С.Н., Боровик Е.Г. Экологическая безопасность наномодифицирующих добавок для композиционных материалов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. №10. С. 16–20.

9. Лукутцова Н.П., Постникова О.А., Соболева Г.Н., Ротарь Д.В., Оглоблина Е.В. Фотокаталитическое покрытие на основе добавки нанодисперсного диоксида титана // Строительные материалы. 2015. №11. С. 5–8.

10. Sanjay S. Latthe, Shanhu Liu, Chiaki Terashima, Kazuya Nakata and Akira Fujishima. Transparent, Adherent, and Photocatalytic SiO_2-TiO_2 Coatings on Polycarbonate for Self-Cleaning Applications // Coatings. 2014. №4. P. 497–507.

11. Постникова О.А., Пыкин А.А., Лукутцова Н.П., Тужикова М.Ю. Самоочищающиеся покрытия на основе нанодисперсного диоксида титана / Эффективные строительные композиты: сб. трудов научно-практ. конф. к 85-летию заслуженного деятеля науки РФ, акад. РААСН, д-ра техн. наук Баженова Ю.М. // Белгор. гос. технолог. ун-т им. В.Г. Шухова, Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. С. 523–530.

12. Bin Wang, Fernanda Condide Godoi, Zhiming Sun, Qingcong Zeng, Shuilin Zheng, Ray L. Frost. Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles // Journal of Colloid and Interface Science. 2015. 438. P. 204–211.

13. Толстой А.Д., Лесовик В.С., Загороднюк Л.Х., Ковалева И.А. Порошковые бетоны с применением техногенного сырья // Вестник МГСУ. 2015. №11. С. 101–109.

14. Алфимова Н.И., Калатози В.В., Карацупа С.В., Вишневская Я.Ю., Шейченко М.С. Механоактивация как способ повышения эффективности использования сырья различного генезиса в строительном материаловедении // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. №6. С. 85–89.

15. Вешнякова Л.А., Айзенштадт А.М., Жерновский И.В. Оценка качества кремнеземного компонента композиционного вяжущего / Эффективные строительные композиты: сб. трудов научно-практ. конф. к 85-летию заслуженного деятеля науки РФ, акад. РААСН, д-ра техн. наук Баженова Ю.М., Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. С. 72–78.

16. Жерновский И.В., Кожухова Н.И. Механоактивационное управление активностью кремнеземного сырья различного генезиса // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2014. № 4(183). С. 52–53.

17. Кремнистые породы СССР (диатомиты, опоки, трепелы, спонголиты, радиоляриты). Казань: Татарское книжное изд-во, 1976. 412 с.

Strokova V.V., Gubareva E.N., Ogurtsova Yu.N.

EVALUATION OF THE PROPERTIES OF THE SILICA RAW MATERIALS AS A SUBSTRATE AS COMPONENT OF COMPOSITE PHOTOCATALYTIC MATERIAL

The paper discusses one of the ways to increase the efficiency of the process of self-cleaning surface of building materials due to the use of the photocatalytic composite material. This material is a system of «photocatalyst– carrier» where the carrier may be silica raw materials of different Genesis. The evaluation of the properties of the silica raw materials of natural and anthropogenic origin, such as the chemical and mineral composition, acid-base surface properties, particle size distribution, porosity and microstructural features. Determine the most effective silica materials for use as the carrier in the composition of the photocatalytic composite material.

Key words: *silica raw materials, titanium dioxide, photocatalysis, composite materials, self-cleaning.*

Строкова Валерия Валерьевна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения и технологии материалов.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: vvstrokova@gmail.com

Губарева Екатерина Николаевна, аспирант кафедры материаловедения и технологии материалов.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: 43448504@mail.ru

Огурцова Юлия Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: ogurtsova.y@yandex.ru