

*На правах рукописи*



**Цырятьева Анна Васильевна**

**НАНОПОРИСТЫЕ ТИТАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОРОШКИ  
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО И СТРУКТУРИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ  
В СОСТАВЕ ЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ**

*Специальность 2.6.7 — Технология неорганических веществ*

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук**

Апатиты 2024

Работа выполнена в Отделе технологии силикатных материалов Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

**Научный руководитель:**

**Тюкавкина Вера Владимировна**

кандидат технических наук, старший научный сотрудник Отдела технологии силикатных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН

**Официальные оппоненты:**

**Лукутцова Наталья Петровна**

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой производства строительных конструкций федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Брянский государственный инженерно-технологический университет» (ФГБОУ ВО «БГИТУ»)

**Тюрнина Наталья Геральдовна**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ - ИХС)

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (БГТУ им. В.Г. Шухова), г. Белгород

Защита состоится «14» февраля 2025 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.226.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре «Кольский научный центр Российской академии наук» по адресу: 184209, г. Апатиты, Мурманской обл., Академгородок, д. 26 а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХТРЭМС КНЦ РАН и на сайте <http://chemi-ksc.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.226.01

кандидат технических наук



Т.Ю. Прохорова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### *Актуальность работы*

В последние годы экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды и истощением ресурсов, стали основными проблемами общества. Вместе с тем, уменьшить концентрацию вредных веществ в воздухе, а также сохранить долговечность и эстетический вид зданий, можно с помощью использования в строительных материалах фотокатализаторов.

Актуальность развития данного направления обусловлена его соответствием основным национальным интересам РФ в Арктике, перечень которых утвержден Указом Президента РФ от 5 мая 2020 г.: охрана окружающей среды в Арктике и обеспечение экологической безопасности.

Одним из самых используемых фотокаталитических материалов является диоксид титана, однако склонность наночастиц  $TiO_2$  к агломерации и активность под действием только ближнего ультрафиолетового (УФ) света препятствуют широкому использованию диоксида титана в производстве строительных материалов.

В настоящее время интенсивно развиваются исследования в области применения смешанных диоксидов титана и кремния в фотокаталитических процессах. Наноструктуры кремнезем-диоксид титана проявляют более высокую фотокаталитическую активность. Использование титаносиликатных порошков ( $TiO_2-SiO_2$ ) в составе цементной матрицы ускоряет гидратацию, снижает пористость, повышает прочность, а также придает цементному камню самоочищающиеся и бактерицидные свойства. Однако широкое промышленное применение нанокompозитов  $TiO_2-SiO_2$  в строительных материалах ограничено сложностью их производства и, как следствие, их высокой стоимостью. В большинстве случаев нанокompозиты  $TiO_2-SiO_2$  получают из дорогостоящих реагентов, а также требуется достаточно сложное оборудование, вакуум и высокая температура.

В связи с этим, разработка фотокаталитически активных строительных материалов с самоочищающейся поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами с использованием недорогих нанодисперсных титаносиликатных добавок, полученных на основе доступного сырья, является актуальной задачей.

Диссертационная работа выполнялась в рамках тематики НИР ИХТРЭМС КНЦ РАН по теме FMEZ-2022-0018 «Физико-химические основы получения композиционных строительно-технических материалов на основе техногенного и природного сырья для развития Арктической зоны Российской Федерации» и частичной финансовой поддержке в форме гранта Фонда содействия инновациям «УМНИК-19», проект 14999ГУ/2019.

### *Степень разработанности темы исследования*

Анализ литературных источников показал эффективность использования частиц  $TiO_2-SiO_2$  в качестве фотокатализатора, проявляющего свои свойства как в УФ, так и в видимом свете (ВС). Работ, посвящённых применению  $TiO_2-SiO_2$  в качестве добавки в цементные композиции и бетонные растворы с целью придания им способности к самоочищению и улучшению механических и физических свойств, небольшое количество. В основном это зарубежные работы, которые направлены на нанесение слоя  $TiO_2-SiO_2$  на поверхность цементных композитов. Исследования, в которых  $TiO_2-SiO_2$  вводили в состав цементного композита, практически отсутствуют и главным образом они

посвящены определению физико-механических свойств цементных композитов, а фотокаталитическая активность (ФКА) не изучалась.

Вследствие разнообразия исходного сырья и способов получения наночастиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , их химический и фазовый составы изменяются в широких пределах, также они отличаются дисперсностью, морфологией. Помимо этого, нет единого мнения о дозировке наночастиц и способах их введения в состав цементной матрицы. Остаются открытыми вопросы влияния титаносиликатных добавок на процессы фазо- и структурообразования, физико-механические характеристики, способность к самоочищению цементных композитов. Разработка композиционных фотокаталитически активных строительных материалов, обладающих самоочищающейся поверхностью, на основе наночастиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , полученных с использованием промышленных отходов, является новым направлением и в литературе практически не отображено.

#### ***Цель работы:***

Разработать научные основы получения композиционных строительных материалов с самоочищающейся поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами на основе нанопористых частиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , являющихся отходами производства или полученных с использованием техногенного сырья.

#### ***Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие задачи:***

1. Изучить и обобщить литературные данные о физико-химических особенностях нанопористых частиц в системе  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , об их влиянии на процессы гидратации, технико-эксплуатационные и фотокаталитические свойства цементного камня.

2. Исследовать состав, структуру и свойства нанопористых частиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , полученных на основе промышленных отходов Кольского полуострова, определить их ФКА при воздействии УФ и ВС.

3. Оценить влияние нанопористых частиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  на физико-механические свойства цементных композитов.

4. Изучить процессы гидратации в системе портландцемент –  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  и установить роль титаносиликатной добавки в процессах фазо- и структурообразования цементного камня.

5. Определить способность к самоочищению цементных композиций, модифицированных порошками  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , под УФ и видимым спектром света.

6. Установить зависимость между химическим, фазовым и дисперсным составами, ФКА исследуемых нанопористых частиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  и физико-механическими, физико-химическими и самоочищающимися свойствами цементных композиций с последующей оптимизацией состава.

7. Разработать оптимальные составы мелкозернистого бетона (МЗБ), модифицированного частицами  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , с самоочищающейся поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами. Изучить свойства МЗБ на соответствие требованиям соответствующих ГОСТов.

#### ***Объекты исследования:***

1. Титаносиликатные порошки, являющиеся отходами производства щелочного титаносиликатного сорбента (ТСС).

2. Титаносиликатные порошки, полученные с использованием отходов обогащения апатито-нефелиновых руд (АНР).

3. Титаносиликатные порошки, синтезированные с использованием кремнийсодержащих остатков солянокислотного и сернокислотного выщелачивания магнезиально-железистых шлаков и раствора сульфата титана (МЖШ).

***Научная новизна:***

1. Впервые на основе нанопористых частиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , полученных с использованием техногенного сырья, разработаны фотокаталитически активные цементные композиционные материалы с улучшенными технико-эксплуатационными свойствами и с самоочищающейся поверхностью не только под воздействием ультрафиолетового, но и видимого света.

2. Определено, что состав и свойства исследуемых нанопористых частиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  изменяются в широких пределах. Несмотря на различия, наблюдаемые в химическом и фазовом составе, удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ), морфологии и распределении частиц по размерам, все добавки проявляют ФКА в реакции разложения метиленового синего при облучении УФ и ВС.

3. Установлена зависимость между химическим, фазовым и дисперсионным составом исследуемых титаносиликатных порошков и физико-механическими, физико-химическими и самоочищающимися свойствами цементных композитов. Определено, что исследуемые  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  порошки ускоряют гидратацию и повышают прочность цементного камня. Эффективность их применения зависит от состава, свойств, количества и способа введения нанопористых частиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  в состав цементного композита.

4. Выявлены закономерности влияния нанопористых частиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  на процессы фазо- и структурообразования цементного теста и МЗБ, в частности показано, что исследуемые  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  порошки играют роль модификатора, способствуют дополнительному образованию преимущественно низкоосновных гидросиликатов кальция, уменьшению количества портландита, что приводит к снижению дефектности структуры и повышению плотности и прочности цементного камня.

***Практическая значимость работы:***

Использование порошков  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , в которых совмещаются сорбционные свойства и пуццолановая активность  $\text{SiO}_2$ , а также фотокаталитическая активность  $\text{TiO}_2$ , приводит к повышению эффективности процесса самоочищения строительных материалов на их основе. Материалы на основе частиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  обладают способностью к самоочищению под воздействием УФ и ВС, что позволяет использовать данную технологию в городских условиях, без применения искусственного освещения.

Разработанные составы МЗБ, модифицированного  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  порошками, обладают высокими показателями прочности и долговечности, а именно, более низкими значениями истираемости и водопоглощения, повышенной морозостойкостью. Для бетона, содержащего 1-2%  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , прирост марочной прочности при сжатии составил 50-57%, уменьшение водопоглощения – 31-32%, уменьшение истираемости по изменению массы – 30-33%, по изменению высоты – 30-36%, морозостойкость повысилась на 3 марки, по сравнению с МЗБ без добавки.

***Основные положения, выносимые на защиту:***

1. Титаносиликатные порошки проявляют фотокаталитическую активность под воздействием ультрафиолетового и видимого света, которая зависит от степени кристалличности, наличия связи Si-O-Ti, соотношения  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , фазового состава и поверхностных свойств.

Образцы с удельной поверхностью более 300 м<sup>2</sup>/г проявляют фотокаталитическую активность только после ультразвуковой диспергации в присутствии поверхностно активных веществ.

2. Введение TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> порошков в состав цементного камня приводит к ускорению процесса гидратации и способствует повышению прочности цементного камня. Эффективность применения TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> зависит от степени кристалличности, удельной поверхности, химического состава, количества и способа введения в состав цементного камня. Оптимальное содержание TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> с удельной поверхностью менее 300 м<sup>2</sup>/г должно составлять 0,5-2,0 мас.% в составе цементного теста, а при более высокой S<sub>уд.</sub> – не превышать 0,5 мас.%, при этом необходимо вводить их в цементный раствор совместно с суперпластификатором или предварительно подвергать ультразвуковому диспергированию в присутствии поверхностно активных веществ.

3. Использование TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> порошков в составе цементной матрицы способствует ускорению процессов гидратации клинкерных минералов, снижению содержания портландита, увеличению количества низкоосновных гидросиликатов кальция, а также уменьшению размеров пор, снижению дефектности структуры.

4. Модифицирование цементного камня титаносиликатной добавкой придает его поверхности самоочищающиеся свойства под воздействием ультрафиолетового и видимого спектра света. Установлен прямолинейный характер зависимости между фотокаталитической активностью нанопористых частиц TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> и самоочищающейся способностью поверхности цементного камня.

#### ***Методы исследования***

Осуществление поставленных целей диссертационной работы реализовано с применением комплекса экспериментальных физико-механических и химических методов исследования: дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии, оптической спектроскопии, цифровой сканирующей электронной микроскопии, а также с применением математических функций для расчета интенсивности окраски. Физико-механические свойства цементных композитов и МЗБ изучали в соответствии требованиям ГОСТов.

#### ***Достоверность полученных результатов***

Результаты исследований, изложенные в диссертации, запатентованы и опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах, в которых описаны способы получения порошков TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> и композиционных фотокаталитически активных материалов строительного назначения на их основе, изучены их физико-химические и физико-механические свойства.

Физико-механические свойства цементных композитов и мелкозернистых бетонов изучали при помощи приборной базы Кольского испытательного центра строительных материалов и изделий (КИЦСМИ) – подразделения ОТСМ ИХТРЭМС КНЦ РАН, имеющего заключение о состоянии измерений в лаборатории №15/2021, удостоверяющее наличие необходимых условий для выполнения измерений в закрепленной за Центром области деятельности.

Достоверность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечена применением комплекса взаимодополняющих методик, соответствующих целям и задачам данного исследования, использованием аттестованного современного

оборудования, корректным применением методик экспериментальных исследований, согласно действующим ГОСТам, а также использованием современных методов статистической обработки данных.

### ***Соответствие диссертации паспорту научной специальности***

Диссертационная работа соответствует пункту № 6 формулы специальности 2.6.7 («Технология неорганических веществ») – «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами», пункту №8 области исследований – «Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов», пункту №9 области исследований – «Разработка оптимальных структур и конструкций, а также инновационных технологий изготовления материалов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями для обеспечения снижения затрат на организацию их производства и повышение качества продукции».

### ***Апробация работы***

Результаты исследований были представлены на 9 научных конференциях различного уровня и направлений. Конференции, наиболее близкие к теме диссертации: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023); VII Всероссийская науч. конф. с межд. участием, посвящ. 30-летию Института проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН и 75-летию со дня рождения д.б.н., проф. В.В. Никонова (Апатиты, 2019); Ферсмановская научная сессия ГИ КНЦ РАН (Апатиты, 2019, 2023); IV Всеросс. конф. с межд. участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», посвящ. 65-летию ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2023.

Разработка в области использования титаносиликатных порошков в составе цементных композиций экспонировалась на торгово-промышленной выставке «ИМАНДРА-2019» (Апатиты, 2019). Научная работа по теме диссертации представлена на конкурсе научных работ молодых ученых и специалистов Мурманской области в 2021 году, где заняла 1 место в номинации «Технические и естественные науки». Получен грант «УМНИК» 2019-2021 на проект «Разработка композиционных материалов улучшенных технико-эксплуатационных характеристик с самоочищающейся поверхностью с использованием титаносиликатных отходов для применения в строительстве». Работа по теме диссертации представлена на конкурсе Startup Tour «Open innovations startup tour online 2021», 2021 с проектом «Использование титаносиликатных отходов для получения фотокаталитических цементных материалов с повышенной прочностью», а также на питч-сессии с представителями фонда Сколково, 2020.

### ***Личный вклад автора***

Большинство результатов получены автором или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в постановке экспериментов, в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обсуждении полученных результатов, в корректировке поставленных задач и путей их решения. Обработка и интерпретация ИК-спектров, данных РФА и ДТА выполнена совместно с научным руководителем. Самостоятельно выполнено определение фотокаталитической активности титаносиликатных порошков и цементных композитов на их основе с помощью

аддитивных цветовых моделей RGB и CIE LAB, позволяющих выразить общую интенсивность цвета значением математической функции.

### ***Публикации результатов исследования***

По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, из которых 3 работы опубликованы в журналах, рекомендуемых ВАК РФ. В журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, опубликовано четыре статьи. По результатам исследований зарегистрировано 3 российских патента.

### ***Структура и объём работы***

Диссертация состоит из списка сокращений, введения, 7-ми глав, основных выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 179 страницах, включая 42 рисунка, 26 таблиц, 317 литературных источников.

### ***Благодарности***

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, к.т.н., с.н.с. Тюкавкиной В.В. за оказанную помощь в постановке проблемы, проведении исследований, обсуждении результатов и научно-методическую помощь на отдельных этапах настоящей работы. Автор благодарит д.т.н. Герасимову Л.Г., к.х.н. Касикова А.Г., к.т.н. Щелокову Е.А., к.т.н. Щукину Е.С., за помощь при выполнении работы, а также за предоставление образцов нанопористых частиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  для исследований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Введение** содержит актуальность диссертационного исследования, сформулированные цели и основные задачи работы, научную новизну, практическую значимость, а также основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, структуре и объёме.

**В первой главе** представлен литературный обзор, характеризующий структуру и свойства диоксида титана, диоксида кремния и наночастиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Выполнен анализ литературы о влиянии наночастиц  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  на гидратацию, реологические и механические свойства цементных композиций. Представлено обобщение информации о ФКА нано- $\text{TiO}_2$  и наночастиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , а также цементных композитов на их основе.

Анализ литературных источников показал более высокую эффективность применения  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  по сравнению с  $\text{TiO}_2$  в качестве фотокатализатора, а также меньшую степень агрегации частиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , что способствует решению проблемы равномерного распределения наночастиц в объёме цементной массы и позволяет получать цементные композиции с улучшенными физико-механическими свойствами. Но в настоящее время не установлено однозначного мнения о влиянии наночастиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  на физико-механические и физико-химические свойства цементных композиций, а также на специальные свойства, такие как фотокаталитическая активность (ФКА). Не отработана технология введения добавки  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  в состав цементной композиции.

**Вторая глава** посвящена описанию комплекса методов, применяемых для исследования структуры и свойств нанокompозитов  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , цементных композитов на их основе и определению ФКА. Исследования проводили с применением различных физико-химических методов анализа: рентгенофазового (РФА), химического и ИК-спектрального, дифференциально-термического (ДТА), а также при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и сканирующей электронной



микроскопии (СЭМ). ФКА порошков определяли спектрофотометрическим методом. Способность к самоочищению поверхности цементного камня, модифицированного  $TiO_2-SiO_2$  добавками, определяли двумя методами: посредством цифровой обработки изображений с применением аддитивных цветовых моделей CIELAB и RGB и измерением краевого угла смачивания (КУС). Свойства МЗБ определяли в соответствии действующим ГОСТам.

**Третья глава** посвящена изучению состава и свойств титаносиликатных порошков, используемых в работе. Основные свойства приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Основные характеристики нанокompозитов  $TiO_2-SiO_2$

Маркировка	Характеристики нанопористых частиц $TiO_2-SiO_2$						Фазовый состав
	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	Содержание основных компонентов, мас. %		Диаметр пор по адсорбции, нм	Объем пор по адсорбции, см <sup>3</sup> /г	Глубина пор, нм	
		TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>				
<b>TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, являющиеся отходами переработки титаносиликатного сорбента</b>							
ТСС-1	50	39,50	21,10	11,31	0,41	6,83	слабораскристаллизованный иванюкит с формулой (Na <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)
ТСС-2	38	38,70	36,50	11,80	0,12	6,79	зорит (Na <sub>4</sub> (Ti <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O), натистит (Na <sub>2</sub> (TiO)(SiO <sub>4</sub> )) и иванюкит (Na <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O) (менее 5 мас.%)
ТСС-3	14	26,50	38,20	13,30	0,04	6,94	кристаллическое соединение с формулой Na <sub>8.72</sub> Ti <sub>5</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>38</sub> (OH)·(H <sub>2</sub> O) <sub>15.4</sub>
<b>TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, полученные с использованием отходов обогащения апатито-нефелиновых руд</b>							
АНР-1	54	54,20	44,10	11,34	0,12	7,21	диоксид титана рутильной модификации и аморфный кремнезем
АНР-2	49			11,58	0,11	6,84	
АНР-3	44			10,64	0,10	6,15	
<b>TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, синтезированные на основе кремнийсодержащих остатков соляно- и сернокислотного выщелачивания магниально-железистых шлаков и раствора сульфата титана</b>							
МЖШ-1	183	55,36	43,04	3,87	0,19	2,60	кристаллическая фаза диоксида титана анатазной модификации и аморфный кремнезем
МЖШ-2	534	72,97	18,32	3,19	0,16	2,39	аморфные фазы диоксида титана и кремнезема
МЖШ-3	553	50,10	48,30	2,68	0,17	2,42	диоксид титана анатазной модификации и аморфный кремнезем
МЖШ-4	307	50,10	48,30	3,14	0,14	2,93	диоксид титана анатазной модификации переходящий в рутильную и аморфный кремнезем

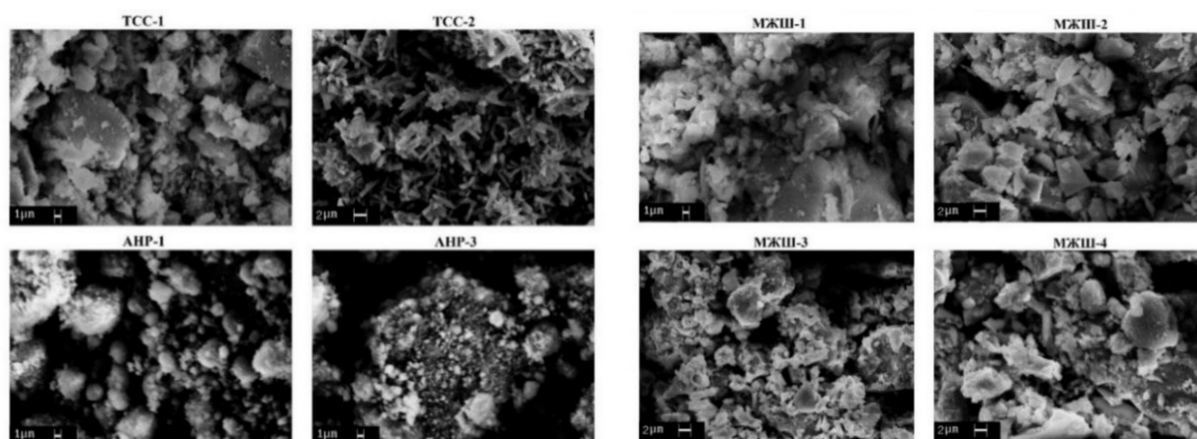
Из приведенных в таблице данных видно, что исследуемые  $TiO_2-SiO_2$  отличаются между собой химическим и фазовым составом, площадью поверхности (от 14 до 553 м<sup>2</sup>/г), объемом, размером и структурой пор. Исследуемые нанокompозиты относятся к нанопористым порошкам с размерами пор в диаметре 2,68-13,30 нм.

С помощью данных СЭМ установлено, что исследуемые нанопористые частицы  $TiO_2-SiO_2$ , имеют отличия в морфологии поверхности (рис. 1). Пробы  $TiO_2-SiO_2$ , являющиеся отходами производства щелочного титаносиликатного сорбента,

представлены отдельными кристаллами тетрагональной формы. Поверхность порошков  $TiO_2-SiO_2$ , полученных с использованием отходов обогащения АНР, в большей мере состоит из сферических частиц слабой агрегации. Пробы  $TiO_2-SiO_2$ , полученные с использованием кремнийсодержащих остатков соляно- и сернокислотного выщелачивания магнезиально-железистых шлаков и раствора сульфата титана, состоят в основном из крупных рыхловатых агломератов, представляющих собой сильно сросшиеся частицы неправильной формы.

Методами ИКС установлено наличие связи Si-O-Ti для проб  $TiO_2-SiO_2$ , полученных с использованием отходов обогащения апатито-нефелиновой руды и синтезированных на основе кремнийсодержащих остатков соляно- и сернокислотного выщелачивания магнезиально-железистых шлаков, что подтверждает образование связи между нанопористыми частицами  $SiO_2$  и  $TiO_2$ .

Несмотря на различия в химическом и фазовом составе, морфологии частиц и удельной поверхности, наличие связи Si-O-Ti, установлено, что все исследуемые наноконпозиты  $TiO_2-SiO_2$ , проявляют более высокую ФКА в реакции разложения метиленового синего (МС) под воздействием ВС, по сравнению с коммерческим фотокатализатором (Degussa P25) (рис. 2), что говорит о расширении диапазона спектральной чувствительности нанопористых частиц  $TiO_2-SiO_2$  до видимого спектра света, благодаря наличию  $SiO_2$  в составе композита.



*Рисунок 1 – Микрофотографии морфологии наноконпозитов  $TiO_2-SiO_2$*

Порошки  $TiO_2-SiO_2$  с высокой удельной поверхностью (более  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) вследствие повышенной избыточной энергии склонны к агрегации. Установлено, что для предотвращения агрегации частиц их необходимо подвергать ультразвуковой дисперсации (УЗД) в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ).

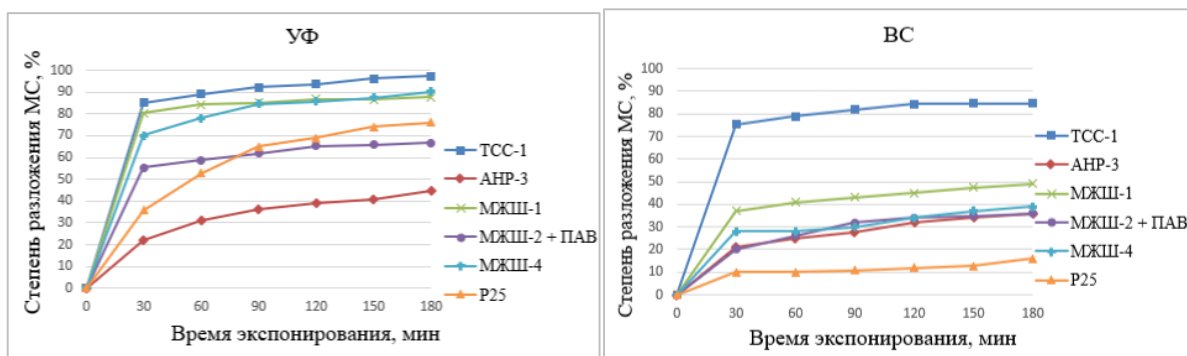


Рисунок 2 – Кривые изменения степени разложения МС при облучении УФ и ВС в растворах нанопористых частиц  $TiO_2-SiO_2$

ФКА представленных порошков  $TiO_2-SiO_2$  понижается в следующей последовательности:  $TiO_2-SiO_2$ , являющиеся отходами производства ТСС, представленные слабо раскристаллизованным иванюкитом  $\rightarrow TiO_2-SiO_2$ , полученные на основе кремнийсодержащих остатков соляно- и сернокислотного выщелачивания МЖШ  $\rightarrow TiO_2-SiO_2$ , полученные с использованием отходов обогащения АНР. При этом деградация МС для данных порошков, представленных на рис. 2, составила 100% (ТСС-1), 64-88% (МЖШ-1, МЖШ-2, МЖШ-4), 48% (АНР-3) под воздействием УФ и 83%, 38-50%, 38% под ВС, соответственно указанной последовательности. Определено, что процесс разложения МС пробами ТСС-1, МЖШ-1 и МЖШ-4 происходит в первую очередь за счет адсорбции молекул МС частицами  $SiO_2$ , а затем благодаря фотокаталитическому разложению частицами  $TiO_2$ . Остальные пробы нанопористых частиц  $TiO_2-SiO_2$  сорбционными свойствами не обладают.

Определено, что высокая ФКА проб, являющихся отходом производства ТСС, представленных синтетическим минералом, подобным слабо раскристаллизованному иванюкиту, обусловлена микропористым строением кристаллической структуры. Для порошков, полученных на основе кремнийсодержащих остатков соляно- и сернокислотного выщелачивания МЖШ, этими факторами является высокая степень кристалличности, а также наличие межфазной связи Si-O-Ti.

Меньшая степень ФКА порошков  $TiO_2-SiO_2$ , полученных с использованием отходов обогащения АНР, при УФ свете объясняется тем, что  $TiO_2$  в их составе представлен в форме рутила, который обладает меньшей ФКА, чем анатаз. Но при обработке видимым светом ФКА данного вида  $TiO_2-SiO_2$  превосходит коммерческий фотокатализатор, что связано с наличием связи Si-O-Ti между  $SiO_2$  и  $TiO_2$ , которая способствует активизации каталитических центров композитных оксидов в реакциях окисления и разложения органических соединений и приводит к сужению ширины запрещенной зоны и сдвигу края полосы поглощения  $TiO_2$  в видимую область спектра.

Установлено, что ФКА нанопористых частиц  $TiO_2-SiO_2$  зависит в первую очередь от степени кристалличности, а также от наличия связи Si-O-Ti и химического состава нанопористых частиц.

**В четвертой главе** были изучены физико-механические свойства модифицированного цементного камня в зависимости от состава, свойств и способа введения порошков  $TiO_2-SiO_2$  в цементную смесь. Одновременно решались вопросы, связанные с неравномерным

распределением добавки в цементной матрице и повышенной водопотребностью смеси, обусловленные высокой удельной поверхностью и нанопористой структурой частиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

Для определения прочности готовили образцы из цементного теста пластичной консистенции, в котором часть цемента заменялась добавкой  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Влияние добавок оценивалось по приросту прочности относительно контрольного состава (без добавки). Выявлено, что все исследуемые порошки  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  способствуют ускорению гидратации цемента и повышению прочности. Эффективность действия нанопористых частиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  в составе цементной матрицы зависит от их удельной поверхности, степени кристалличности, количества и способа введения в состав цементной смеси.

Влияние  $S_{\text{уд}}$   $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  на прочность цементного камня приведено на рис. 3. Добавку в количестве 1 мас.% вводили после УЗД в присутствии ПАВ. Наибольший эффект наблюдается при использовании пробы с  $S_{\text{уд}}$  44  $\text{м}^2/\text{г}$ , при введении которой прирост прочности при сжатии составил 37, 39, 37 и 31% через 1, 3, 7 и 28 суток твердения, соответственно. Это связано в первую очередь с высокой реакционной способностью аморфного кремнезема и с тем, что  $\text{TiO}_2$  присутствует в виде рутила. Известно, что диоксид титана в рутильной модификации оказывает большее влияние на прочность, чем в анатазной. Помимо этого, влияние на прочность оказывает малый размер частиц, которые обеспечивают большее количество центров зародышеобразования для осаждения продуктов гидратации цемента.

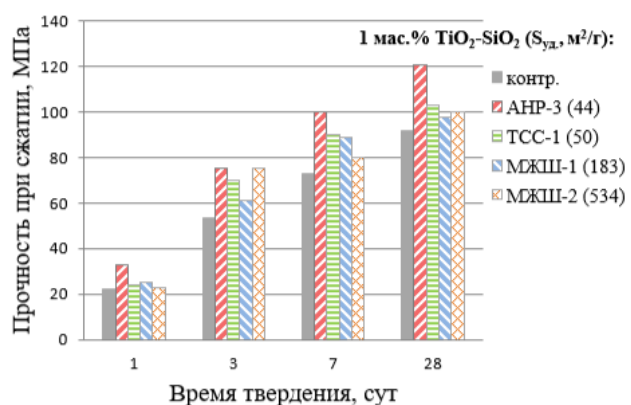


Рисунок 3 – Влияние  $S_{\text{уд}}$   $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  на прочность цементного камня

Выявлено, что цементный камень, содержащий  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  с высокой  $S_{\text{уд}}$  (183 и 534  $\text{м}^2/\text{г}$ ) имеют прочность ниже, чем прочность образцов, обладающих значительно меньшей  $S_{\text{уд}}$  (44 и 50  $\text{м}^2/\text{г}$ ). Такой неоднозначный процесс гидратации зависит от многих факторов. Во-первых, от размера частиц в данном случае указанные образцы имеют более крупный размер частиц (конгломератов). Во-вторых, от химического состава  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  – содержание  $\text{SiO}_2$  в пробе с  $S_{\text{уд}}$  50  $\text{м}^2/\text{г}$  составляет 21,13%, с  $S_{\text{уд}}$  534  $\text{м}^2/\text{г}$  – 18,32%, в то время как в пробе с  $S_{\text{уд}}$  44  $\text{м}^2/\text{г}$   $\text{SiO}_2$  более чем в 2 раза больше – 44,13%. В-третьих, на прочностные свойства оказывает влияние водоцементное отношение, поскольку с увеличением  $S_{\text{уд}}$  водопотребность цементной смеси повышается. Это связано с тем, что нанопористые частицы  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  обладают высокой степенью гидрофильности и помимо воды, необходимой для гидратации цемента, часть воды идет на смачивание частиц. Для пробы, характеризующейся высокой  $S_{\text{уд}}$  (534  $\text{м}^2/\text{г}$ ), при введении добавки в состав смеси в количестве 0,05-1,0 мас.%, водоцементное соотношение увеличивается от 0,26 до 0,39, что приводит к снижению плотности цементного камня от 2,30 до 2,24  $\text{г}/\text{см}^3$ , что в конечном итоге ведет к уменьшению прочности.

Для достижения наиболее высоких показателей прочности цементного камня, содержащего  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  с  $S_{\text{уд}}$  44-55  $\text{м}^2/\text{г}$ , оптимальное количество добавки составляет

1 мас.%, а с увеличением  $S_{уд}$  до  $300-553\text{ м}^2/\text{г}$  достаточно вводить в количестве 0,05-0,5 мас.% (рис. 4). При использовании установленного оптимального количества добавки с  $S_{уд}$   $44-50\text{ м}^2/\text{г}$  отмечено увеличение марочной прочности цементного камня (28 сут) на 8-31%, при введении добавок с  $S_{уд}$   $300-553\text{ м}^2/\text{г}$  прочность образцов увеличилась на 25-51%, по сравнению с контрольным составом. При большем содержании добавки наблюдается снижение прочности.

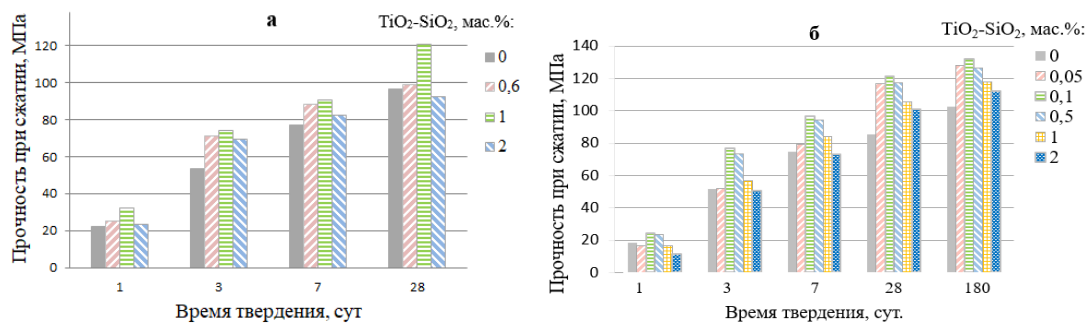


Рисунок 4 – Кинетика твердения цементного камня в зависимости от содержания добавки с  $S_{уд}$   $44\text{ м}^2/\text{г}$  (а) и  $S_{уд}$   $307\text{ м}^2/\text{г}$  (б)

Также выявлено, что на прочность при сжатии влияет способ введения добавки  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  в объем цементной смеси (рис. 5). Установлено, что для равномерного распределения добавки в объеме цементной смеси наиболее эффективно вводить ее совместно с суперпластификатором (СП) при одновременном снижении В/Ц. При данном способе введения расхождение между показателями прочности параллельных образцов, содержащих добавку с  $S_{уд}$  более  $300\text{ м}^2/\text{г}$ , составляло 3-5% от среднеарифметического значения, что подтверждает равномерность распределения добавки в цементной матрице.

Установлено, что исследуемые порошки  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  оказывают влияние на сроки схватывания. При использовании  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  с высокой  $S_{уд}$  ( $183-534\text{ м}^2/\text{г}$ ), наблюдается сокращение сроков схватывания, в то время как пробы, обладающие меньшей  $S_{уд}$  ( $44-50\text{ м}^2/\text{г}$ ), практически не оказывают влияние на сроки схватывания.

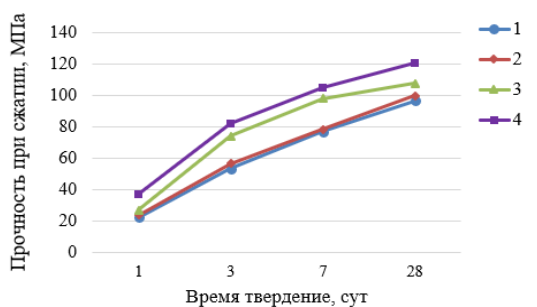


Рисунок 5 – Влияние способа введения титаносиликатной добавки на прочность цементного камня: 1 – без добавки; 2 – после УЗД в воде, 3 – после УЗД в присутствии ПАВ, 4 – с СП

Определено, что термообработка нанопористых частиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  способствует стабилизации их структуры и повышению степени кристалличности, что положительно сказывается на прочностных свойствах цементного камня.

Результаты исследований, представленные в 4 главе, опубликованы в работах [А1- А6].

**Глава 5** содержит физико-химическое обоснование использования порошков  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  в составе цементного камня. Процессы гидратации и структурообразования цементного камня, модифицированного добавками  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , мало изучены. Задача

данного исследования состояла в установлении роли исследуемых добавок в формировании структуры цементного камня в системах «портландцемент-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>» и «портландцемент-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-заполнитель».

Содержание добавки TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> в цементном камне составляло 0,05-2,0 мас.%, в МЗБ 1,0-2,0% (от массы цемента), отношение цемент:заполнитель (кварцевый песок) составляло 1:3.

Процессы гидратации и фазовый состав затвердевшего цементного камня исследовали методом рентгенофазового и дифференциально-термического анализов. Структуру затвердевшего материала и состав фаз изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа.

Результаты ДТА показали, что характер изменения кривых модифицированного цементного камня и контрольного состава схож. На всех кривых ТГ наблюдаются три эндотермических эффекта в области температур 110-112°C (удаление гидратной воды из CSH и этtringита), 456-461°C (разложение Ca(OH)<sub>2</sub>) и 741-830°C (разложение различных видов силикатов кальция). Для образцов, содержащих TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, наблюдается увеличение общей потери массы и потери кристаллогидратной воды, а также уменьшение потерь, связанных с дегидратацией Ca(OH)<sub>2</sub>, что указывает на дополнительное образование CSH.

Изучение кинетики твердения цементного камня контрольного состава и модифицированного добавкой TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> вплоть до 180 суток показало, что на всем изучаемом промежутке наблюдается увеличение общих потерь массы ( $\Delta m$  общ.) и потерь массы кристаллогидратной воды ( $\Delta m$  H<sub>2</sub>O), что указывает на непрерывное образование CSH, способствуя росту прочности цементного камня. Наибольшее количество общих потерь массы и кристаллогидратной воды принадлежит образцам цементного камня, модифицированным титаносиликатной добавкой. Это указывает на дополнительное образование CSH в результате действия TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, что говорит об увеличении степени гидратации цемента, относительно контрольного состава и способствует ускорению роста прочности цементного камня (рис. 6).

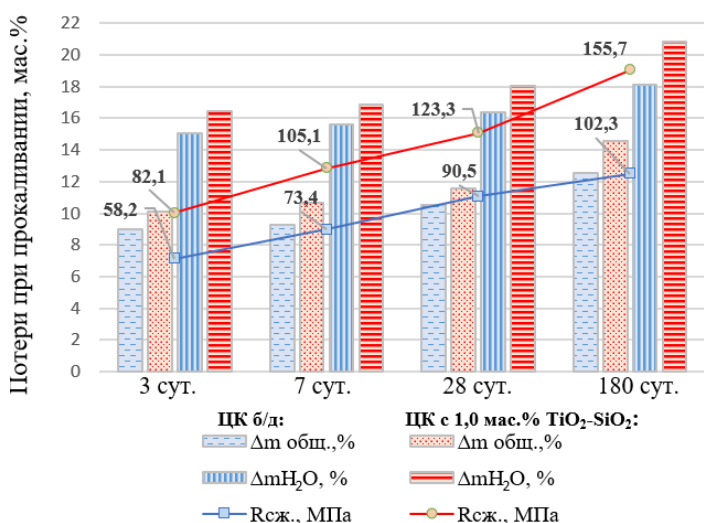


Рисунок 6 – Кинетика твердения цементного камня контрольного состава и содержащего 1,0 мас.% TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (АНР-3, S<sub>уд.</sub> 44 м<sup>2</sup>/г)

При твердении и гидратации МЗБ протекают те же процессы, что и в системе «портландцемент-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>». На представленных кривых ДТА (рис.7) присутствуют эндозффекты в таких же интервалах температур, за исключением одного – 576-617°C, относящегося

к полиморфному превращению SiO<sub>2</sub> низкотемпературной формы  $\beta$ -кварца в высокотемпературную разновидность  $\alpha$ -кварца, вызванного наличием песка в составе МЗБ. Общие потери массы модифицированного МЗБ превышают потери массы

контрольного состава. При этом наибольшие общие потери массы принадлежат бетону, содержащему 2,0%  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  (8,1 мас.%), в то время как у образцов, содержащих 1,0; 3,0 мас.%  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  и контрольного состава общие потери составляют 7,39; 7,71 и 7,08 мас.%. Это свидетельствует об образовании большего количества этtringита и гидратов силикатов кальция в МЗБ содержащем 2,0%  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Величина эндоэффекта связанного с разложением портландита меньше для МЗБ содержащего  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , чем в бездобавочном, что подтверждается более высокими прочностными характеристиками данных образцов, отраженными в табл. 2.

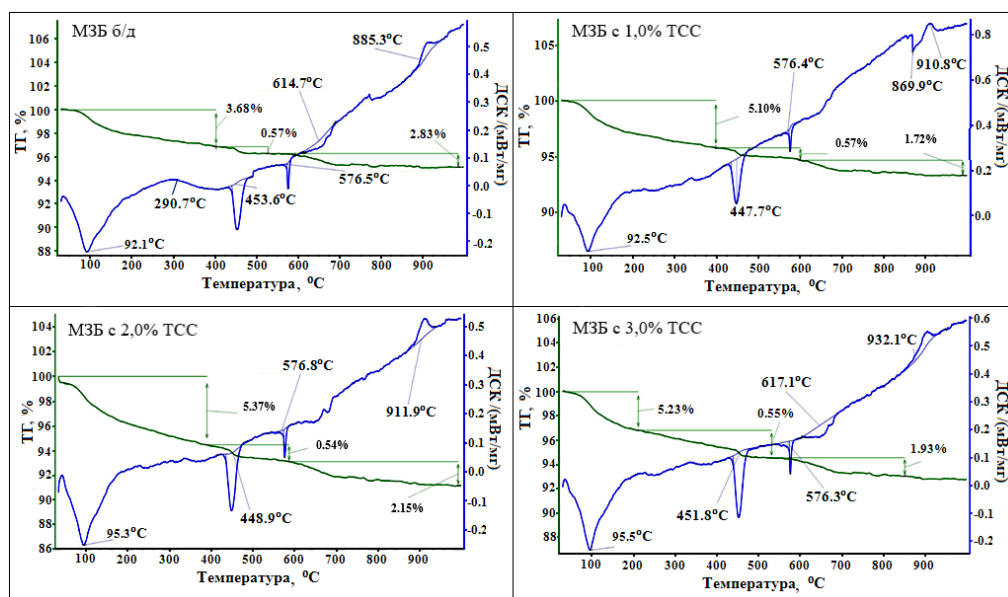


Рисунок 7 – Кривые ТГ и ДСК мелкозернистого бетона

На рентгенограммах затвердевшего материала, содержащего  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , присутствуют те же рефлексы, что и на контрольном составе (рис. 8). Введение нанопористых частиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  способствует ускорению процессов гидратации цементного камня, при этом у модифицированных образцов наблюдается снижение интенсивности отражения портландита, уменьшение рефлексов клинкерных минералов и повышение интенсивности пиков, относящихся к CSH, по отношению к контрольному составу, что свидетельствует о наличии более выраженных процессах гидратации.

Морфология микроструктуры затвердевшего материала контрольного состава и с включениями  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  представлена на рисунке 9. Установлено, что введение в состав цементного камня  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  приводит к уменьшению размеров пор, снижению дефектности структуры и повышению плотности цементного камня, по сравнению с контрольным составом. Поры цементного камня, модифицированного частицами  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , заполнены продуктами гидратации, в то время как в порах контрольного состава они практически отсутствуют. Показано, что структура бездобавочного МЗБ более рыхлая и в зоне контакта заполнителя и цементного раствора наблюдаются пустоты, в то время как структура бетона, содержащего  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , более однородная и плотная, с отсутствием дефектов в зоне контакта между частицами заполнителя и цемента.

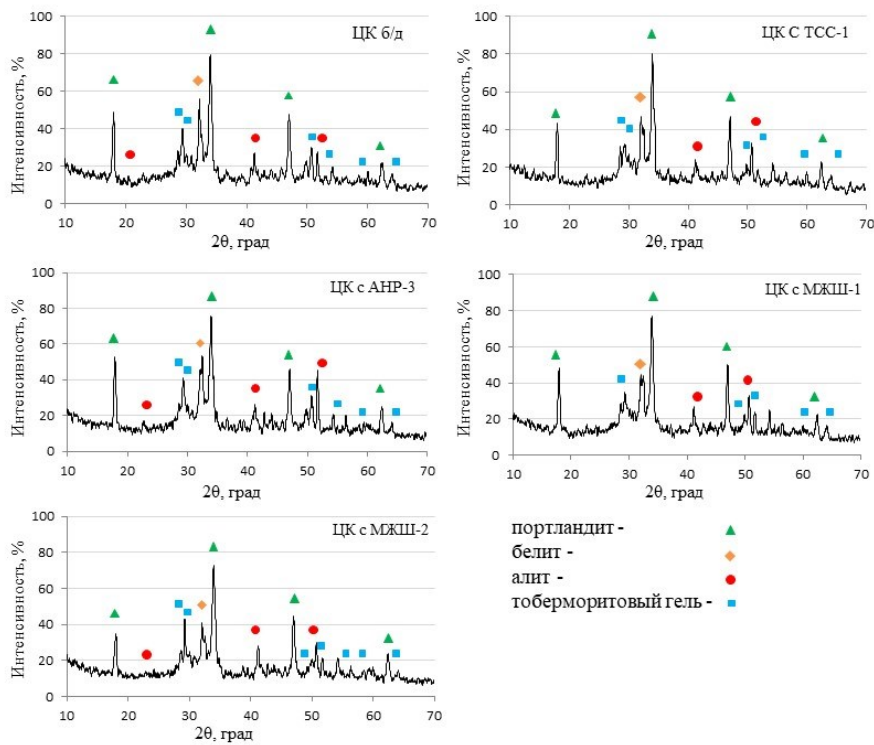


Рисунок 8 – Рентгенограммы цементного камня, содержащего 1,0 мас. %  $TiO_2-SiO_2$  через 28 суток твердения

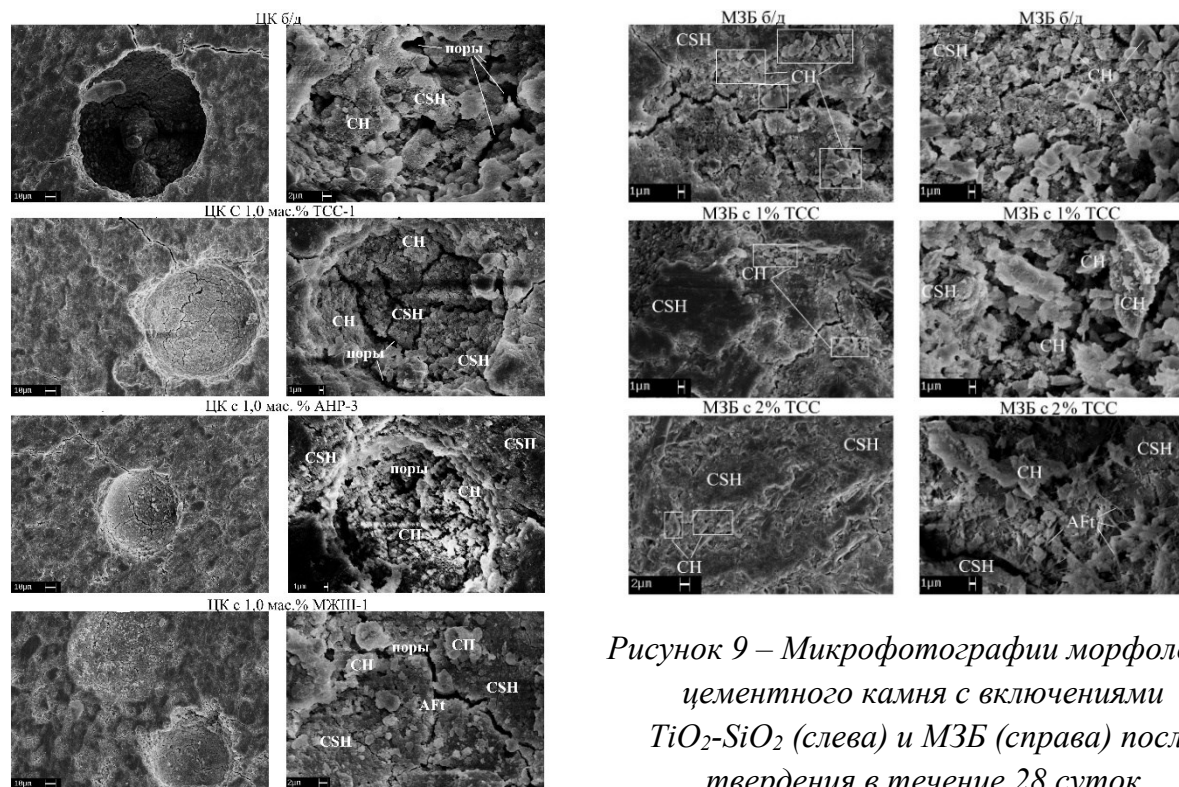


Рисунок 9 – Микрофотографии морфологии цементного камня с включениями  $TiO_2-SiO_2$  (слева) и МЗБ (справа) после твердения в течение 28 суток

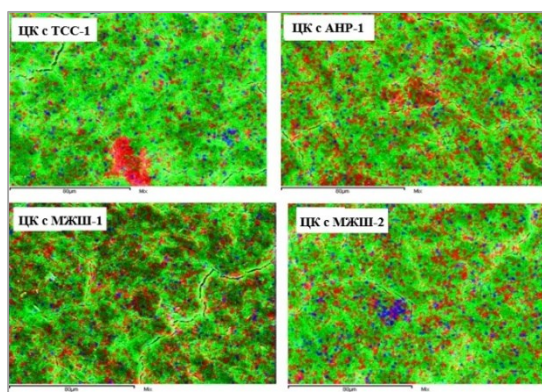
На микрофотографиях цементного камня можно различить гели CSH, этtringит (AFt) и аморфную фазу CH. Фазовый состав продуктов гидратации МЗБ показал, что с увеличением содержания  $TiO_2-SiO_2$  в составе МЗБ от 1,0 до 2,0% также отмечается образование небольшого количества игольчатых кристаллов этtringита (AFt),



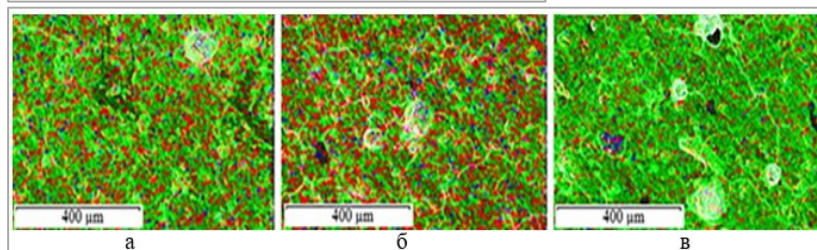
заполняющих поры и пространство между продуктами гидратации, что оказывает положительное влияние на трещиностойкость бетона.

По данным микронзондового анализа установлено, что  $TiO_2$  входит в состав гидратных новообразований силикатов кальция, которые имеют следующий переменный состав:  $xCaO \cdot SiO_2 \cdot yAl_2O_3 \cdot zFe_2O_3 \cdot bTiO_2$ , где  $x=1,29-3,54$ ,  $y=0,03-0,14$ ,  $z=0,05-0,17$ ,  $b=0,01-0,12$ . Для контрольного состава соотношение  $CaO/SiO_2$  имеет значение  $x=2,6-3,8$ . Более низкий показатель  $CaO/SiO_2$  для образцов с  $TiO_2-SiO_2$  указывает на образование низкоосновных гидросиликатов кальция - CSH(I), что обеспечивает формирование более компактной и прочной структуры цементного камня.

Выполненный элементный анализ (рис. 10, рис. 11) образцов цементного камня показал, что при использовании добавок с высокой  $S_{уд.}$  (более  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) наблюдается локальное скопление частиц  $TiO_2$ , что указывает на неравномерное распределение нанопористых частиц  $TiO_2-SiO_2$  в цементной пасте (рис. 10). Присутствие агрегированных частиц может привести к пустотам либо слабым зонам, и, следовательно, к концентрированным напряжениям, приводящим к снижению прочности цементных композиций. При содержании  $TiO_2-SiO_2$  в количестве 0,05-05 мас.% с  $S_{уд.}$   $307 \text{ м}^2/\text{г}$  скопление наночастиц  $TiO_2$  не наблюдается. Это подтверждают данные ДТА – при использовании  $TiO_2-SiO_2$  с высокой  $S_{уд.}$  в количестве более 0,5 мас.% отмечено уменьшение потерь при прокаливании, относящихся к CSH и этtringиту, что говорит о снижении степени гидратации цемента.



*Рисунок 10 – Карты распределения элементов Si (красный), Ca (зеленый), Ti (синий) в цементном камне, модифицированном 1,0 мас. %  $TiO_2-SiO_2$*



*Рисунок 11 – Карты распределения элементов в цементной пасте, содержащей 0,05 (а), 0,5 (б), 2,0 мас.% (в)  $TiO_2-SiO_2$  ( $S_{уд.}$   $307 \text{ м}^2/\text{г}$ )*

Результаты исследований, представленные в 4 главе, опубликованы в работах [А4, А5].

**Глава 6** посвящена изучению фотокаталитической активности цементного камня и МЗБ, модифицированного нано- $TiO_2-SiO_2$ . Изучено влияние нанопористых частиц  $TiO_2-SiO_2$ , характеризующихся различной структурой, удельной поверхностью и ФКА, на способность к самоочищению цементного камня в УФ и видимой областях спектра. Содержание  $TiO_2-SiO_2$  в цементном камне изменялось от 0,5 до 2,0 мас.%, а в МЗБ от 0,23 до 0,46 мас.% (1,0-2,0% от массы цемента). Добавка вводилась в состав цементной

смеси совместно с СП. Способность к самоочищению поверхности цементного камня и бетонов, модифицированных добавкой  $TiO_2-SiO_2$ , определялась двумя методами:

1. Тест на обесцвечивание метиленового синего (МС), нанесенного на поверхность затвердевшего цементного камня. Изменение интенсивности его окраски на поверхности бетона определяли с помощью цветовой модели CIELAB. Скорость изменения интенсивности окраски МС сравнивали с коммерческим диоксидом титана (Degussa P25).

2. Определение краевого угла смачивания (КУС). В качестве модельного загрязнителя применяли олеиновую кислоту.

Способность к самоочищению цементного камня в зависимости от вида  $TiO_2-SiO_2$  при облучении УФ и ВС светом приведена на рисунке 12. Деграция МС для цементного камня, содержащего 1,0 мас.%  $TiO_2-SiO_2$ , полученных на основе кремнийсодержащих остатков выщелачивания МЖШ ( $S_{уд.}$  183 и 534  $m^2/g$ ), а также отходов производства ТСС ( $S_{уд.}$  50  $m^2/g$ ) составила 100% через 34-40 ч обработки УФ светом и 100% через 44-48 ч обработки ВС, в то время как при использовании коммерческого диоксида титана – 48 ч при УФ свете и 88 ч при ВС. Цементный камень, модифицированный 1,0 мас.% пробы, состав которой представлен рутилом и аморфным кремнеземом (АНР-3), обладает более низкой ФКА в УФ области спектра, 100% разложение МС зафиксировано через 56 часов. Однако в видимой области спектра превосходит образцы с коммерческим диоксидом титана в виде анатаза. Полная деграция МС при облучении ВС для образцов с АНР-3 достигается на 16 часов раньше.

Зависимость ФКА от количества  $TiO_2-SiO_2$  ( $S_{уд.}$  307  $m^2/g$ ) для цементного камня приведена на рисунке 13.

Из приведенных данных видно, что способность цементного камня к самоочищению с увеличением количества добавки от 0,5 до 2,0 мас.% практически не изменяется. В ходе проведенных исследований установлено, что для придания поверхности цементного камня способности к самоочищению достаточно вводить  $TiO_2-SiO_2$  в количестве 0,5 мас.% для проб с высокой  $S_{уд.}$  (более 300  $m^2/g$ ) и 1,0 мас.% с  $S_{уд.}$  44-183  $m^2/g$ .

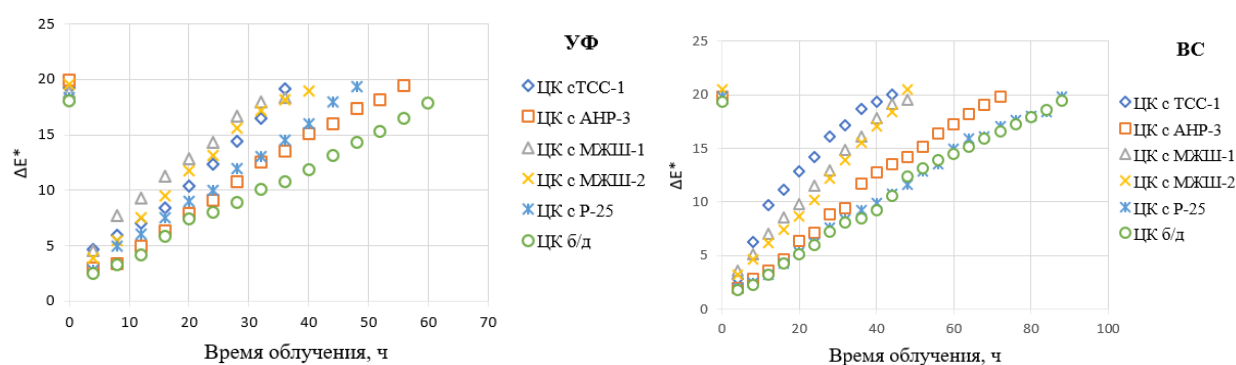


Рисунок 12 – Зависимость изменения яркости МС на поверхности цементного камня, модифицированного 1,0 мас.%  $TiO_2-SiO_2$  во времени

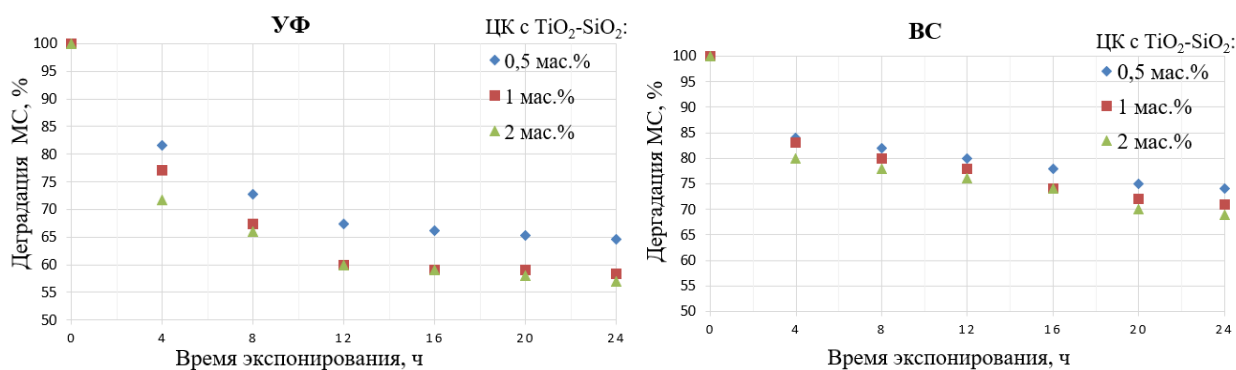


Рисунок 13 – Изменение степени разложения МС при воздействии УФ и ВС на поверхности цементных композиций, модифицированных  $TiO_2-SiO_2$  ( $S_{уд.} 307 м^2/г$ )

Определена способность к самоочищению поверхности МЗБ, содержащего добавку  $TiO_2-SiO_2$  в соответствии с требованиями ГОСТ 57255-2016. Кинетические кривые фотоиндуцированного изменения угла смачивания в процессе облучения ультрафиолетовым светом, для составов МЗБ, содержащих пробы ТСС-1 и МЖШ-4 в количестве 2,0%, приведены на рисунке 14.

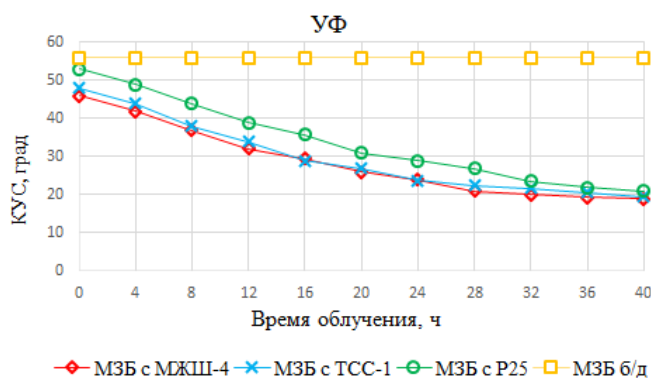


Рисунок 14 – Изменение контактного угла смачивания на поверхности МЗБ при воздействии УФ светом

На приведенном рисунке видно, что начальный угол смачивания водой на поверхности бетона, содержащего 2,0% P25, ТСС-1, МЖШ-4 и б/д, составляет  $56^\circ$ ,  $53^\circ$ ,  $48^\circ$  и  $46^\circ$ , соответственно. Это указывает на то, что поверхность бетонов является гидрофильной.

В процессе облучения УФ светом происходит уменьшение краевого угла смачивания для бетонов, содержащих фотокаталитическую добавку. Для бездобавочного состава значение начального КУС является стабильным и не изменяется в результате облучения УФ светом. Уменьшение значения КУС после облучения поверхности модифицированных бетонов УФ и ВС подтверждает самоочищающиеся свойства, демонстрируя развитие фотоиндуцированной гидрофильности покрытий. Для МЗБ, модифицированного добавкой ТСС-1, МЖШ-4 и P25, окончательный угол смачивания достигнут через 28, 32 и 40 часов облучения ультрафиолетовым светом, соответственно (по ГОСТ Р 57255-2016 это значение должно быть не более 80 ч). Значение окончательного краевого угла смачивания, которое они приняли за указанное время, составило  $24,4^\circ$ ,  $21,7^\circ$  и  $22,2^\circ$ , соответственно.

Таким образом, проведенные исследования показали, что, несмотря на различия исследуемых нанопористых частиц  $TiO_2-SiO_2$  в химическом, фазовом составе, удельной поверхности и морфологии, все они проявляют ФКА под воздействием видимого света, а модифицированная исследуемыми добавками поверхность цементного камня обладает самоочищающейся поверхностью при облучении как УФ, так и ВС. Полученные результаты подтверждают возможность практического применения нанопористых частиц  $TiO_2-SiO_2$  с целью создания фотокаталитически активных самоочищающихся строительных материалов при воздействии УФ и ВС.

**В главе 7** приведены исследования по разработке составов МЗБ с улучшенными физико-механическими свойствами и самоочищающейся поверхностью. Определено, что для получения МЗБ с улучшенными технико-эксплуатационными характеристиками и самоочищающейся поверхностью достаточно вводить в цементный раствор 1,0-2,0% (от массы цемента)  $TiO_2-SiO_2$ , при этом добавку необходимо использовать совместно с 0,8-1,1% СП при одновременном снижении водоцементного отношения. Техничко-эксплуатационные характеристики модифицированных МЗБ, определенные в соответствии с требованиями ГОСТов, приведены в таблице 2.

Установлено, что введение 1,0-2,0% фотокаталитической добавки в состав МЗБ способствует повышению прочности при сжатии в 1,5 раза, при изгибе в 1,1 раз, морозостойкости на 3 марки, снижению водопоглощения на 31-32%, истираемости по изменению массы – на 30-33%, по изменению высоты – на 30-36%. Способность к самоочищению, оцененная по времени достижения окончательного контактного угла смачивания, составляет 28-32 часов. Разработанные составы мелкозернистого бетона, модифицированного добавкой, соответствуют по прочности при сжатии марке В45-В55, при изгибе  $B_{тб}6,0$ , по истираемости G1 (потери по массе), А1,5 (потери по высоте), по морозостойкости F400 и являются фотокаталитически активными самоочищающимися.

На разработанные составы МЗБ зарегистрированы патенты [А15, А16].

Таблица 2 – Техничко-эксплуатационные характеристики МЗБ, содержащего  $TiO_2-SiO_2$

Свойства МЗБ	Количество фотокаталитической добавки, % от массы цемента			Требования ГОСТ
	0	1,0	2,0	
Потеря абразивной массы, г/см <sup>2</sup>	0,64	0,45	0,43	не более 0,7 г/см <sup>2</sup> для G1 по ГОСТ 13087-2018
Абразивная глубина износа, мм	0,23	0,16	0,15	менее 0,3 мм для А1,5 по ГОСТ 13087-2018
Морозостойкость, циклов	30	75	110	от 20-30 циклов для F <sub>1</sub> 150, от 75-110 для F <sub>1</sub> 400 по ГОСТ 10060-2012
Водопоглощение по массе, %	3,53	2,42	2,39	не нормируется, ГОСТ 12730.3-2020
Прочность при сжатии, 28 сут, МПа	48,7	70,2	72,1	не менее 65,48 МПа для В50, и не менее 72,03 МПа для В55 по ГОСТ 10180-2012, ГОСТ 18105-2018
Прочность при изгибе 28 сут, МПа	7,7	8,2	8,7	не менее 7,86 МПа для $B_{тб} 6,0$ по ГОСТ 10180-2012

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Изучены состав и свойства нанопористых частиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , являющихся отходами производства титаносиликатного сорбента, а также синтезированных с использованием кремнийсодержащих остатков выщелачивания магнезиально-железистого шлака и отходов обогащения апатито-нефелиновых руд. Определено, что в зависимости от сырья и способов получения  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , их состав и свойства изменяются в широких пределах: содержание  $\text{TiO}_2$  от 26,5 до 72,9 мас.%,  $\text{SiO}_2$  от 18,3 до 48,3 мас.%; фазовый состав представлен как синтетическими титаносиликатами, так и аморфными фазами  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , сочетаниями кристаллической фазы  $\text{TiO}_2$  в виде анатаза либо рутила и аморфным  $\text{SiO}_2$ . Полученные  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  порошки относятся к нанопористым порошкам с размерами пор в диаметре 2,68-13,30 нм, их удельная поверхность варьируется от 14,1 до 553  $\text{м}^2/\text{г}$ , также они отличаются морфологией частиц, наличием связи Si-O-Ti.

2. Определено, что все исследуемые  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  порошки проявляют фотокаталитическую активность под воздействием не только ультрафиолетового, но и видимого света, которая зависит от степени кристалличности, наличия связи Si-O-Ti, химического, фазового, гранулометрического составов. Однако, образцы с высокой удельной поверхностью (более 300  $\text{м}^2/\text{г}$ ) проявляют ФКА только после УЗД в присутствии ПАВ. Установлено, что все исследуемые  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , показали более высокую ФКА в реакции разложения органического красителя под воздействием ВС, по сравнению с коммерческим фотокатализатором (Degussa P25).

3. Обосновано и экспериментально подтверждено использование  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  в качестве добавки фотокаталитического и структурирующего действия в цементном камне. Доказана деструкция загрязняющих веществ метиленового синего и олеиновой кислоты, нанесенных на поверхность модифицированного цементного камня  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  под воздействием УФ и ВС. Определено, что для получения самоочищающихся фотокаталитически активных поверхностей, достаточно вводить в цементный раствор 0,5-2,0 мас.%  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , при такой дозировке полное разложение МС на поверхности цементного камня под воздействием УФ наступает через 34-40 часов, при ВС через 44-48 часов, время достижения окончательного контактного угла смачивания на поверхности модифицированного бетона, загрязненной олеиновой кислотой составляет 28-32 ч. Разработанный фотокаталитический бетон по способности к самоочищению превосходит бетон с P25, как в ультрафиолетовой, так и видимой области спектра.

4. Выявлен характер влияния нанопористых частиц  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  на физико-химические и физико-механические свойства цементного теста. Все исследуемые  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  порошки ускоряют гидратацию и повышают прочность цементного камня. Эффективность применения  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  зависит от их состава, свойств, количества и способа введения в состав цементного камня. Определено, что оптимальное содержание  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  в составе цементной композиции с удельной поверхностью до 300  $\text{м}^2/\text{г}$  должно составлять 0,5-2,0 мас.%, а с удельной поверхностью выше 300  $\text{м}^2/\text{г}$  – не более 0,5 мас.%. Для равномерного распределения в объеме цементной матрицы нанопористые частицы  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  с удельной поверхностью более 300  $\text{м}^2/\text{г}$  необходимо подвергать ультразвуковому диспергированию в присутствии поверхностно активных веществ

или вводить совместно с суперпластификатором при одновременном снижении водоцементного отношения.

5. Установлено, что исследуемые нанопористые частицы  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  играют роль модификатора, ускоряющего процессы фазо- и структурообразования цементного камня. Определено, что присутствие добавки в составе цементной матрицы способствует дополнительному образованию гидросиликатов кальция, преимущественно, низкоосновных, уменьшению количества портландита, что приводит к снижению дефектности структуры и повышению плотности цементного камня, тем самым обеспечивая более высокие показатели прочности.

6. Разработаны составы фотокаталитически активных самоочищающихся мелкозернистых бетонов с улучшенными технико-эксплуатационными свойствами на основе  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  добавок. Полученные бетоны испытаны на соответствие требованиям ГОСТ с использованием аттестованного оборудования и соответствуют по прочности при сжатии классам В45-В50, при изгибе классу  $B_{\text{тб}}6,0$ , маркам по истираемости по изменению массы G1 и по изменению высоты A1,5, по морозостойкости F2400; время достижения окончательного контактного угла смачивания – 28-32 часа. По результатам комплексных испытаний определено, что мелкозернистые бетоны, модифицированные 1,0-2,0 мас.%  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , характеризуются как фотокаталитически активные, высокопрочные, износостойкие строительные материалы, с высокой морозоустойчивостью. Установлено что, прочность модифицированного бетона при сжатии повысилась в 1,5-2,3 раза, при изгибе в 1,6-2 раза, морозостойкость увеличилась на 3 марки, водопоглощение уменьшилось на 31-32%, истираемость по изменению массы – на 30-33%, истираемость по изменению высоты – на 30-36%.

7. Исследуемые  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  порошки, являющиеся отходами производства (ТСС) или полученные с использованием техногенного сырья Кольского полуострова (АНР, МЖШ), могут применяться в качестве добавок для получения композиционных строительных материалов с самоочищающейся поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами.

### Список публикаций

#### ***В изданиях в базах данных Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК:***

A1. Тюкавкина В.В., Герасимова Л.Г., **Цырятьева А.В.** Синтетические титаносиликатные добавки для специальных цементных композитов // Перспективные материалы. – 2019. – №4. – С.40-48. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-4-40-48

A2. Tyukavkina V.V., Gerasimova L.G., **Tsyryateva A.V.** Synthetic Titanosilicate Additives for Special Cement Composites // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – Т.10, № 5. – С.1153-1158.

A3. Тюкавкина В.В., Герасимова Л.Г., **Цырятьева А.В.** Эффективность использования титаносиликатных порошков в цементных композитах // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2019. – №2 (55). – С.2-14. УДК 666.9.035

A4. Tyukavkina V.V., Shchelokova E.A., **Tsyryateva A.V.**, Kasikov A.G.  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  nanocomposites from technological wastes for self-cleaning cement composition // Journal of Building Engineering. – 2021. – 44. – P.102648.

A5. Shchelokova E.A., Tyukavkina V.V., Tsyryatyeva A.V., Kasikov A.G. Synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their effect on the strength of self-cleaning cement composites // Construction and Building Materials. – 2021. – V. 283. – P.122769.

A.6. Тюкавкина В.В., Цырятьева А.В. Фотокаталитически активный мелкозернистый бетон на основе титаносиликатных отходов // Строительные материалы. – 2024. – № 7. – С.48-53. DOI: 10.31659/0585-430X-2024-826-7-48-53.

***В других рецензируемых изданиях:***

A7. Тюкавкина В.В., **Цырятьева А.В.** Аспекты использования нанодисперсных титаносиликатных добавок в составе цементной композиции // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Естественные и гуманитарные науки. – 2022. – Т.1, № 2. – С.75–82. УДК 666.9.035 doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.009

A8. **Цырятьева А.В.**, Тюкавкина В.В. Модифицирование цементного камня титаносиликатными добавками // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" // Сборник материалов Т. 2. – М.: ООО «Буки Веди». – 2018. – С.713-716.

A9. Тюкавкина В.В., **Цырятьева А.В.** Структура цементного камня, модифицированного нанодисперсной титаносодержащей добавкой // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2019. – Т. 16. С. 597–601. DOI:10.31241/FNS.2019.16.122

A10. **Цырятьева А.В.** Влияние титаносиликатных добавок на прочность самоочищающегося цементного камня // Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. – 2020. – Т. 11. – № 4.– С.209-214. DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.045 УДК 546

A11. **Цырятьева А.В.**, Тюкавкина В.В. Оценка фотокаталитической активности титаносиликатных порошков синтетического происхождения // Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. – 2021. – Т. 11. – № 2. DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.055

A12. **Цырятьева А.В.**, Тюкавкина В.В. Влияние титаносиликатных порошков на прочностные свойства бетонных смесей и их способность к самоочищению // Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. – 2022. – Т. 13. – № 4. – С. 265-270. УДК 661.1 DOI: 10.37614/2949-1215.2022.13.1.046

A13. Тюкавкина В.В., **Цырятьева А.В.** Аспекты использования нанодисперсных титаносиликатных добавок в составе цементной композиции // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Естественные и гуманитарные науки. –2022. –Т. 1. – № 2. – С.75–82. Doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.009

A14. Тюкавкина В.В., **Цырятьева А.В.** Мелкозернистые фотокаталитические бетоны на основе титаносиликатных отходов // Труды Кольского научного центра РАН, Серия: Технические науки. – 2023. – Т. 14. –№ 4. – С.207-212. DOI:10.37614/2949-1215.2023.14.4.035

***Патенты:***

A15. Пат. 2 742 785 Российская Федерация, МПК С 04 В 28/04, С 04 В 22/06, С 04 В 40/00 (2006.01). Способ получения цементной композиции / Тюкавкина В.В., Щелокова Е.А., **Цырятьева А.В.**, Касиков А.Г.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. Сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2021126146; заявл. 03.08.2020; опубл. 10.02.2021, Бюл. № 4.

А16. Пат. 2 769 178 Российская Федерация, МПК С 04 В 28/04, С 04 В 14/06, С 04 В 24/22, С 04 В 24/24, С 04 В 111/20 (2006.01) Бетонная смесь / Тюкавкина В.В., **Цырятьева А.В.**, Герасимова Л.Г.– № 2021130667; заявл. 20.10. 2021; опубл. 29.03.2022, Бюл. № 10.

А17. Пат. 2 775 251 Российская Федерация, МПК С 04 В 28/04, С 04 В 22/06, С 04 В 14/06 (2006.01). Бетонная смесь / Тюкавкина В.В., Герасимова Л.Г., **Цырятьева А.В.**, Щукина Е.С.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. Сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2021136468; заявл. 09.12.2021; опубл. 28.06.2022, Бюл. № 19.