

Научная статья
УДК 666.9.035
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.015

ОПРЕДЕЛЕНИЕ САМООЧИЩАЮЩЕЙСЯ СПОСОБНОСТИ БЕТОНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Анна Васильевна Цырятьева¹, Вера Владимировна Тюкавкина²

^{1,2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*a.tsyriateva@ksc.ru*

²*v.tiukavkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1593-8782>*

Аннотация

Проведено определение самоочищающейся способности поверхности мелкозернистого бетона, содержащего наноразмерные частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, двумя методами: по измерению краевого угла смачивания и по изменению интенсивности окраски органического красителя. Установлено, что использование в составе мелкозернистого бетона отходов производства титаносиликатного сорбента способствует улучшению его технико-эксплуатационных характеристик и обеспечивает поверхность бетона способность к самоочищению. С увеличением содержания добавки от 1 до 2 % от массы цемента фотокаталитическая активность бетона возрастает.

Ключевые слова:

наночастицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, фотокаталитическая активность, краевой угол смачивания, супергидрофильность

Для цитирования:

Цырятьева А. В., Тюкавкина В. В. Определение самоочищающейся способности бетона, модифицированного наночастицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 84–89. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.015.

Original article

DETERMINATION OF THE SELF-CLEANING ABILITY OF MODIFIED $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ NANOCOMPOSITES CONCRETE

Anna V. Tsyryatieva¹, Vera V. Tyukavkina²

^{1,2}*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*a.tsyriateva@ksc.ru*

²*v.tiukavkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1593-8782>*

Abstract

The effect of titanosilicate additive on the strength and self-cleaning properties of concrete mixes was studied. It was revealed that the titanosilicate additive helps to increase the strength of fine-grained concrete. The maximum increase in strength is observed when the content of the additive in the amount of 1 wt. %. There is a complete degradation of the organic dye on the surface of the concrete under the influence of both UV and visible light. The use of titanosilicate additive in the composition of the concrete mix will make it possible to obtain fine-grained concrete with increased strength and a self-cleaning surface.

Keywords:

titanosilicate powder, photocatalytic activity, contact angle, strength

For citation:

Tsyryatieva A. V., Tyukavkina V. V. Determination of the self-cleaning ability of modified $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanocomposites concrete // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 84–89. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.015.

Введение

Уровень загрязнения в крупных городах постоянно увеличивается, это приводит к загрязнению поверхности фасадов зданий и разрушению поверхности защитно-декоративных материалов. Одним из путей решения проблемы является использование фотокаталитических добавок в составе бетона или покрытия [1]. Однако эффективность применяемых фотокатализаторов на основе TiO_2 ограничена

ультрафиолетовой (УФ) областью света. Нами было показано, что использование нанодисперсных частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ приводит к активации фотокаталитических процессов по поверхности цементного композита под воздействием как УФ, так и видимого света (ВС) [2]. Известно, что частицы TiO_2 могут проявлять фотокаталитические свойства, в частности, свойства фотоиндуцированной супергидрофильности, имеющей важное значение для строительных конструкций.

Супергидрофильные свойства позволяют поверхности материала притягивать воду, которая при попадании на поверхность превращается в водяную пленку. Вода в виде тонкой пленки растекается по поверхности и смывает грязь, что вызывает снижение проникновения агрессивных веществ в структуру бетонной конструкции и увеличивает срок службы конструкции.

Задача данной работы состоит в определении фотокаталитической активности мелкозернистого бетона (МЗБ), модифицированного наночастицами, различными методами.

Работа является продолжением ранее проведенных исследований, в которых было показана возможность создания цементных композитов на основе титаносиликатных порошков, обладающих улучшенными прочностными характеристиками и самоочищающейся поверхностью под воздействием УФ и ВС [2]. Также была показана эффективность их использования в составе МЗБ, установлено оптимальное количество добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, определены оптимальные условия введения их в состав бетонного раствора [3].

Материалы и методы

В данной работе в качестве фотокатализатора были использованы нанокompозиты $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (ТСС), являющиеся отходом технологической схемы получения щелочного титаносиликатного сорбента, полученные по методике [4]. В работе применяли $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с удельной поверхностью $44 \text{ м}^2/\text{г}$, содержащий 39 мас. % TiO_2 , 29 мас. % SiO_2 и 13 мас. % Na_2O . Фазовый состав представлен слабо раскристаллизованным иванюкитом, а также зоритом и натиститом.

Влияние нанокompозитов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на свойства мелкозернистого бетона изучали на образцах-балочках размером $40 \times 40 \times 16 \text{ см}$, которые твердели при температуре $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 90–95 %. В качестве вяжущего использовался портландцемент «ООО «Петербургцемент»», заполнитель — полифракционный песок с модулем крупности 2, 3, соотношение цемента к песку — 1:3. Содержание добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в бетонной смеси составляло 1–2 % от массы цемента. Для равномерного распределения добавку $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ вводили в состав смеси совместно с СП на основе поликарбонилатного эфира Glenium® 51. Состав без добавки использовался в качестве контрольного образца для сравнения.

Определение фотокаталитической активности бетонов на основе титаносиликатного порошка проводили двумя методами.

Первый метод заключался в нанесении органического красителя метиленового синего (МС) (0,5 мас. % спиртовой раствор) на поверхность бетона, затем образцы подвергались облучению в видимой области спектра (дневной свет) и при освещении ультрафиолетом (УФ-лампа с интенсивностью излучения $85 \text{ м}^3/\text{ч}$ и длиной волны 254 нм). Изменение интенсивности окраски МС фиксировали через каждые 8 часов в течение 88 часов при помощи портативного спектрофотометра (Capsure RM200, X-Rite). При помощи программного обеспечения Adobe Photoshop CS2 определялись составляющие трехмерного вектора, описывающего интенсивность окраски E (величины L^* , a^* , b^*), представляющие красно-зеленую, желто-голубую и белую части образца. Разница в цвете (ΔE) оценивалось по уравнению

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}.$$

Второй метод оценки способности к самоочищению поверхности модифицированного бетона проводился согласно ГОСТ Р 57255-2016. Эффективность оценки заключалась в измерении начального краевого угла смачивания поверхности МЗБ, обработанного олеиновой кислотой, выполняющей роль модельного загрязнителя, до облучения, через 1 и 4 часа обработки светом. Расстояние от лампы

до образцов МЗБ составляло 25 см. Измерение краевого угла смачивания проводилось при воздействии ультрафиолета и видимого света. Изображение капли проецировалось на цифровой фотоаппарат, затем измерялся КУС с использованием программного обеспечения ImageJ.

Результаты и обсуждение

Результаты изменения интенсивности окраски органического красителя, нанесенного на поверхность бетона под воздействием ультрафиолета и видимого света представлены на рис. 1. Из представленных данных видно, что МЗБ, модифицированный частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, обладает способностью к самоочищению под воздействием УФ и ВС, по сравнению с контрольным образцом. С увеличением содержания добавки от 1 до 2 % от массы цемента растет скорость разложения органического красителя. Полное обесцвечивание капли МС на поверхности МЗБ с 1, 2 % добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и контрольного состава под воздействием ультрафиолета наступило через 42, 36 и 62 часа, а под воздействием видимого света через 56, 48 и 88 часов соответственно. Проявление самоочищающейся способности под воздействием УФ и ВС обусловлено микропористым строением кристаллической структуры наноразмерных частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, являющихся отходами получения титаносиликатного сорбента.

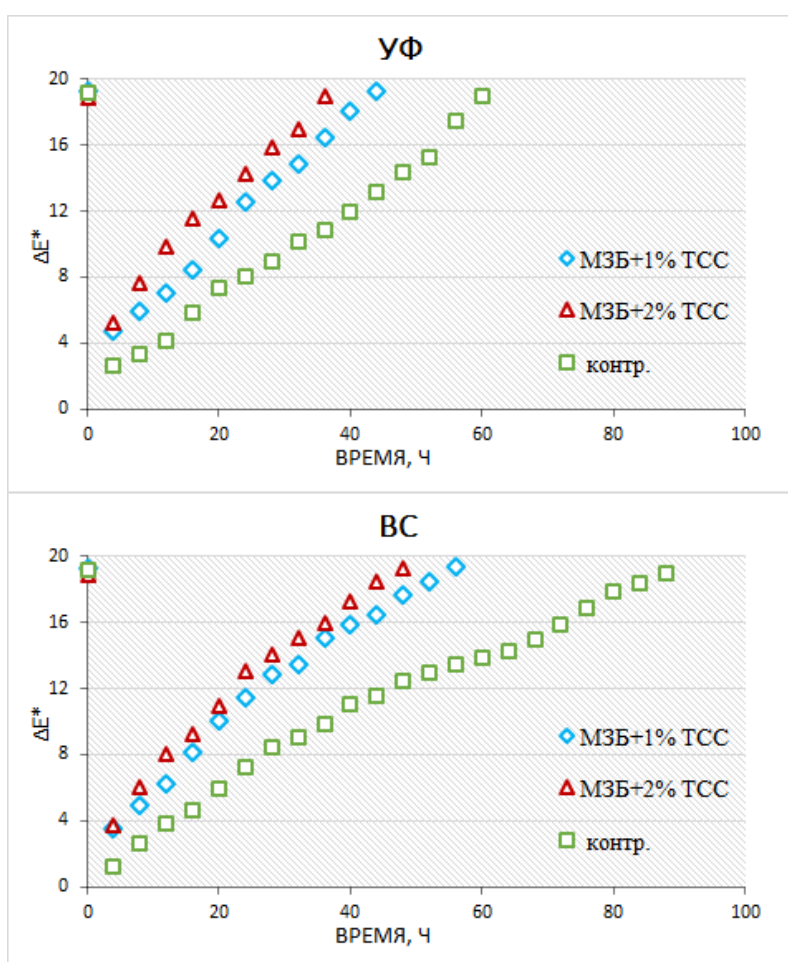


Рис. 1. Изменение степени разложения МС на поверхности бетона после воздействия УФ и ВС

Результаты измерения способности к самоочищению поверхности модифицированного МЗБ методом измерения КУС представлены на рис. 2, на котором видно, что начальный угол смачивания водой составляет 43–45°, следовательно, поверхность контрольного состава и модифицированного

МЗБ является гидрофильной (от 30–90°). Для бетонов, содержащих наноразмерные частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, отмечено уменьшение значения КУС под воздействием света в результате фотокаталитического разложения олеиновой кислоты.

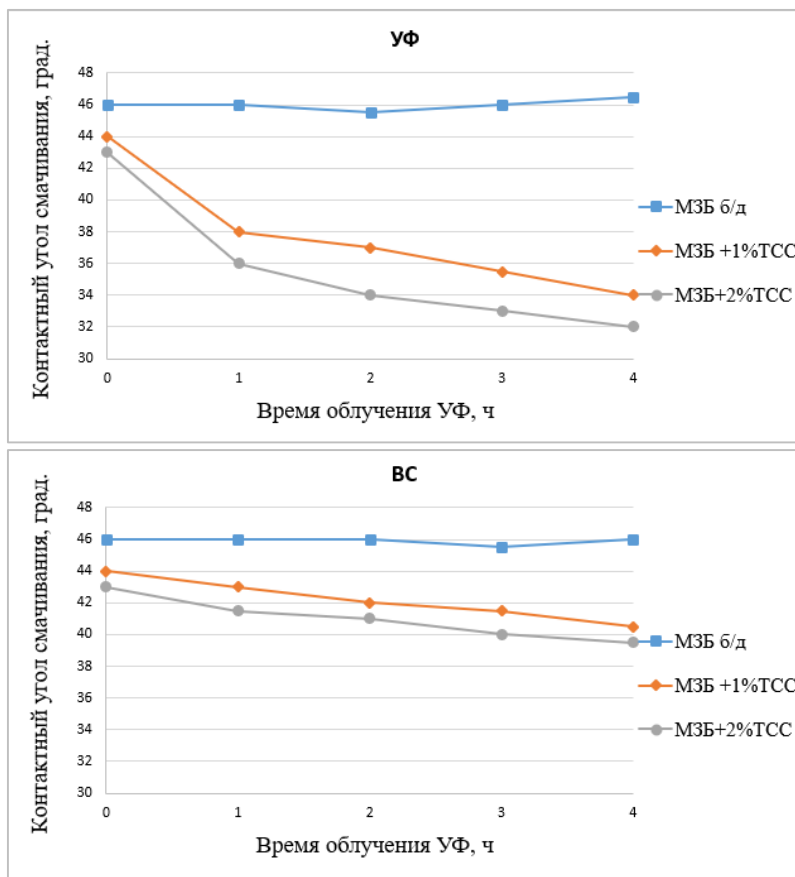


Рис. 2. Начальный контактный угол смачивания в зависимости от времени воздействия УФ и ВС для МЗБ содержащего 1 и 2 % нанокompозита $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и для бездобавочного состава

Значения начального КУС составило 46° для контрольного состава, в то время как для МЗБ с нанокompозитами в составе КУС — 44° с 1 % нанокompозитов и 43° при содержании 2 % по массе цемента. Для бездобавочного состава значение начального КУС является стабильным и не изменяется в результате облучения УФ и ВС. Значение КУС для МЗБ с 1 % $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ уменьшилось за 4 часа воздействия ультрафиолетом до 35°, при облучении ВС — до 42°. Для МЗБ, содержащего 2 % добавки ТСС, начальный КУС под УФ светом уменьшился до 32°, под ВС — до 41°. Снижение значения начального КУС после облучения поверхности модифицированных бетонов УФ и ВС подтверждает фотокаталитические свойства, демонстрируя развитие фотоиндуцированной гидрофильности покрытий.

Таким образом, полученные двумя методами данные по определению самоочищающейся способности модифицированного МЗБ согласуются между собой. Выявленная закономерность увеличения фотокаталитической активности с ростом количества частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе МЗБ прослеживается как при определении КУС, так и при измерении интенсивности окраски органического красителя.

Известно, что смачивающиеся свойства зависят от морфологии, плотности, шероховатости, пористости поверхности МЗБ. В рамках данной работы было определено влияние наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на прочность при сжатии и водопоглощение МЗБ. Обнаружено, что мелкозернистый бетон,

модифицированный наночастицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, обладает более высокими показателями прочности и меньшим водопоглощением, по сравнению с контрольным составом. Прочность при сжатии бетона с добавкой 1 и 2 % (от массы цемента) увеличилась на 50 и 57 %, а водопоглощение уменьшилось на 31 и 32 %, что косвенно доказывает снижение пористости бетона. Более плотная и однородная структура поверхности модифицированного бетона затрудняет попадание загрязнителя в поры, тем самым улучшая его фотокаталитическую активность. Показано [5], что большая эффективность удаления органического загрязнителя принадлежит поверхностям с более низкой пористостью, так как попадание загрязнителя в поры затрудняет проникновение источника света, необходимого для проведения реакции фотокатализа.

Таким образом, установлено, что использование в составе бетона отходов производства титаносиликатного сорбента способствует улучшению его технико-эксплуатационных характеристик и обеспечивает поверхности бетона способность к самоочищению. С увеличением содержания добавки от 1 до 2 % от массы цемента фотокаталитическая активность бетона возрастает, что подтверждается данными, полученными различными методами. Применение МЗБ, обладающих способностью к самоочищению, будет способствовать увеличению долговечности срока службы бетонных изделий, а также утилизации образовавшихся в ходе производства титаносиликатного сорбента отходов.

Список источников

1. Mills A., Elouali S. The nitric oxide ISO photocatalytic reactor system: measurement of NO_x removal activity and capacity // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2015. Vol. 305. P. 29–36.
2. 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.
3. Тюкавкина В. В., Цырятьева А. В. Влияние титаносиликатных порошков на прочностные свойства бетонных смесей и их способность к самоочищению // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 4. 2022. Т. 13, № 1. С. 265–270. doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.046.
4. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Nikolaev A. I. Synthesis of the new nano-porous titanosilicates using ammonium oxysulphotitanite // Glass Physics and Chemistry. 2013. Vol. 39, No. 5. P. 846–855.
5. Photocatalytic Selective Oxidation of 4-Methoxybenzyl Alcohol to Aldehyde in Aqueous Suspension of Home-Prepared Titanium Dioxide Catalyst / G. Palmisano [et al.] // Adv. Synth. Catal. 2007. Vol. 349. P. 964–970.

References

1. Mills A., Elouali S. The nitric oxide ISO photocatalytic reactor system: measurement of NO_x removal activity and capacity. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2015, Vol. 305, pp. 29–36.
2. Tyukavkina V. V., Gerasimova L. G. Cyryat'eva A. V. Sinteticheskie titanosilikatnye dobavki dlya special'nyh cementnyh kompozitov [Synthetic titanosilicate additives for special cement composites]. *Perspektivnye materialy* [Promising materials], 2019, Vol. 4, pp. 40–48. doi:10.30791/1028-978X-2019-4-40-48. (In Russ.).
3. Tyukavkina V. V., Tsyratyeva A. V. Vliyanie titanosilikatnyh poroshkov na prochnostnye svoystva betonnyh smesey i ih sposobnost' k samoochishcheniyu [Influence of titanosilicate powders on the strength properties of concrete mixtures and their ability to self-cleaning]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Himiya i materialovedenie. Vyp. 4* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Chemistry and Materials science. Issue 4], 2022, Vol. 13. No. 1, pp. 265–270. doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.046. (In Russ.).
4. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Nikolaev A. I. Synthesis of the new nano-porous titanosilicates using ammonium oxysulphotitanite. Glass Physics and Chemistry, 2013, Vol. 39, No. 5, pp. 846–855.

5. Palmisano G., Yurdakal S., Augugliaro V., Loddo V., Palmisano L. Photocatalytic Selective Oxidation of 4-Methoxybenzyl Alcohol to Aldehyde in Aqueous Suspension of Home-Prepared Titanium Dioxide Catalyst. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2007, Vol. 349, pp. 964–970.

Сведения об авторах

А. В. Цырятьева — инженер 1-й категории;

В. В. Тюкавкина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about authors

A. V. Tsyryatyeva — First Category Engineer;

V. V. Tyukavkina — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.

The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.