

Научная статья
УДК 691.31
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.035

МЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ ОТХОДОВ

Вера Владимировна Тюкавкина¹, Анна Васильевна Цырятьева²

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

¹*v.tiukavkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1593-8782>*

²*a.tsyryateva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0654-8686>*

Аннотация

Представлены результаты исследования по получению мелкозернистых бетонов с улучшенными технико-эксплуатационными свойствами и самоочищающейся поверхностью. В качестве модифицирующей добавки в бетон рассматривались нанодисперсные титаносиликатные порошки, являющиеся отходом производства титаносиликатного сорбента. Определено, что применение титаносиликатной добавки способствует повышению прочности и морозостойкости, снижению водопоглощения и истираемости мелкозернистого бетона и придает его поверхности способность к самоочищению как в ультрафиолетовой, так и в видимой областях спектра.

Ключевые слова:

мелкозернистые бетоны, титаносиликатные добавки, портландцемент, прочность, способность к самоочищению, морозостойкость, истираемость, водопоглощение

Благодарности:

авторы выражают благодарность доктору технических наук Л. Г. Герасимовой за предоставление образцов TiO₂-SiO₂.

Для цитирования:

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

Original article

FINE-GRAINED PHOTOCATALYTIC CONCRETES BASED ON TITANOSILICATE WASTE

Vera V. Tyukavkina¹, Anna V. Tsyryatyeva²

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

²*a.tsyryateva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0654-8686>*

Abstract

The results of a study on obtaining fine-grained concretes with improved technical and operational properties and a self-cleaning surface are presented. As a modifying additive in concrete, nanodispersed titanosilicate powders, which are a waste product of the production of titanosilicate sorbent, were considered. It has been determined that the use of a titanosilicate additive contributes to an increase in strength and frost resistance, a decrease in water absorption and abrasion of fine-grained concrete and gives its surface the ability to self-clean in both the ultraviolet and visible regions of the spectrum.

Keywords:

fine-grained concrete, titanium silicate additives, Portland cement, strength, self-cleaning ability, frost resistance, abrasion, water absorption

Acknowledgments:

the authors are grateful to Dr. Sci. L. G. Gerasimova for providing TiO₂-SiO₂ samples.

For citation:

Tyukavkina V. V., Tsyryatyeva A. V. Fine-grained photocatalytic concretes based on titanosilicate waste // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 207–212. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.035

В современном строительстве мелкозернистый бетон (МЗБ) является наиболее востребованным строительным материалом. Введение в его состав добавок различного функционального назначения

позволяет получать строительные материалы с высокой прочностью и долговечностью широкого спектра назначения: декоративные, отделочные, стеновые и др. Сохранить долговечность и эстетический вид зданий, а также уменьшить концентрацию вредных веществ в воздухе можно с помощью использования в строительных материалах фотокатализаторов — соединений, активизирующих процессы окисления органических и неорганических загрязнителей, присутствующих как в водной, так и воздушной средах. Разработка и применение строительных материалов, обладающих фотокаталитическими свойствами, может обеспечить снижение концентрации загрязняющих веществ в воздухе, окисление и уничтожение органических загрязнителей и удаление неорганических веществ с их поверхности, что позволит снизить загрязняющее воздействие на окружающую среду.

В последние годы интенсивно развиваются исследования в области применения смешанных диоксидов титана и кремния в фотокаталитических процессах. Наноструктуры кремнезем-диоксид титана проявляют более высокую фотокаталитическую активность. В ранние проведенных нами исследованиях в качестве добавок в цемент рассматривались наноккомпозиты $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученные с использованием техногенного сырья либо являющиеся отходами производства [1–3]. Было установлено, что они способствуют повышению прочности цемента на сжатие и приобретению самоочищающихся свойств. Разработка фотокаталитических мелкозернистых бетонов с самоочищающейся поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами с использованием недорогих нанодисперсных титаносиликатных добавок, полученных с использованием доступного сырья, является весьма актуальной задачей.

В представленной работе приведены результаты исследования влияния $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ добавки, являющейся отходом производства титаносиликатного сорбента, на технико-эксплуатационные и самоочищающиеся свойства МЗБ. Титаносиликатная добавка представляла собой порошок белого цвета с удельной поверхностью $50 \text{ м}^2/\text{г}$ и структурой, подобной слабо раскристаллизованному иванюкиту, содержание TiO_2 составляло 39,5 мас. %, SiO_2 — 21,1 мас. %. Более подробно свойства титаносиликатного отхода приведены в работе [1].

В качестве вяжущего использовали портландцемент типа СЕМ I 52,5Н ООО «Хайдельберг Цемент Рус» город Стерлитамак, соответствующий требованиям ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия» и ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия». Заполнителем служил кварцевый песок с модулем крупности 2,3, содержание SiO_2 — 98,3 мас. % по ГОСТ «Песок для строительных работ. Технические условия». Для предотвращения агрегации частиц и равномерного распределения в объеме цементной матрицы применяли поверхностно-активные вещества (ПАВ) в виде гексаметафосфата натрия. При определении способности к самоочищению в качестве образца сравнения был взят фотокатализатор диоксид титана P25 фирмы Degussa.

Для изучения влияния титаносиликатной добавки на основные свойства мелкозернистого бетона готовили цементный раствор, состоящий из 1 части цемента и 3 частей песка, в котором часть цемента заменяли титаносиликатной добавкой. Для предотвращения агрегации частиц и равномерного распределения в объеме цементной матрицы титаносиликатную добавку подвергали ультразвуковому диспергированию в присутствии ПАВ в течение 10 мин.

Приготовление бетонной смеси осуществляли путем смешения расчетного количества портландцемента, кварцевого песка, титаносиликатной и пластифицирующей добавок в лабораторном автоматическом растворосмесителе E093 (BeraTest AG, Швейцария). Первоначально для предотвращения агломерации и максимального разделения наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в объеме цементной матрицы титаносиликатный порошок предварительно подвергали ультразвуковому диспергированию (УЗД) в водной среде либо в присутствии ПАВ течение 10 мин при помощи ультразвукового диспергатора УЗД 2-0,1/22, генерирующего ультразвуковое поле с частотой 22 кГц и мощностью 0,2 Квт. Содержание титаносиликатной добавки в бетонной смеси изменялось от 0,11 до 0,69 мас. % (0,5–3 % от массы цемента), концентрация ПАВ в цементном растворе составляла 0,01–0,02 мас. % (0,02–0,12 % от массы цемента).

Для определения основных свойств МЗБ (прочность при сжатии и изгибе, водопоглощение, морозостойкость) готовили образцы размерами $40 \times 40 \times 160 \text{ мм}$. Для определения истираемости формовали образцы-кубы с ребром 70 мм. После формования образцы в течение $24 \pm 2 \text{ ч}$ твердели в формах при температуре $20 \pm 2 \text{ °C}$ и относительной влажности воздуха 90–95 %, далее образцы

твердели в воде. Прочность при сжатии и изгибе определяли 3, 28 суток твердения. Морозостойкость, истираемость, водопоглощение самоочищающиеся свойства МЗБ определяли в возрасте марочной прочности (28 сут). Истираемость МЗБ определяли по ГОСТ 13087-2018 «Бетоны. Методы определения истираемости», водопоглощение по ГОСТ 12730.3-2020 «Бетоны. Методы определения водопоглощения», морозостойкость по ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости». Полученные результаты сравнивали с составом МЗБ без добавки (контрольный состав). Самоочищающиеся свойства МЗБ оценивали по изменению окраски метиленового синего (МС), нанесенного на поверхность бетонных образцов по методике, приведенной в работе [4].

Состав и прочностные свойства мелкозернистого бетона, модифицированного титаносиликатной добавкой, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Прочностные показатели бетона, модифицированного $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ добавкой

№ состава	Содержание добавки, % от массы цемента		В/Ц	Прочность при изгибе через ... сут, МПа		Прочность при сжатии через ... сут, МПа, прирост прочности (+)	
	ТС	ПАВ		3	28	3	28
Контр.	–	–	0,45	5,3	7,0	31,2	44,7
1	0,5	0,02	0,45	5,2 (–2)	6,9 (–1)	31,1 (–0,4)	49,5 (+11)
2	1	0,02	0,45	5,9 (+11)	8,3 (+19)	37,7 (+21)	67,4 (+51)
3	1	0,12	0,45	5,6 (+6)	7,2 (+3)	38,7 (+24)	55,9 (+25)
4	1,5	0,12	0,45	5,7 (+8)	7,4 (+6)	40,2 (+29)	64,4 (+44)
5	2,0	0,12	0,45	6,5 (+23)	7,0	38,4 (+23)	54,6 (+22)
6	2,0	0,02	0,45	5,3	7,3 (+4)	34,0 (+9)	60,7 (+36)
7	3,0	0,12	0,45	6,4 (+21)	7,1 (+1)	37,1 (+19)	53,0 (+19)
8	3,0	–	0,45	5,3	7,1 (+1)	32,3 (+3)	50,7 (+13)

Выполненные эксперименты показали, что введение в состав МЗБ титаносиликатной добавки в количестве 1–3 мас. % и ПАВ 0,02–0,12 % от массы цемента приводит к повышению прочности при сжатии после 3-х сут твердения образцов в воде на 9–29 %, при изгибе — 1–23 % (табл. 1). Прочность при сжатии образцов, твердевших в течение 28 сут, увеличилась на 19–51 %, прирост прочности при изгибе составил 1–19 %. Введение в состав бетона $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ добавки в количестве 0,5 мас. % не оказывает влияния на прочность при изгибе, прочность при сжатии в 28 сут повышается на 11 %. Как видно из приведенных данных, оптимальное содержание титаносиликатной добавки в бетоне составляет 1–2 % от массы цемента, при таких условиях марочная прочность при сжатии составляет 55–67 МПа.

Одним из эффективных способов получения бетонов с повышенными конструкционными и технико-эксплуатационными характеристиками является модификация структуры путем введения нанодисперсных добавок. Использование нанодисперсных добавок изменяет структуру пор и уменьшает количество проницаемых отверстий в бетоне, тем самым улучшая его свойства [5–7]. Водопоглощение, прочность, морозостойкость, пористость, распределение пор по размерам, истираемость являются важными показателями долговечности. Результаты определения технологических и эксплуатационных характеристик МЗБ, модифицированного титаносиликатной добавкой, в сравнении с контрольным составом, приведены в табл. 2. Для исследования был выбран состав, содержащий 1 мас. % $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и характеризующийся максимальной марочной прочностью (состав 2, табл. 1).

Таблица 2

Технико-эксплуатационные свойства МЗБ, модифицированного титаносиликатной добавкой

Наименование показателей	Значение		Требования ГОСТ
	контр.	с $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	
Водопоглощение по массе, %	3,53	2,42	ГОСТ 12730.3-2020, не нормируется
Средняя плотность, кг/см ³	2,29	2,33	ГОСТ 12730.1-2020, не нормируется
Потеря абразивной массы, г/см ²	0,64	0,45	ГОСТ 13087-2018, не более 0,7 г/см ² для G1
Абразивная глубина износа, мм	0,23	0,16	ГОСТ 13087-2018, менее 0,3 мм для A1,5
Морозостойкость, циклов	45	110	ГОСТ 10060-2012, от 30–45 циклов для F150, 110–150 — для F500

Из приведенных данных видно, что водопоглощение (открытая пористость) МЗБ, модифицированного титаносиликатной добавкой, меньше контрольного состава на 36 % (табл. 2). Снижение водопоглощения, скорее всего, обусловлено тем, что наночастицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ уменьшают количество капиллярных пор в бетоне [6–7]. Улучшение структурных характеристик МЗБ с добавкой подтверждает также более высокое значение показателя средней плотности. Для бетона с добавкой средняя плотность составляет $2,33 \text{ кг/м}^3$ (среднее значение из 6 образцов) в то время, как контрольного состава — $2,29 \text{ кг/м}^3$.

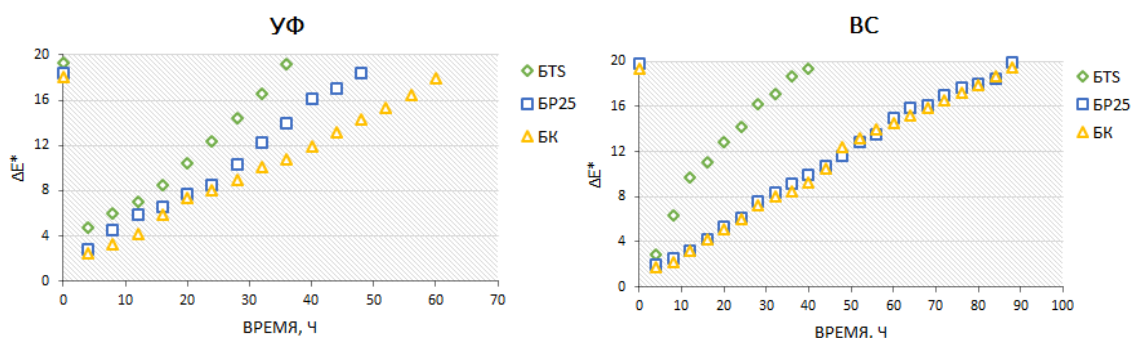
Введение титаносиликатной добавки позволило снизить потери массы на истирание на 31 % и глубину износа на 30 % на единицу площади бетона при испытании образцов на круге истирания. Согласно требованиям ГОСТ 13087-2018 исследуемый бетон по изменению массы соответствует марке G1, по изменению высоты — марке A1,5. Данные марки по истираемости характеризуют бетон, модифицированный титаносиликатной добавкой, как износостойкий материал.

Морозостойкость бетона — один из главных показателей, характеризующих долговечность железобетонных конструкций. Климатические особенности нашей страны таковы, что отдельные виды конструкций постоянно подвергаются прямому воздействию погоды, при этом создаются все необходимые условия для разрушения бетонного камня: проникновение воды с атмосферными осадками и замораживание бетона при воздействии отрицательных температур. Улучшение морозостойкости цементных композитов за счет наличия в их составе nano-SiO_2 и nano-TiO_2 доказано авторами работ [8–10].

Морозостойкость бетонных образцов определяли ускоренным вторым методом в соответствии с ГОСТ 10060-2012. Выполненные экспериментальные исследования показали, что бетонные образцы, содержащие 1 % титаносиликатной добавки от массы цемента, выдержали 110 циклов попеременного замораживания и оттаивания без потери прочности, в то время как контрольный образец выдержал 45 циклов (табл. 2). В соответствии с ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости» образцы с 1 % $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ по морозостойкости соответствуют марке F500, контрольный состав соответствует марке F150. Использование титаносиликатных отходов сорбента позволило улучшить морозостойкость на 4 марки. Марка F500 относится к высокому классу морозостойчивости. Бетоны с морозостойкостью F300-500 рекомендуется использовать для северных районов с большой глубиной промерзания почвы.

Оценку способности к самоочищению бетона, содержащего титаносиликатный порошок, полученный при производстве титаносиликатного сорбента, проводили в сравнении с коммерческим диоксидом титана Degussa P25 (88 % анатаза и 12 % рутила) и контрольным составом, не содержащим добавку.

Как видно из приведенных на рисунке данных, бетон, содержащий 1 мас. % титаносиликатной добавки (БТС), проявляет более высокую способность к самоочищению как в УФ, так и в видимой областях спектра, по сравнению с образцами с коммерческим диоксидом титана P25 (БР25). Поверхность образцов МЗБ, содержащего титаносиликатный порошок, при воздействии УФ полностью обесцвечивалась через 36 ч, бетона с P25 — через 48 ч, без добавки (БК) — через 60 ч. При воздействии видимого света МС полностью разложился на поверхности бетона с TS добавкой через 44 ч, БР25 и БК — через 88 ч. Способность к самоочищению в видимом свете указывает на возможность использования бетонов, модифицированных исследуемой титаносиликатной добавкой в климатической зоне с малым количеством солнечных дней.



Изменение интенсивности окраски МС на поверхности бетона после воздействия УФ и видимым светом

Таким образом, установлено, что использование титаносиликатных порошков, являющихся отходами технологической схемы получения щелочного титаносиликатного сорбента, в составе мелкозернистого бетона способствует улучшению технико-эксплуатационных свойств мелкозернистого бетона и придает его поверхности способность к самоочищению. Оптимальное содержание титаносиликатной добавки в бетоне составляет 1–2 % от массы цемента, при таких условиях марочная прочность при сжатии повышается в 1,2–1,5 раза, морозостойкость увеличивается на 4 марки, водопоглощение снижается на 36 %, истираемость — на 31 %, по сравнению с контрольным составом. Улучшение эксплуатационных свойств бетона способствует повышению его долговечности. На разработанные составы бетонной смеси, модифицированные титаносиликатной добавкой совместно с ПАВ, получен патент РФ [11].

Список источников

1. Тюкавкина В. В., Герасимова Л. Г., Цырятьева А. В. Синтетические титаносиликатные добавки для специальных цементных композитов // Перспективные материалы. 2019. № 4. С. 40–48.
2. 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.
3. Тюкавкина В. В., Щелокова Е. А., Поживина К. А., Касиков А. Г. Нанодобавки на основе диоксида титана и диоксида кремния для самоочищающихся бетонов // Строительные материалы. 2021. № 5. С. 47–53.
4. Shchelokova E. A., Tyukavkina V. V., Tsyryatyeva A. V., Kasikov A. G. Synthesis and characterization of SiO_2 - TiO_2 nanoparticles and their effect on the strength of self-cleaning cement composites // Construction and Building Materials. 2021. V. 283. P. 122769.
5. Feng D., Gong N. X. C., Zhen L., Xiao H., Li H., Shi X. Portland cement paste modified by TiO_2 nanoparticles: a microstructure perspective // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52 (33). P. 11575–11582.
6. Soleymani F. Assessments of the effects of limewater on water permeability of TiO_2 nanoparticles binary blended palm oil clinker aggregate-based concrete // J. Am. Sci. 2012. V. 8 (5). P. 698–702.
7. Bui D. D., Hu J., Stroeve P. Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete // Cem. Concr. Compos. 2005. V. 27 (3). P. 357–366.
8. Han B., Ding S., Wang J., Ou Principles and Practices // J. Nano-Engineered Cementitious Composites. 2019. P. 731.
9. Salemi N., Behfarnia K., Zaree S. A. Effect of nanoparticles on frost durability of concrete // Asian J. Civ. Eng. 2014. V. 15 (3). P. 411–420.
10. Ebrahimi K., Daiezadeh M. J., Zakertabrizi M., Zahmatkesh F., Korayem A. H. A review of the impact of micro- and nanoparticles on freeze-thaw durability of hardened concrete: mechanism perspective // Constr. Build. Mater. 2018. V. 186. P. 1105–1113.
11. Пат. 2769178 РФ, МПК С 04 В 28/04 (2006.01), С 04 В 14/06 (2006.01), С 04 В 24/22 (2006.01), С 04 В 24/24 (2006.01), С 04 В 11/20 (2006.01). Бетонная смесь / В. В. Тюкавкина, А. В. Цырятьева, Л. Г. Герасимова; № 2021130667; заявл. 20.10.2021; опубл. 29.03.2022. Бюл. № 10.

References

1. Tyukavkina V. V., Gerasimova L. G., Tsyryateva A. V. Sinteticheskie titanossilikatnye dobavki dlya special'nyh cementnyh kompozitov [Synthetic titanosilicate additives for special cement composites]. *Perspektivnye materialy* [Perspective materials], 2019, no. 4, pp. 40–48. (In Russ.).
2. Tyukavkina V. V., Gerasimova L. G., Tsyryateva A. V. Effektivnost' ispol'zovaniya titanossilikatnyh poroshkov v cementnyh kompozitah [Efficiency of using titanosilicate powders in cement composites]. *ALITinform: Cement. Beton. Suhie smesi* [ALITinform: Cement. Concrete. Dry mixes], 2019, no. 2 (55), pp. 2–14. (In Russ.).
3. Tyukavkina V. V., Shchelokova E. A., Pozhivina K. A., Kasikov A. G. Nanodobavki na osnove dioksida titana i dioksida kremniya dlya samoochishchayushchihsy betonov [Nanoadditives based on titanium dioxide and silicon dioxide for self-cleaning concrete]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2021, no. 5, pp. 47–53. (In Russ.).
4. Shchelokova E. A., Tyukavkina V. V., Tsyryatyeva A. V., Kasikov A. G. Synthesis and characterization of SiO_2 - TiO_2 nanoparticles and their effect on the strength of self-cleaning cement composites. *Construction and Building Materials*, 2021, no. 283, pp. 122769.
5. Feng D., Gong N. X. C., Zhen L., Xiao H., Li H., Shi X. Portland cement paste modified by TiO_2 nanoparticles: a microstructure perspective. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, vol. 52 (33), pp. 11575–11582.
6. Soleymani F. Assessments of the effects of limewater on water permeability of TiO_2 nanoparticles binary blended palm oil clinker aggregate-based concrete. *J. Am. Sci.*, 2012, vol. 8 (5), pp. 698–702.

7. Bui D. D., Hu J., Stroeve P. Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete. *Cem. Concr. Compos.*, 2005, vol. 27 (3), pp. 357–366.
8. Han B., Ding S., Wang J., Ou Principles and Practices. *J. Nano-Engineered Cementitious Composites*, 2019, pp. 731.
9. Salemi N., Behfarnia K., Zaree S. A. Effect of nanoparticles on frost durability of concrete. *Asian J. Civ. Eng.*, 2014, vol. 15 (3), pp. 411–420.
10. Ebrahimi K., Daiezadeh M. J., Zakertabrizi M., Zahmatkesh F., Korayem A. H. A review of the impact of micro- and nanoparticles on freeze-thaw durability of hardened concrete: mechanism perspective. *Constr. Build. Mater.*, 2018, vol. 186, pp. 1105–1113.
11. Patent 2769178 RU, MPK C 04 B 28/04 (2006.01), C 04 B 14/06 (2006.01), C 04 B 24/22 (2006.01), C 04 B 24/24 (2006.01), C 04 B 111/20 (2006.01). *Betonnaya smes'* [Concrete mix]. V. V. Tyukavkina, A. V. Tsyryateva, L. G. Gerasimova; No. 2021130667; applc. 20.10.2021; publ. 29.03.2022, bull. no. 10.

Информация об авторах

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

А. В. Цырятьева — инженер.

Information about the authors

V. V. Tyukavkina — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher;

A. V. Tsyryatyeva — Engineer.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.