



КИЙКО ПОЛИНА ИГОРЕВНА

**ФАСАДНЫЕ САМООЧИЩАЮЩИЕСЯ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ГИПСО-ЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО
ВЯЖУЩЕГО С ПРИМЕНЕНИЕМ КРАСНОГО ГИПСА**

2.1.5. Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новосибирск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет)

Научный руководитель

доктор технических наук, доцент
Черных Тамара Николаевна

Официальные оппоненты

Недосеко Игорь Вадимович

доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет», про-
фессор кафедры «Строительные конструк-
ции»

Огурцова Юлия Николаевна

кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Белгородский государствен-
ный технологический университет им. В.Г.
Шухова», доцент кафедры «Материалове-
дения и технологии материалов»

Ведущая организация

**ФГБОУ ВО «Национальный исследова-
тельский Московский государственный
строительный университет»**

Защита диссертации состоится 10 июня 2025 года в 14-00 на засе-
дании диссертационного совета 24.2.510.01 в ФГБОУ ВО «Новосибир-
ский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстр-
рин)» по адресу: 630008, г. Новосибирск, ул. Ленинградская, 113,
ауд. 230.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО
«Новосибирский государственный архитектурно-строительный универ-
ситет (Сибстрин)» и на сайте
https://www.sibstrin.ru/dissovet/24.2.510.01/info_o_zachitah/

Автореферат разослан «__» апреля 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Смирнова Ольга
Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Самоочищающиеся материалы – инновационное направление научных исследований в области строительного материаловедения. Добавки-фотокатализаторы в таких материалах под действием солнечного света запускают процесс разложения органических соединений на поверхности, что помогает сохранить чистоту фасадов и улучшает качество воздуха, поэтому использование самоочищающихся строительных материалов может снизить экологическую нагрузку в крупных городах. В настоящее время наиболее эффективным и изученным фотокатализатором является наноразмерный оксид титана в модификации анатаза. Одна из основных причин низкой распространенности самоочищающихся материалов – высокая стоимость анатаза, т.к. его получение – дорогостоящий и высокотехнологичный процесс. В связи с чем, актуальным является использование многокомпонентных отходов производства оксида титана, содержащих разные фотокаталитически активные компоненты, в т.ч. анатаз, для создания самоочищающихся материалов. Использование титаносодержащих отходов производства, которые называются в литературе красным гипсом, позволит получить более доступные самоочищающиеся материалы, а также обеспечит экономически эффективную утилизацию данного отхода. При этом научной проблемой является отсутствие знаний о совместной работе комбинаций анатаза и других фотокаталитически активных примесных соединений в красном гипсе по обеспечению самоочищающейся способности материалов на его основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке в форме гранта «УМНИК-2020» (Фонд содействия инновациям) и программы «Приоритет-2030».

Степень разработанности темы.

Первые материалы с фотокатализаторами разработаны в Японии, в настоящее время научными разработками в этой области занимаются ученые Евросоюза, Китая и РФ. В Европе реализовано несколько индивидуальных проектов с использованием фотокаталитических бетонов или растворов в фасадах зданий.

Для решения основных проблем (высокой стоимости, сложности технологии производства фотокатализаторов и их применения) проводятся работы по созданию улучшенных фотокатализаторов на основе анатаза. Основной тенденцией развития исследований является повышение эффективности технологии соосаждения анатаза и других активных компонентов (соединений кремния, железа, цинка и др.). Вероятно, что с этой позиции отходы с фотокаталитически активными примесями могут

стать доступным и эффективным источником фотокатализаторов для самоочищающихся материалов. Однако, использование красного гипса для самоочищающихся строительных материалов в литературе не описано, освещается только использование красного гипса в обычных строительных материалах без функции самоочищения.

Цель работы. Разработка фасадных отделочных материалов на основе красного гипса, обладающих самоочищением за счёт железистых и титановых фотокаталитически активных примесей, и с повышенными эксплуатационными характеристиками путем создания гипсо-цементно-пуццоланового камня вяжущего с мелкой структурной пористостью.

Для достижения указанной цели решали следующие **задачи**:

- адаптировать методы определения способности к самоочищению для гипсосодержащих материалов различных цветов;

- изучить состав красного гипса, оценить его пригодность к получению фасадных самоочищающихся материалов;

- исследовать влияние комбинаций фотокаталитически активных соединений, входящих в состав красного гипса, на способность затвердевшего гипсового камня к самоочищению;

- разработать гипсо-цементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ) для получения водостойкого отделочного материала на основе красного гипса, обладающего способностью к самоочищению;

- разработать самоочищающиеся материалы: состав смеси для фасадных плиток и состав отделочной штукатурной смеси. Исследовать изменение способности разработанных материалов к самоочищению под воздействием переменного замораживания-оттаивания;

- разработать нормативные документы на самоочищающиеся материалы с использованием красного гипса. Провести апробацию результатов работы.

Научной гипотезой стало предположение о возможности получения достаточно высокой способности к самоочищению у материалов на основе гипсо-цементно-пуццоланового вяжущего, содержащего красный гипс, которая обеспечена достаточным содержанием и характеристиками примесных фотокаталитически активных соединений в красном гипсе.

Объект исследования: отход производства оксида титана – красный гипс.

Предмет исследования: структура и свойства смешанных вяжущих с использованием красного гипса и материалов на их основе, исследование примесных фотокаталитически активных соединений красного гипса в структуре материалов.

Научная новизна.

1. Дополнены теоретические основы получения самоочищающихся строительных материалов, заключающиеся в установлении взаимосвязи между способностью к самоочищению и наличием различных комбинаций фотокаталитически активных соединений. Выявлено снижение способности к самоочищению анатазсодержащих материалов при наличии не связанных с анатазом оксидов и гидроксидов железа на 27-72% в зависимости от содержания и вида соединений железа из-за увеличения степени рекомбинации пар электрон-дырка, проявляющейся в процессе облучения УФ-светом.

2. Установлено, что соединения железа (в частности, гематит) при содержании до 3% могут быть фотокатализаторами, т.к. являясь соединениями-полупроводниками, способны проявлять фотокаталитическую активность, в наноразмерном виде и равномерно распределенные в объеме цементно-гипсового материала придают материалу способность к самоочищению.

3. Внесен вклад в развитие теоретических основ получения самоочищающихся отделочных материалов, заключающийся в выявлении зависимости способности к самоочищению материалов от воздействия морозной агрессии. Выявлена зависимость самоочищающейся способности от состояния микрорельефа поверхности и содержания концентрации фотокатализаторов на поверхности материала. Установлено, что критическое снижение способности к самоочищению происходит на этапе 0,5-0,6 марки по морозостойкости из-за разрушения микроструктуры поверхности и уменьшения концентрации фотокаталитически активных соединений на поверхности вследствие их «вымывания». Предложено создание мелкопористой структуры самоочищающихся материалов, ограничивающей проникновение и замерзание воды, для повышения долговечности самоочищающейся способности.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Адаптирована система оценки самоочищающейся способности строительных материалов, внесены корректировки к существующим способам измерения, заключающиеся: для метода родамин-теста (UNI 1259-2016) в использовании в расчете вместо одной всех трех цветовых координат, для метода контактного угла (ГОСТ Р 57255-2016) в нанесении большего количества олеиновой кислоты и фиксации контактного угла капли воды.

Экспериментально подтверждена возможность использования красного гипса, содержащего равномерно распределённые наноразмер-

ные (50-100 нм) частицы анатаза и соединения железа для получения строительных материалов со способностью к самоочищению.

Предложено технологическое решение по подготовке шлама красного гипса для применения в производстве строительных материалов, включающее способ активизации компонентов красного гипса путем обжига и измельчения при сохранении фотокаталитической активности примесей, в результате получен красный строительный гипс. Использование красного гипса в самоочищающихся строительных материалах является эффективным вариантом утилизации отходов, что благоприятно скажется на экологической обстановке в регионе их накопления.

Разработан состав вяжущего типа ГЦПВ с максимально возможным количеством красного строительного гипса (55 %) при оптимальном сочетании самоочищающейся способности (не менее 62 % по родамин-тесту), строительно-технических характеристик (коэффициент размягчения не менее 0,8, прочность на сжатие не менее 4 МПа) и экономической целесообразности переработки.

Разработаны составы самоочищающихся материалов на основе красного строительного гипса: смесь для фасадных плиток и отделочная штукатурная смесь с необходимыми характеристиками для отделки фасадов зданий и эксплуатации в большинстве регионов РФ.

Методология и методы исследования.

Методология работы основывается на комплексном анализе характеристик сырья (красного гипса), продукта его переработки (красного строительного гипса), а также свойств разработанных материалов на его основе с учетом результатов исследований других ученых.

Для исследования состава отходов, а также структуры разработанных материалов и характеристик поверхности использованы методы физико-химического анализа: рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализы, растровая электронная микроскопия, дифференциальный термический анализ и термогравиметрический анализ, ртутная порозиметрия. Основные физико-механические показатели красного строительного гипса и материалов на его основе изучены в соответствии со стандартными методиками. Т.к. на оценку способности к самоочищению оказывают большое влияние цвет (материалы на основе красного строительного гипса имеют красноватый цвет из-за высокого содержания примесей железа) и структура поверхности (гипсосодержащие материалы имеют высокую пористость), поэтому методы определения способности к самоочищению адаптированы следующим образом:

– в методе по степени деградации цвета красителя (родамин-тест, стандарт UNI 1259-2016 для белых материалов) для поверхностей свет-

ло-красного цвета в расчете степени деградации цвета красителя использованы все цветовые координаты вместо одной цветовой координаты «а» (по системе Lab);

– в методе по изменению контактного угла капли воды на поверхности, покрытой олеиновой кислотой, описанном в ГОСТ Р 67255-2016, для преодоления трудностей с равномерным нанесением кислоты для пористых гипсосодержащих материалов увеличено ее количество, что обуславливает использование адаптированного метода только для сравнительного анализа.

Положения, выносимые на защиту:

– обоснование и экспериментальное подтверждение возможности использования красного гипса, содержащего наноразмерный равномерно распределённый анатаз и соединения железа, для получения отделочных материалов со способностью к самоочищению;

– обоснование технологического решения по подготовке шлама красного гипса для применения в производстве строительных материалов, включающее способ активизации компонентов красного гипса путем обжига и измельчения при сохранении фотокаталитической активности примесей;

– влияние комбинаций фотокаталитически активных соединений – анатаза, оксидов и гидроксидов железа на способность к самоочищению;

– влияние рецептурных факторов (добавок-модификаторов и количества мелкого заполнителя) на физико-механические характеристики, поровую структуру и способность к самоочищению материалов на основе красного строительного гипса;

– влияние длительности морозной агрессии на способность к самоочищению материалов на основе ГЦПВ, содержащего красный строительный гипс;

– составы отделочных самоочищающихся материалов – смеси для фасадных плиток и отделочной штукатурной смеси;

– результаты промышленной апробации, нормативно-технические документы.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением поверенного оборудования при испытании материалов в условиях аттестованных лабораторий ЮУрГУ(НИУ), использованием адекватных математических моделей и их анализом, необходимым числом проб и образцов в сериях для обеспечения доверительной вероятности результатов испытаний, составляющей не менее 0,95.

Апробация результатов исследований. Основные положения диссертационной работы представлены на 6 конференциях и форумах

Международного, Всероссийского и регионального уровней, в т.ч. III Всероссийская конференция «Строительное материаловедение: настоящее и будущее» (Москва, 2023), VII Международная научно-практическая конференция «Качество. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2024).

Внедрение результатов исследований. Технические условия «Смеси сухие строительные самоочищающиеся на гипсо-цементно-пуццолановом вяжущем на основе красного гипса» приняты на ООО «Бетотек». Выпущены опытные партии смесей сухих строительных самоочищающихся – отделочной штукатурной смеси на ООО «Бетотек» и ООО «Смеси и бетоны» (г. Челябинск). Основные положения диссертационного исследования внедрены в учебный процесс при подготовке студентов, обучающихся по строительным специальностям на кафедре СМиИ ЮУрГУ (НИУ).

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы изложены в 9 работах, в том числе в 4 научных статьях в российских журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ; в 1 научной статье в издании, индексируемом в базе данных Scopus и Web of Science, и защищены 1 патентом РФ.

Личный вклад автора. Постановка цели, задач, проведение экспериментов, анализ и интерпретация результатов исследований, разработка нормативно-технической документации, промышленная апробация результатов работы принадлежат лично автору или проведены при ее непосредственном участии.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и приложений, изложена на 174 страницах машинописного текста, включает 54 рисунка, 53 таблицы, 4 приложения и содержит список литературы из 135 наименований.

Область исследования специальности 2.1.5: п. 1, 5, 9, 15 паспорта научной специальности 2.1.5 Строительные материалы и изделия.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность научной проблемы, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы, приведены положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена анализу состояния отрасли фотокаталитически активных самоочищающихся строительных материалов для фасадов зданий. В России исследования проводятся на базе БГТУ им. Шу-

хова и МГСУ, практическое применение реализовано пока в одном уникальном проекте – Площадь Детей (г. Воронеж).

Фотокатализаторы на основе оксида титана в модификации анатаза являются наиболее эффективными добавками для самоочищающихся строительных материалов, но высокая стоимость таких добавок является ограничением их применения в строительной практике. В этом направлении отход производства – красный гипс является перспективным сырьем, т.к. наличие в нем фотокаталитически активных примесей может обеспечить материалам на его основе способность к самоочищению. При этом неизвестна степень влияния различных примесей в красном гипсе на способность к самоочищению разрабатываемых материалов, что требует проведения исследований. Основным компонентом красного гипса является двуводный гипс, т.е. при его термообработке можно получить гипсовые вяжущие и водостойкие смешанные вяжущие типа ГЦПВ для фасадных материалов. Кроме того, необходимо скорректировать методики измерения самоочищающейся способности из-за красного оттенка и более пористой структуры материалов, содержащих красный гипс, по сравнению с цементными материалами.

Вторая глава посвящена описанию методов исследований, адаптации методов измерения способности к самоочищению и материалам, используемым в работе.

Для исследования состава шлама красного гипса, а также структуры разработанных материалов и характеристик поверхности использованы методы физико-химического анализа. Основные физико-механические показатели красного строительного гипса и материалов на его основе изучены в соответствии со стандартными методиками.

При адаптации методов определения способности к самоочищению за основу приняты методики стандартов UNI 1259-2016 (родамин-тест) и ГОСТ Р 67255-2016 (метод изменения контактного угла). При корректировке метода родамин-теста, для возможности оценки способности к самоочищению цветных поверхностей, принято решение использовать в расчетной формуле все цветовые координаты, в том числе координаты исходного цвета материала. Помимо стандартного красителя родамина Б предложено использовать метиленовый синий как контрастный краситель для красных поверхностей. При адаптации метода изменения контактного угла капли воды для гипсосодержащих материалов предложено использовать большее количество олеиновой кислоты вследствие трудности ее распределения по поверхности. Основным методом исследования способности к самоочищению выбран метод по деградации красителя метиленового синего, как наиболее удобный для поверхностей

красных оттенков, при этом параллельно использовали родамин-тест и метод изменения контактного угла капли воды для повышения точности результатов.

Также во второй главе описаны материалы, используемые в разработке смеси для самоочищающихся фасадных плиток и отделочной штукатурной смеси: портландцемент, строительный гипс, песок, химические добавки (поликарбоксилатная водоредуцирующая добавка Melflux 5581F (BASF Construction Additives), средневязкий эфир целлюлозы Mecellose 22512 (АО «Еврохим-1 ФД»), редиспергируемый порошок DLP 212 (ООО «РоссПолимер»), лимонная кислота моногидрат E-338 (Foodchem International Corporation)), приведены результаты исследования пуццолановых компонентов (трепел, зола-унос, микрокремнезем). Для исследования совместной работы фотокаталитически активных соединений использовали коммерческий фотокатализатор (диоксид титана анатазной модификации, Anhui Fitech Material Co) и пигмент (оксид железа (III), Zhejiang tongchem industry group Co., LTD). Реагентами для определения фотокаталитической активности являлись флуоресцентный краситель родамин Б, метиленовый синий краситель, олеиновая кислота.

Третья глава посвящена исследованию свойств отходов производства красного гипса, возможности и условий их применения в строительном материаловедении, комплексному исследованию фотокаталитической активности примесей красного гипса.

В работе использованы отходы ООО «Челак» (ранее «Челябинский лакокрасочный завод»), предприятие в настоящий момент закрыто, но в черте г. Челябинска находятся 5 шламонакопителей красного гипса. Оценена однородность отходов в основном шламонакопителе по составу проб, отобранных в 22 точках на разной глубине. Коэффициент вариации по количеству двуводного гипса в пробах составил 5,6 %, что соответствует однородному составу гипсового сырья в шламонакопителе.

Физико-химическими методами (термический, рентгено-фазовый анализ, электронная микроскопия) установлен минералогический состав красного гипса: двуводный гипс 59-78 %, кальцит 4-23 %, оксиды/гидроксиды железа 8-23 %, оксиды титана (рутил, анатаз) 3,9-5,7 %, остальное 2-11 %. Примесные фотокаталитически активные соединения титана и железа равномерно распределены в объеме красного гипса и наноразмерны (50-100 нм), что позволяет предполагать их способность к самоочищению в процессе фотокатализа (рис.1).

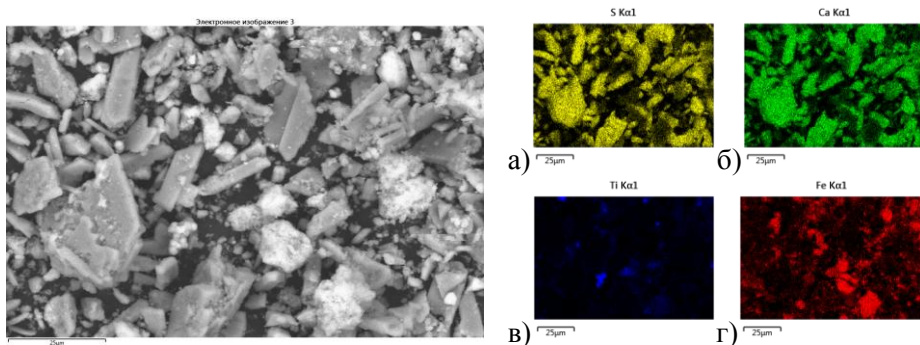


Рисунок 1 – Микрофотография усредненной пробы красного гипса и карты распределения химических элементов в масштабе $\times 1000$ (25 мкм)
а – сера, б – кальций, в – железо, г – титан

Для получения гипсового вяжущего из шлама красного гипса подобраны технологические параметры его переработки, заключающиеся в термообработке при температуре 130-150 °С в течение 2 часов и измельчении. В результате получен красный строительный гипс, соответствующий строительному гипсу марки Г-2, в котором сохранена фотокаталитическая активность примесей.

Метод родамин-теста подтвердил, что материал на основе красного строительного гипса обладает способностью к самоочищению, т.е. разлагает на своей поверхности органический загрязнитель – деградация цвета красителя составляет 62% за 26 часов облучения ультрафиолетом.

По предложенной технологии переработки изготовлен фотокаталитический красный строительный гипс из шлама действующего производства ООО «Крымский титан» и получены схожие результаты, что позволяет предположить масштабируемость результатов исследования на красный гипс различных предприятий.

При дальнейшем изучении красного гипса установлено, что он имеет в составе две фотокаталитически активные примеси – оксид титана в форме анатаза и оксид железа (III) в форме гематита, поэтому возник вопрос об их вкладе в самоочищение. Для выяснения этого вопроса изготовлены образцы (табл. 1) с одинаковым водо-твердым отношением (0,4) на основе строительного гипса (без примесей анатаза и оксида железа (III)), красного строительного гипса и строительного гипса без примесей, но со специально введенными добавками анатаза и оксида железа (III). При этом один из составов (№5) является аналогом красного гипса по содержанию фотокаталитически активных соединений.

Таблица 1 – Маркировка и составы образцов с использованием строительного гипса, красного строительного гипса и различных фотокаталитически-активных добавок

Но мер со- ста ва	Краткое наименование	Доля компонентов			
		Ком- мерче- ский гипс, %	Красный строи- тельный гипс, %	Ана- таз TiO ₂ , %	Гема- тит Fe ₂ O ₃ , %
1	строительный гипс	100,0	-	-	-
2	красный строительный гипс	-	100,0	-	-
3	строительный гипс+анатаз	95,2	-	4,8	-
4	строительный гипс+анатаз +Fe ₂ O ₃ (3%)	92,2	-	4,8	3,0
5	строительный гипс+анатаз +Fe ₂ O ₃ (13%) (аналог красного гипса)	82,2	-	4,8	13,0
6	строительный гипс+Fe ₂ O ₃ (3%)	87,0	-	-	13,0
7	строительный гипс+Fe ₂ O ₃ (13%)	97,0	-	-	3,0

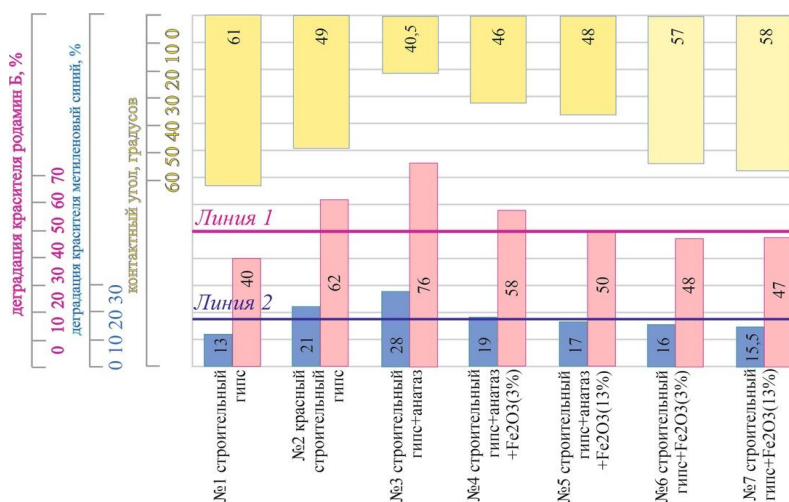


Рисунок 2 – Влияние фотокаталитически активных добавок и примесей на способность гипсовых образцов к самоочищению. Требование к самоочищающимся материалам: *Линия 1* – родамин Б, *Линия 2* – метиленовый синий

Результаты эксперимента (рис.2) показали, что контрольные образцы из смеси №1 без добавок и образцы №3 с анатазом, ожидаемо показали минимальный и максимальный результаты, поэтому значение способности к самоочищению образцов состава №3 принято эталонным для сравнения с другими в данном эксперименте. Достаточно высокие

результаты показал состав №2 на основе красного строительного гипса (58-61 % от максимального). Результаты для составов № 6,7 только с железосодержащим пигментом показывают способность железосодержащего пигмента обеспечивать некоторую способность к самоочищению, т.е. оксид железа (в частности, гематит) в наноразмерном виде придает материалам способность к самоочищению (10-22% от максимальной), а увеличение его концентрации выше 3 % не приводит к повышению самоочищающей способности.

Интересны результаты для составов №4 и 5, одновременно содержащих оксид железа и анатаз. Выявлено снижение их способности к самоочищению на 27-72%, что вероятно, является косвенным аргументом, подтверждающим высокую степень рекомбинации пар электрон-дырка в материале, содержащем в составе большое количество оксидов железа и титана одновременно, т.к. соединения железа благодаря особенностям строения электронной оболочки выступают акцепторами свободных электронов.

Таким образом, заниженная способность к самоочищению красного строительного гипса, несмотря на высокое содержание анатаза, объясняется одновременным наличием в составе большого количества примесей соединений железа.

Красный строительный гипс может обеспечить достаточную самоочищающуюся способность под действием солнечного света, если при разработке материалов стремиться к достаточному его содержанию. Его применение в фасадных материалах возможно при обеспечении водостойкости по коэффициенту размягчения не менее 0,8 и морозостойкости не менее F25, поэтому в работе принято решение разработать на основе красного строительного гипса гипсо-цементно-пуццолановое вяжущее.

В четвертой главе приведены результаты разработки гипсо-цементно-пуццоланового вяжущего на основе красного строительного гипса. В качестве пуццолановой добавки выбран микрокремнезем, показавший наибольшую пуццолановую активность для максимального связывания свободного гидроксида кальция при гидратации цемента для предотвращения образования этtringита.

При увеличении доли красного гипса в ГЦПВ ожидаемо падает прочность и водостойкость (рис.3). Также установлено, что при его содержании до 60 % наблюдается увеличение степени деградации красителя, т.е. увеличение количества фотокаталитически активных примесей в общем объеме материала повышает эффективность самоочищения. Но при содержании красного гипса более 60 % эффективность самоочищения почти не меняется, что свидетельствует о достижении максимальной

фотокаталитической активности примесей. Нелинейность изменения самоочищающейся способности является вторым косвенным доказательством наличия эффекта увеличения степени рекомбинации образовавшихся пар электрон-дырок.

Оптимальные характеристики ГЦПВ достигаются при соотношении портландцемента 42,5Н – 33%, красного строительного гипса – 55% и микрокремнезема МК-85 – 12%. Свойства приведены в табл.2.

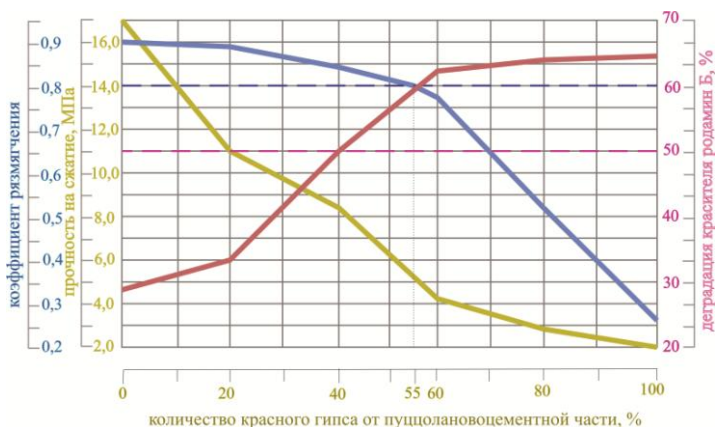


Рисунок 3 – Зависимости характеристик камня ГЦПВ (водостойкость, прочность, способность к самоочищению) от содержания красного строительного гипса

Таблица 2 – Свойства ГЦПВ

Характеристики	Значения
Нормальная плотность	60%
Предел прочности при сжатии	
2 часа	0,8 МПа
28 сут	4,4 МПа
Деформации усадки	
28 сут	0,8 мм/м
6 месяцев	0,5 мм/м
Способность к самоочищению	
Краситель Родамин Б/Метиленовый синий	
28 сут	60,2 % / 21,6%
6 месяцев	60,2 % / 21,5%

Красный строительный гипс обеспечивает вяжущему быстрый набор ранней прочности и высокую способность к самоочищению (60 % по родамин тесту), портландцемент обеспечивает водостойкость (коэффициент размягчения 0,8) и набор прочности во влажных условиях, а микрокремнезем исключает процесс формирования этtringита, что доказано методами термического и рентгенофазового анализа образцов, твердевших 1 год.

На основе ГЦПВ из красного строительного гипса разработаны отделочные самоочищающиеся материалы: строительная смесь для фасадных плиток и сухая штукатурная смесь для отделки фасадов.

Строительная смесь для фасадных плиток включает, помимо ГЦПВ, мелкий заполнитель и водоредуцирующую добавку. Введение некоторого количества песка обеспечивает прочность, морозостойкость и снижает расход вяжущего без потерь способности к самоочищению, т.к. поверхность заполнителя полностью покрывается тестом вяжущего. Введение поликарбоксилатной водоредуцирующей добавки снижает водо-вяжущее отношение, увеличивая прочность, водостойкость и морозостойкость. Также подобрана концентрация лимонной кислоты 0,1% (от массы гипсового компонента) для увеличения времени сохраняемости смеси. Зависимости прочности (рис.4б), водостойкости (рис.4в) и морозостойкости (рис. 4а) от соотношения песок/ГЦПВ и концентрации поликарбоксилатной добавки показывают решающее влияние водоредуцирования.

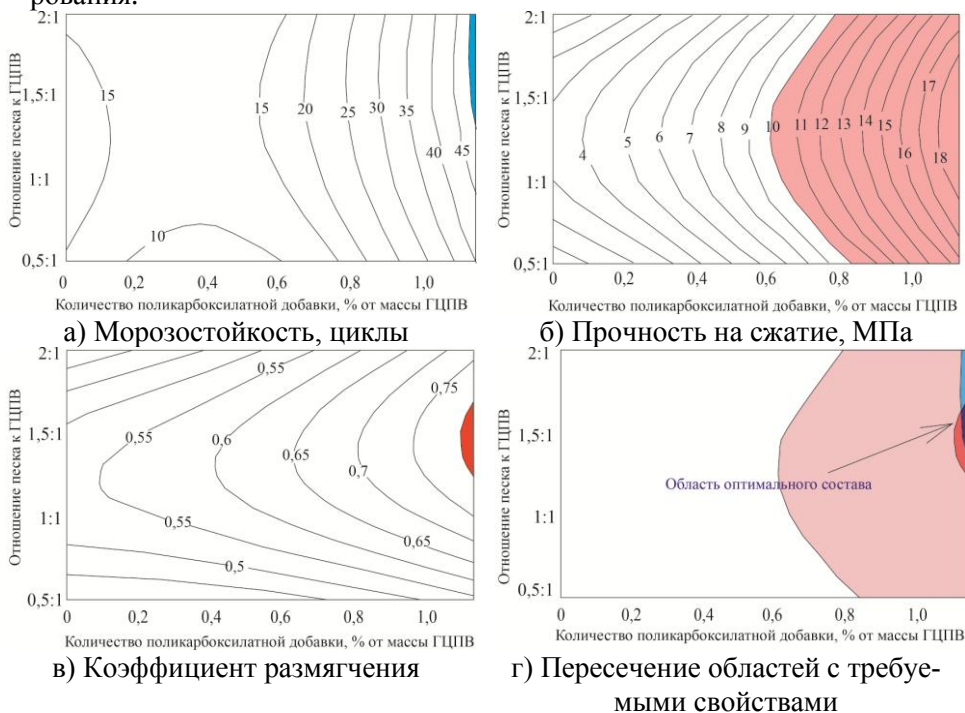


Рисунок 4 – Зависимости характеристики материала от расхода песка и добавки

При оптимальном соотношении компонентов (отношение песок/ГЦПВ 1,5 и концентрация поликарбоксилатной добавки 1% по массе вяжущего, табл.3) обеспечивается прочность не менее 18 МПа, марка по морозостойкости F50 и коэффициент размягчения не менее 0,8 (свойства смеси для фасадных плиток приведены в табл.4). При этом увеличение дозировки водоредуцирующей добавки для дальнейшего улучшения свойств невозможно из-за значительного замедления набора прочности.

Разработка сухой отделочной штукатурной смеси основана на результатах, полученных при разработке смеси для фасадных плиток. Принята концентрация водоредуцирующей добавки равная 1 % от массы вяжущего и лимонной кислоты 0,1 % от массы гипсового компонента. Т.к. штукатурный раствор должен иметь меньшую подвижность, большую водоудерживающую способность и высокую адгезию к основаниям, то для обеспечения этих свойств подобран расход добавок-модификаторов – средневязкого эфира целлюлозы (0,05% от массы всех компонентов) и редиспергируемого порошка (РПП) (10 % от массы вяжущего). Также увеличена доля песка без потери способности к самоочищению, соотношение песок/вяжущее составило 3:1. Эфир целлюлозы обеспечивает штукатурной смеси высокую водоудерживающую способность и удобство в работе. Оптимальное соотношение компонентов обеспечивает достаточные прочностные характеристики и морозостойкость за счет формирования низкой открытой и мелкой общей пористости. Состав разработанной отделочной штукатурной смеси приведен в табл.3, свойства в табл.4.

Таблица 3 – Составы разработанных самоочищающихся материалов

Компоненты на 1 тонну готового продукта	Смесь для фасадных плит	Сухая штукатурная смесь
Красный строительный гипс, кг	175±2	135±2
Портландцемент 42,5Н, кг	103±2	80±2
Микрокремнезем МКУ-85, кг	37±2	30±2
Песок, кг	476±2	740±2
Вода, кг	206±2	–
Поликарбоксилатная добавка, г	3174±1	2460±1
Лимонная кислота, г	175±1	140±1
Эфир целлюлозы, г	–	490±1
Редиспергируемый порошок, г	–	12310±1

Таблица 4 – Свойства разработанных самоочищающихся материалов

Характеристики	Смесь для фасадных плит	Сухая штукатурная смесь
Нормальная густота	26%	32%
Средняя плотность в 28 суток	1680 кг/м ³	1880 кг/м ³
Предел прочности при сжатии 28 суток	18 МПа	10 МПа
Водопоглощение 28 суток	11%	10%
Коэффициент размягчения	0,8	0,8
Марка по морозостойкости	F50	F35
Марка по морозостойкости контактной зоны		Fкз25
Деформации усадки 28 суток	0,4 мм/м	0,3 мм/м
Деформации усадки 6 месяцев	0,3 мм/м	0,3 мм/м
Внешний вид после 6 месяцев	Без дефектов	Без дефектов
Способность к самоочищению		
Краситель Родамин Б/Метиленовый синий	61,8 % / 20,6%	60,8 % / 19,6%
Водоудерживающая способность	-	98%
Прочность сцепления с основанием	-	1,08 МПа
Коэффициент паропроницаемости	-	0,09 мг/(м*ч*Па)

Для выявления изменения самоочищающейся способности материалов в процессе морозной агрессии, проведен эксперимент, в котором образцы разработанных материалов исследованы в процессе замораживания-оттаивания. Установлено значительное снижение способности к самоочищению образцов в процессе морозной агрессии (рис.5а). Способность к самоочищению на требуемом уровне сохраняется у материала фасадных плиток только до 30 циклов замораживания и оттаивания, у штукатурной смеси до 15 циклов. Что составляет 60% и 50% от циклов соответствующей марки по морозостойкости.

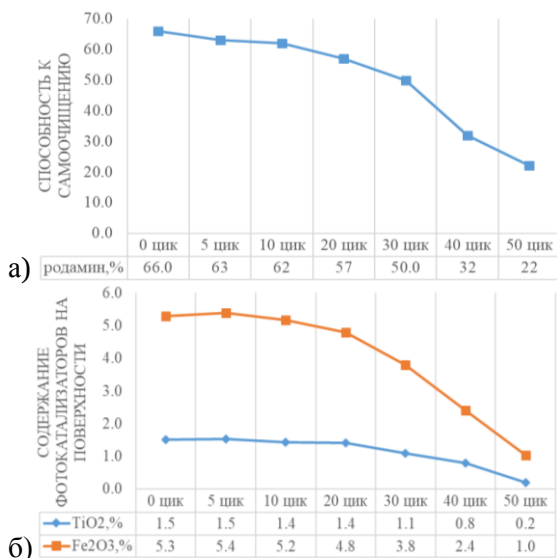


Рисунок 5 – Результаты исследования материала фасадной плитки под влиянием морозной агрессии

Причинами падения способности к самоочищению являются, во-первых, микроразрушение структуры поверхности, происходящее вследствие морозной агрессии, а, во-вторых, «вымывание» фотокаталитически активных соединений с разрушенной поверхности образцов. Это подтверждается схожим характером кривых самоочищения (рис.5а) и концентрации фотокаталитически активных соединений титана и железа на поверхности образцов (рис.5б).

Причинами падения способности к самоочищению являются, во-первых, микроразрушение структуры поверхности, происходящее вследствие морозной агрессии, а, во-вторых, «вымывание» фотокаталитически активных соединений с разрушенной поверхности образцов. Это подтверждается схожим характером кривых самоочищения (рис.5а) и концентрации фотокаталитически активных соединений титана и железа на поверхности образцов (рис.5б). Таким образом, разработанные материалы будут эффективно самоочищаться в отсутствие их замораживания в водонасыщенном состоянии, что можно обеспечить грамотной организацией отведения осадков от фасадов отделяемых зданий. Установлены размеры открытых пор и трещин в разработанных материалах, составляющий менее 0,04 мм и средний размер пор – менее 3 мкм, которые обеспечивают безопасную пористость, где вода не будет замерзать при малых отрицательных температурах. Это обеспечит большую долговечность самоочищающейся способности на практике.

Пятая глава содержит расчет технико-экономической эффективности разработанных отделочных материалов с использованием красного гипса в качестве источника фотокатализаторов. Экономический эффект обусловлен применением отходов производства вместо дорогостоящих коммерческих фотокатализаторов. Описана технология производства

красного строительного гипса и материалов на его основе. Приведены результаты внедрения разработанных материалов в строительную практику, что доказало их эффективность и перспективность применения. Технические условия «Смеси сухие строительные самоочищающиеся на гипсо-цементно-пуццолановом вяжущем на основе красного гипса» приняты на ООО «Бетотек». Выпущены опытные партии смесей сухих строительных самоочищающихся – сухой отделочной штукатурной смеси на ООО «Бетотек» и ООО «Смеси и бетоны» (г. Челябинск).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Поставленные в работе задачи выполнены, цель достигнута.

1. Фотокаталитически активные материалы имеют большой потенциал в строительстве для обеспечения чистой и безопасной городской среды. Наиболее эффективно применение самоочищающихся строительных материалов в фасадах зданий, находящихся вблизи загруженных автодорог и промышленных предприятий.

2. Процесс измерения эффективности самоочищения сложен и требует учитывать множество факторов. Для минеральных строительных материалов необходимо учитывать характеристики поверхности материалов, их состав и цвет. Способ определения эффективности самоочищения гипсовых и композиционных цветных материалов был адаптирован с учетом следующих принципов (при условии обеспечения глубины пор и впадин на поверхности до 0,06 мм):

- для родамин-теста при расчете эффективности деградации цвета необходимо использовать все цветовые координаты вместо одной, а при испытании материалов красных оттенков эксперимент нужно проводить с контрастным красителем;

- метод с олеиновой кислотой можно применять только для материалов плотной структуры, для композиционных образцов на основе гипса возможно нанесение олеиновой кислоты капельным способом и измерение контактного угла капли после заданного времени облучения.

3. Установлено, что красный гипс, являясь отходом производства оксида титана сульфатным способом, имеет достаточно однородный состав в шламохранилище и помимо основных минералов (двуводного гипса и кальцита) содержит значительное количество фотокаталитически активных оксидов железа и титана, что обеспечивает ему способность к самоочищению, т.е. разложению сложных органических соединений до простых оксидов под действием ультрафиолетового света. С учетом того, что гипс является неводостойким, а процесс фотокатализа протекает

при действии ультрафиолетового спектра солнечного излучения, перспективно его использование в смешанных водостойких вяжущих типа ГЦПВ.

4. Определен способ активации компонентов красного гипса путем обжига при 130-150°C, способствующий получению оптимального сочетания самоочищающейся способности, строительно-технических характеристик вяжущего и экономической целесообразности переработки.

5. Исследование влияния комбинаций оксида титана и оксидов железа на эффективность самоочищения показало, что отдельная добавка анатаза придает материалам наиболее высокую эффективность самоочищения, а отдельная добавка оксида железа обеспечивает эффективность самоочищения материала до 10-22% по сравнению с анатазом. Присутствие оксидов железа на 27-72% снижает способность материалов к самоочищению, содержащих анатазную добавку, результаты экспериментов с различными комбинациями добавок косвенно указывают на увеличение степени рекомбинации образующихся пар электрон-дырка при больших концентрациях фотокаталитически активных компонентов.

6. Разработан состав ГЦПВ, который включает портландцемент и пуццолановую добавку с оптимальным количеством красного строительного гипса 55 % для обеспечения способности к самоочищению (не менее 62 % по родамин-тесту), строительно-технических характеристик для материалов внешней отделки (коэффициент размягчения не менее 0,8, прочность на сжатие не менее 4 МПа) и экономической целесообразности переработки. Причем значительная доля строительного красного гипса обеспечивает вяжущему быстрый набор ранней прочности и высокую способность к самоочищению, портландцемент обеспечивает водостойкость и набор прочности во влажных условиях, а пуццолановая добавка исключает процесс формирования этtringита.

7. Разработан состав смеси для фасадных изделий, включающий самоочищающееся ГЦПВ на основе красного гипса, мелкий заполнитель, пластифицирующе-водоредуцирующую добавку и замедлитель в оптимальном соотношении. Состав обладает достаточными характеристиками (прочность на сжатие 18 МПа, морозостойкость F50, коэффициент размягчения 0,8).

8. Разработан состав сухой штукатурной смеси, включающий самоочищающееся ГЦПВ на основе красного гипса, мелкий заполнитель, пластифицирующе-водоредуцирующую добавку, замедлитель, редиспергирующий порошок, эфиры целлюлозы в оптимальном соотношении. Состав обладает достаточными характеристиками (прочность на сжатие 10 МПа, морозостойкость F35, коэффициент размягчения 0,8).

9. Выявлено значительное влияние морозной агрессии на способность к самоочищению вследствие разрыхления поверхности при морозной агрессии, требуемый уровень самоочищения для материалов на основе красного гипса обеспечивается только до 0,5-0,6 циклов, соответствующих марке по морозостойкости. Разработанные материалы будут эффективно самоочищаться в отсутствие их замораживания в водонасыщенном состоянии, что можно обеспечить грамотной организацией отведения осадков от фасадов отделяемых зданий. Для разработанных материалов «опасен» осенне-весенний период, когда возможны сильные дожди и малые отрицательные температуры, при этом открытые поры и трещины менее 0,04 мм и средний размер пор в материале менее 3 мкм обеспечивают безопасную пористость, в которой вода не будет замерзать при малых отрицательных температурах.

10. Разработанные материалы обладают высокими технико-экономическими характеристиками. Предложены технологии получения строительного красного гипса и производства самоочищающихся материалов с использованием красного гипса, не требующие крупной реорганизации распространенных на практике линий.

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы могут быть **рекомендованы** для внедрения на предприятиях по производству самоочищающихся строительных материалов, а также могут быть использованы в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Строительство».

Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в направлении повышения морозостойкости материалов на основе красного гипса с пролонгированной способностью к самоочищению на протяжении всего жизненного цикла фасадных материалов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ

1. Факторы, влияющие на эффективность самоочищения строительных материалов с фотокаталитически активными компонентами / **Кийко П.И.**, Черных Т.Н., Плесовских В.П. // Вестник МГСУ, 2024. Т. 19. № 5. С. 778-788.

2. Влияние железосодержащих компонентов в фасадных покрытиях на их способность к самоочищению / **Кийко П.И.**, Черных Т.Н. // Цемент и его применение, 2024. №1. С.60-63.

3. О способах измерения эффективности процесса самоочищения у фотокаталитически активных строительных материалов / **Кийко П.И.**, Черных Т.Н., Созыкин С.А., Ильина Л.В. // Эксперт: теория и практика, 2023. № 3 (22). С. 86-92.

4. Механизмы создания самоочищающихся поверхностей строительных материалов / **Кийко П.И.**, Черных Т.Н., Ульрих Д.В., Кriuшин М.В. // Известия высших учебных заведений. Строительство, 2021. № 6 (750). С. 61-69.

Патент

5 Патент на изобретение RU 2812750 C1 Способ получения гипсового вяжущего со свойствами самоочищения из отходов производства диоксида титана / **Кийко П.И.**, Черных Т.Н., Кriuшин М.В., Орлов А.А. 01.02.2024. Заявка от 11.05.2023.

В изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science

6. Self-cleaning ability of gypsum-cement-pozzolan binders based on thermally processed red gypsum waste of titanium oxide manufacture / Soti-riadis K., **Kiyko P.I.**, Chernykh T.N., Kriushin M.V. // Journal of Building Engineering, 2024. №87. 109009.

В сборниках трудов конференций

7. Особенности методов измерения самоочищающейся способности строительных материалов / **Кийко П.И.**, Черных Т.Н. // В сборнике: Инновации в строительстве. Технологии КНАУФ. Материалы XVI Всероссийской научно-практической конференции. Челябинск, 2023. С. 57-61.

8. Гипсо-цементно-пудцолановое вяжущее на основе отходов лакокрасочного производства / Обручников А.Н., **Кийко П.И.**, Черных Т.Н. // В сборнике: Инновации в строительстве. Технологии КНАУФ. Материалы 15-й Международной научно-практической конференции (г. Челябинск), 2022. С. 32-36.

9. Самоочищающиеся бетоны // Обручников А.Н., Цзя И., **Кийко П.И.**, Черных Т.Н. / В сборнике: Молодой исследователь. материалы 9-й научной выставки-конференции научно-технических и творческих работ студентов. Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Южно-Уральский государственный университет, 2022. С. 64-69.

10. Фотокаталитические добавки для самоочищающихся строительных материалов / Плесовских В.П., **Кийко П.И.**, Черных Т.Н. // В сборнике: Инновации в строительстве. Технологии КНАУФ. Материалы 15-й Международной научно-практической конференции. (г. Челябинск), 2022. С. 97-103.

Кийко Полина Игоревна

**ФАСАДНЫЕ САМООЧИЩАЮЩИЕСЯ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ГИПСО-ЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО
ВЯЖУЩЕГО С ПРИМЕНЕНИЕМ КРАСНОГО ГИПСА**

2.1.5. Строительные материалы и изделия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 26.03.2025. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1. Тираж 120 экз. Заказ 19/47.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.