

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный
исследовательский университет)»

На правах рукописи



Кийко Полина Игоревна

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

2.1.5. Строительные материалы и изделия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук, доцент
Черных Тамара Николаевна

Новосибирск 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА.....	15
1.1 Самоочищающиеся строительные материалы	15
1.2 Принципы создания самоочищающихся строительных материалов	21
1.2.1 Создание супергидрофобной поверхности	21
1.2.2 Создание супергидрофильной поверхности	23
1.2.3 Использование фотокатализаторов.....	24
1.3 Проблемы измерения способности строительных материалов к самоочищению	25
1.3.1 Метод оценки деградации цвета красителей, нанесенных на поверхность материала.....	26
1.3.2. Метод оценки изменения контактного угла воды на поверхности «загрязненного» материала.....	31
1.3.3. Метод оценки разложения частиц-загрязнителей в воздушной среде	32
1.3.4. Пути повышения точности методов измерения способности к самоочищению	33
1.4 Фотокаталитически активные соединения, придающие строительным материалам способность к самоочищению	34
1.4.1 Модификации оксида титана, их влияние на фотокаталитическую активность.....	34
1.4.2 Композиционные фотокатализаторы, в том числе железосодержащие фотокатализаторы.....	36
1.4.3 Многосоставные фотокатализаторы.....	38

1.5 Отходы, включающие фотокаталитически активные примеси, их утилизация и использование	41
1.6 Гипсо-цементно-пуццолановое вяжущее	45
1.7 Материалы на основе гипсо-цементно-пуццоланового вяжущего	47
Выводы по главе 1. Цель работы и задачи исследования	49
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	51
2.1 Методы исследований	51
2.1.1 Методы исследования способности к самоочищению	51
2.1.2 Физико-химические методы исследований	64
2.1.3 Физико-механические методы испытаний.....	65
2.1.4 Статистическая обработка результатов и планирование эксперимента	66
2.2 Материалы.....	68
2.2.1 Портландцемент.....	68
2.2.2 Пуццолановая добавка	69
2.2.3 Песок	70
2.2.4 Гипс	70
2.2.5 Добавки-модификаторы.....	70
2.2.6 Реагенты для определения фотокаталитической активности образцов	73
2.2.7 Фотокаталитически активные компоненты	73
2.2.8 Вода водопроводная	74
Выводы по главе 2.....	74
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КРАСНОГО ГИПСА И ЕГО СПОСОБНОСТИ К САМООЧИЩЕНИЮ	75

3.1 Состав красного гипса – отхода производства ООО «Челак».....	75
3.1.1 Химический и фазовый состав красного гипса	76
3.1.2 Однородность отходов в шламонакопителе	81
3.2 Исследование возможности получения строительного красного гипса	84
3.3 Определение способности к самоочищению строительного красного гипса...	85
3.3.1 Сравнительный эксперимент по определению самоочищающейся способности образцов на основе строительного гипса и строительного красного гипса	85
3.3.2 Исследование фотокаталитически активных примесных соединений в строительном красном гипсе	88
3.3.3 Влияние ультразвуковой обработки смеси на способность к самоочищению образцов из строительного красного гипса	90
3.4 Исследование влияния комбинаций фотокаталитически активных соединений на способность к самоочищению строительного красного гипса.....	95
3.4.1 Составы с различными комбинациями фотокаталитически активных соединений.....	95
3.4.2 Влияние различных комбинаций фотокаталитически активных соединений на структуру образцов.....	97
3.4.3 Определение способности к самоочищению образцов с различными комбинациями фотокаталитически активных соединений	103
Выводы по главе 3	109
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТРОИТЕЛЬНОГО КРАСНОГО ГИПСА.....	111
4.1 Разработка состава гипсо-цементно-пуццоланового вяжущего на основе строительного красного гипса	111
4.1.1 Определение доли пуццоланового компонента	111

4.1.2	Определение доли гипсового компонента	114
4.1.3	Исследование структуры разработанного ГЦПВ	119
4.1.4	Определение свойств разработанного ГЦПВ	123
4.2	Разработка состава смеси для отделочных фасадных плиток на основе строительного красного гипса	124
4.2.1	Разработка состава смеси для фасадных плиток на основе разработанного ГЦПВ	124
4.2.2	Анализ характеристик различных составов смеси для фасадных плиток.....	127
4.2.3	Выбор оптимального состава смеси для фасадных плиток	134
4.2.4	Свойства разработанной смеси для фасадных плиток	135
4.3	Разработка состава отделочной фасадной штукатурной смеси материала на основе строительного красного гипса.....	137
4.3.1	Оптимизация состава сухой смеси для получения необходимых свойств.....	137
4.3.2	Свойства разработанной сухой штукатурной смеси.....	140
4.4	Исследование свойств и способности к самоочищению разработанных материалов под действием климатических факторов	141
	Выводы по главе 4.....	145
	ГЛАВА 5. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗРАБОТАННЫХ МАТЕРИАЛОВ	147
5.1	Технико-экономическая эффективность разработанных материалов.....	147
5.2	Технология производства разработанных материалов	149
5.3	Внедрение результатов работы.....	151
	Выводы по главе 5.....	152

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	153
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	157
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. АКТ ВЫПУСКА (ООО «СМЕСИ И БЕТОН»)	171
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. АКТ ВЫПУСКА (ООО «БЕТОТЕК»).....	172
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ТИТУЛЬНЫЙ ЛИСТ ТУ (ООО «БЕТОТЕК»).....	173
ПРИЛОЖЕНИЕ 4. СПРАВКА О ВНЕДРЕНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ	174

ВВЕДЕНИЕ

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-пущоланового камня вяжущего с мелкой структурной пористостью.

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

- адаптировать методы определения способности к самоочищению для гипсодержащих 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 наноразмерные (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, включающая 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 UNI1259-2016 для белых материалов) для поверхностей светло-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 Международной научно-практической конференции «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.

Область исследования специальности 2.1.5: п.1. Разработка и развитие теоретических и методологических основ получения строительных материалов неорганической и органической природы с заданным комплексом эксплуатационных свойств, в том числе специальных и экологически чистых; п.5. Разработка и внедрение способов активации компонентов строительных смесей путем использования физических, химических, механических и биологических методов, способствующих получению строительных материалов с улучшенными показателями структуры и свойств; п.9. Разработка составов и совершенствование технологий изготовления эффективных строительных материалов и изделий с использованием местного сырья и отходов промышленности, в том числе повторного использования материалов от разборки зданий и сооружений; п.15. Развитие теоретических основ и технологии получения вяжущих композиций и сухих строительных смесей различного назначения.

Структура и объем работы

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

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

1.1 Самоочищающиеся строительные материалы

Мир постоянно стремится к все большей урбанизации, идет укрупнение городов. При этом рост промышленных объектов и укрупнение транспортных сетей приводит к увеличению концентрации вредных загрязняющих соединений. Летучие органические соединения и оксиды азота попадают в воздух, а затем оседают на фасадах зданий и сооружений, что вызывает беспокойство по нескольким причинам. Во-первых, нарушается эстетика фасадов зданий и сооружений, снижается долговечность отделочных материалов, что требует больших затрат на очистку и обслуживание городской среды. Во-вторых, большое количество загрязняющих соединений ухудшает качество воздуха, вредит здоровью жителей больших городов. Для многих городов, особенно промышленных центров, эти проблемы крайне актуальны. Разработка высокофункциональных строительных материалов со свойствами самоочищения поможет снизить остроту таких проблем. Применение в архитектуре городов "умных" материалов станет шагом к городам будущего, с чистой и безопасной средой при снижении затрат на ремонтные и очистительные работы.

В этой связи перспективно использование самоочищающихся строительных материалов, обладающих фотокаталитической активностью, т.е. способных разлагать сложные соединения-загрязнители вблизи себя и при непосредственном контакте с поверхностью. Такие материалы, во-первых, разлагая загрязнения на поверхности, способствуют поддержанию ее чистоты и внешнего вида, во-вторых, могут уменьшать концентрацию вредных соединений, повышая качество воздуха, и, в-третьих, могут бороться с микроорганизмами, вредными для здоровья человека и повреждающими строительные материалы [2,3,7–9].

Применение таких материалов не решит абсолютно всех проблем с очисткой городской среды, т.к. фотокаталитически активные строительные материалы не смогут справиться с большими объемами загрязнений, но могут снизить накопление

этих загрязнений, и, соответственно, снизить экологическую нагрузку на строительные объекты в городах.

Самоочищающиеся строительные материалы – относительно новое направление научных исследований, при этом строительное производство с использованием самоочищающихся материалов является инновационной деятельностью. Такие материалы могут быть использованы на объектах промышленного назначения, индивидуального строительства и/или обладающих культурной ценностью.

Первое значимое применение фотокаталитически активных материалов было проведено в Риме в 1996 году при строительстве церкви *Dives on Misericordia*, сооружение состояло из трех огромных белых парусов, при возведении которых использовались изделия из сборного железобетона, с использованием в составе добавки оксида титана (рис. 1.1). Также фотокаталитические бетоны – бетоны с добавками фотокатализаторов в составе, использовались в некоторых архитектурных проектах в Европе: *Cité de la Musique* (Шамбери, Франция, 2003 год), *Hotel de Police* (Бордо, Франция), *Saint John Court* (Монте-Карло, Монако), городские школы (Мортара, Италия, 1999 год), многоэтажных жилых комплексах (Остенде, Бельгия) [10].

Несмотря на то, что область самоочищающихся строительных материалов имеет небольшой практический опыт использования, состояние существующих объектов показывает недостаточную эффективность самоочищения. Например, фасады церкви в Риме из материалов на основе бетона с диоксидом титана спустя 16 лет не обладают высокой эффективностью самоочищения (рис. 1.2)



Рисунок 1.1 – Церковь Dives on Misericordia в Риме, построенная из сборных блоков на основе бетона с диоксидом титана



Рисунок 1.2 – Фасад церкви Dives on Misericordia в Риме спустя 16 лет эксплуатации

Спустя 16 лет проведена оценка состояния самоочищающихся фасадов и исследование состояния материалов – бетонных блоков. Материалы из фотокаталитического бетона имели следующие дефекты – мелкие и крупные

трещины, налипшие загрязнения, разрушение поверхности, большое количество микроорганизмов, оказывающих разрушающее воздействие на материал. Основная причина по мнению инженеров – негативное воздействие осадков из-за определенного вогнутого положения, обращенного к падающей воде, наличие и задержка на поверхности большого количества пуццолановой пыли. По данным исследователей фасадов причина такого состояния комплексная, но можно условно выделить 2 группы причин: некоторые характеристики проектирования (сложная конфигурация бетонных блоков двойной кривизны, непродуманная дренажная система и др.) и влияние условий эксплуатации (большое количество пуццоланового песка на территории нахождения сооружения, частые обильные дожди и др.). При этом интересно, что фотокаталитическая активность добавленного диоксида титана сохранилась со временем [11,12].

В России отсутствует практический опыт эксплуатации фотокаталитически активных материалов, в настоящее время введен в эксплуатацию только один объект – площадка из тротуарных бетонных плиток в г. Воронеж (рис. 1.3), срок ее эксплуатации на дату написания диссертации составляет 2 месяца.

При этом потенциал использования самоочищающихся строительных материалов вблизи автодорог и промышленных центров огромен. Высокая стоимость самоочищающихся материалов делает логичным уменьшение объема и массы таких материалов в строительстве, соответственно, хорошим вариантом будет создание фасадных плиток или штукатурных самоочищающихся материалов. Также актуально применение самоочищающихся штукатурок и мелкоштучных плиток для строительства в исторической части городов и ремонта существующих фасадов. В настоящий момент срок межремонтной эксплуатации фасадов в центре города и вблизи автомагистралей составляет 5 лет, рационально увеличение данного периода.



Рисунок 1.3 – Площадка из фотокаталитического бетона в г. Воронеж, площадь Детей

В настоящее время в России активно ведутся исследования, целью которых становится усовершенствование технико-экономических показателей фотокаталитически активных материалов.

Так, сотрудниками БГТУ им. В.Г. Шухова разработаны самоочищающиеся камни бетонные стеновые лицевые, в составе которых портландцемент, песок, гиперпластификатор и полифункциональный материал в виде разработанной анатаз-кремнеземной добавки. Камни бетонные стеновые лицевые обладают требуемой прочностью на сжатие, морозостойкостью, способностью к самоочищению и декоративными характеристиками. Этот материал требует небольшой концентрации фотокатализатора и доступной технологией производства [13]. Также разработана смесь строительных материалов,

используемая как добавка для бетонов с свойством самоочищения, смесь состоит из фотокатализатора и летучей золы. Обеспечивает высокую удобоукладываемость бетонной смеси, улучшает фотокаталитическую активность бетона, способствует достижению улучшенных свойств бетона – прочности, оптимального распределения пор [14]. Разработан искусственный камень из бетонной смеси с эффектом активного самоочищения поверхности в наружной среде воздуха для производства стеновых панелей. Бетонная смесь содержит цемент, микронаполнитель, песок, мрамор и фотокатализатор, представляющий собой композицию из оксида титана и окиси этилена. Также в состав смеси для искусственного камня с эффектом самоочищения входит пластификатор и функциональные добавки – релаксационный порошок, воздухововлекающая добавка. Данный состав обеспечивает сохранение самоочищения после механической обработки камня для обеспечения декоративных свойств. Искусственный камень на основе разработанной смеси имеет высокие прочностные характеристики – прочность на сжатие до 36 МПа, марку по морозостойкости F150-F200, марку по водонепроницаемости W4-W6 [15].

При этом на рынке строительных материалов представлено крайне мало самоочищающихся материалов, основная причина низкой распространенности – их высокая стоимость. Кроме того, нет достаточной массы исследований эффективности процесса самоочищения в разных погодных условиях, в частности при высокой влажности и отрицательных температурах, хотя исследования фасадов церкви в Риме подтверждают, что даже в относительно мягком климате Италии погодные условия оказывают значительное влияние на эффективность самоочищения материалов.

1.2 Принципы создания самоочищающихся строительных материалов

Свойство самоочищения материала во многом определяется структурой поверхности, с которой сталкивается частичка загрязнителя, а также механизмом смачивания поверхности. Идея создания самоочищающихся материалов была взята из наблюдений природных явлений – самоочищения листьев лотоса, передвижений геккона и водомерок. История самоочищающихся поверхностей начинается со священного лотоса, который является символом чистоты в Азии. Капли воды, падая на листья, собираются в шар и скатываются, дождевая вода смывает грязь с листьев лотоса, так что они самоочищаются, сейчас данный эффект в материаловедении называют «эффектом лотоса»[16].

В процессе исследований для описания структуры поверхности были введены теоретические модели. В 1936 году Венцель доказал, что смачиваемость материала зависит от физического состояния поверхности, ее шероховатости, чуть позже Кэсси и Бакстер подтвердили и описали связь между смачиваемостью гидрофобных поверхностей, их шероховатостью и пористостью [17].

Самоочищающиеся поверхности можно разделить на три категории: супергидрофобные, супергидрофильные и фотокаталитические.

Гидрофобность и гидрофильность поверхности могут быть оценены с измерением угла смачивания капли воды на поверхности материала в воздушной среде. Угол смачивания для гидрофильных поверхностей менее 90° , для гидрофобных в интервале от 90° до 180° [18,19].

1.2.1 Создание супергидрофобной поверхности

В настоящий момент в качестве самоочищающихся материалов доступны в строительном производстве материалы с супергидрофобной поверхностью.

Существует две модели гидрофобных поверхностей: одна из них, когда шероховатости поверхности довольно велики, из-за чего поверхностное натяжение

капли жидкости нарушается с помощью силы тяжести самой жидкости, следовательно, жидкость смачивает поверхность. Такая модель названа равновесным состоянием Венцеля. По второй модели, названной равновесным состоянием Кэсси и Бакстера, поверхностное натяжение не нарушается, в этом случае гидрофобные поверхности имеют регулярную структуру, состоящую из выступов меньшего масштаба – субмикронного и нанометрового размера. В пространстве между этими выступами находится атмосферный газ, и граница раздела между каплей и поверхностью выглядит как жидкость – газ – твердое тело. Таким образом капли воды касаются лишь этих выступов и не могут «зацепиться», силами поверхностного натяжения остаются в шарообразной форме, они смывают частички пыли и грязи, увлекая их за собой при скатывании с поверхности [16].

Создание супергидрофобной поверхности защищает материал от влаги, что повышает способность материала противостоять коррозии, а также снижает вред пониженных температур во время замораживания и оттаивания материала. Создание и исследование самоочищающихся материалов с супергидрофобной поверхностью ведутся уже более 20 лет [20, 21].

Поверхность строительных материалов имеет неупорядоченную структуру, характеристика поверхности обладает широким диапазоном сложно контролируемых в процессе создания свойств, таких как шероховатость и пористость. Соответственно, получение гидрофобной поверхности у строительного материала процесс сложный, поэтому для получения гидрофобной поверхности строительного материала целесообразно его обработка специальными химическими составами.

Обычно гидрофобную поверхность получают химическим или ионным травлением, также существует метод опрыскивания полисилоксаном, осаждения карбида кремния, напыления полимеров, как правило, такие технологии дорогостоящи [22]. При этом использование супергидрофобных поверхностей в практических условиях выявило негативные последствия во времени, а именно снижение гидрофобизации поверхности вследствие ее загрязнения твердыми

частицами [23]. Гидрофобные поверхности создаются по образу листьев лотоса в природе, но поверхность листьев лотоса очищается в процессе метаболизма их воскового слоя на протяжении всей жизни растения, такой процесс воспроизвести в практических условиях в настоящее время невозможно. Гидрофобная поверхность создается при помощи шероховатости определенной степени, обеспечивающей «несмачивание» поверхности. Соответственно, загрязнения в жидкой фазе не могут осесть на поверхности, а частицы загрязнений в твердой фазе могут нарушить заданную необходимую для гидрофобизации шероховатость.

Таким образом, в настоящее время более перспективны исследования способов создания самоочищающихся покрытий для строительных конструкций с созданием супергидрофильной и фотокаталитически активной поверхности.

1.2.2 Создание супергидрофильной поверхности

Супергидрофильность – важное свойство поверхностей, которое может наделять материалы самоочищающейся способностью. Капли воды могут растекаться и образовывать тонкую пленку на супергидрофильных поверхностях. Когда дождь или легкие брызги воды попадают на такие поверхности, они могут вклиниваться в пространство между основанием и любой присутствующей пылью, смывая пыль [24].

Среди большого разнообразия супергидрофильных материалов оксид титана (TiO_2) наиболее доступен и, следовательно, перспективен. Кроме того, когда пленка TiO_2 облучается УФ-светом, на поверхности пленки образуются возбужденные носители заряда (электроны и дырки). В процессе фотокаталитической реакции фотокатализатор TiO_2 разлагает органические загрязнения путем поглощения света с энергией, равной или большей, чем его энергия запрещенной зоны, и поддерживает чистоту поверхности [25].

1.2.3 Использование фотокатализаторов

Фотокатализ – это запуск или ускорение химической реакции под действием ультрафиолетового, инфракрасного или видимого излучения в присутствии фотокатализатора, поглощающего энергию, с другими компонентами реакции. Реакция фотокатализа может повторяться многократно, т.к. фотокатализатор восстанавливается после завершения процесса [26].

Гетерогенный фотокатализ – это область исследований процесса фотокатализа, возникающего на границе раздела двух фаз, соответственно, для области строительного материаловедения это система твердое тело-газ. Процесс фотокатализа происходит на поверхности строительного материала при облучении его светом с определенной необходимой энергией. При этом достаточно небольшой концентраций фотокатализатора в объеме материала порядка 1-5%, при большем количестве фотокатализатор может оказывать влияние на физико-механические характеристики строительного материала [2,5,27].

Когда поверхность облучается светом с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, т.е. энергия падающего света больше, чем разность энергий между валентной зоной и зоной проводимости, происходит поглощение фотонов веществом и возбуждение электронов – переход электрона из валентной зоны в зону проводимости. Таким образом генерируется пара электрон-дырка, которая может взаимодействовать с адсорбированными молекулами на поверхности, приводя к разложению таких соединений и летучих веществ. Это обеспечивает чистоту поверхности [28].

Также при облучении электроны реагируют с кислородом, восстанавливая его до гидроксильного радикала, а положительно заряженные частицы взаимодействуют с водой с образованием радикалов. Таким образом идет процесс поверхностного гидроксирования, которое обеспечивает супергидрофильность, что в свою очередь также способствует процессу очищения поверхности [29].

Многие соединения обладают способностью к фотокатализу, при этом внешние условия среды сильно влияют на ее эффективность [30–37].

Также важна и граница раздела фаз – твердое тело-газ, твердое тело-жидкость. В водной среде и на воздухе один и тот же фотокатализатор может обладать разной эффективностью [38–40].

В качестве фотокатализаторов обычно используют полупроводники, у которых между зоной проводимости и валентной зоной небольшая энергетическая щель – ширина запрещенной зоны. Работы ученых, появившиеся в 1980-х годах, дали распространение диоксиду титана в роли фотокатализатора, а затем пошло развитие фотокатализаторов не только на основе чистого оксида титана [7,28,41].

1.3 Проблемы измерения способности строительных материалов к самоочищению

Процессы фотокатализа, лежащие в основе процессов самоочищения, сложны как в моделировании, так и в наблюдении. Для наблюдения процесса самоочищения в настоящее время существует некоторое количество способов, многие из которых стандартизированы (в основном зарубежом), притом, что в России единственным документом является ГОСТ 57255-2016 «Бетоны фотокаталитически активные самоочищающиеся. Технические условия», где описаны два способа определения самоочищения материалов.

После изучения существующих нормативных документов и научных трудов по изучению эффективности самоочищения, а также собственных исследований на стадии подготовки к экспериментам, определены три основные группы способов оценки самоочищения материалов:

- по изменению окраски органического красителя на поверхности материала под действием УФ-света (самые распространённые используемые красители – родамин Б (розовый) и метиленовый синий). К данной группе также можно отнести оценку изменения количества сажи на поверхности, измеряемое также по изменению окраски;

- по изменению концентрации газа, в среде которого находится образец под действием УФ-света (наиболее часто используется газ азот);

– по изменению контактного угла капли воды на облучаемой УФ-светом поверхности, покрытой органическим «загрязнителем» (в качестве «загрязнителя» обычно используется олеиновая кислота).

1.3.1 Метод оценки деградации цвета красителей, нанесенных на поверхность материала

Первая группа способов представлена в следующих стандартах: итальянский UNI 1259-2016, где в качестве красителя используют родамин В, а сам метод часто называют родамин-тест и ISO 10678:2010, где красителем является метиленовый синий.

Результаты экспериментов, проведенных методом разложения органических красителей, встречаются в литературе наиболее часто [42–45].

Основан этот способ на том, что на поверхность образца наносят краситель, фиксируют цветовые характеристики фотографированием, а после облучения УФ-светом фиксируют изменение цвета фотографированием в тех же условиях.

Оценка по данному стандарту проводится при помощи колориметрического метода, в котором используется органический краситель родамин В, имеющий ярко розовый цвет. Вначале образцы окрашивают раствором родамина В, после чего облучают светом ультрафиолетового спектра в течение 26 часов, далее замеряют насколько изменился цвет покрытия. Зная, что для фотогенерирования пар электрон-дырка оксиду титана необходима энергия фотонов равная 3,2 эВ, то при использовании в качестве фотокатализатора анатаза, применяют лампу-облучатель с длиной волны 390-410 нм. Согласно итальянскому UNI 1259-2016 после 4 часов облучения изменение цветового фона красителя родамина В на поверхности материала должно составлять не менее 20%, а после 26 часов не менее 50%, в таком случае исследуемая поверхность будет считаться фотокаталитически активной. Измерение цвета поверхности заметно визуально, количественную оценку можно получить с помощью фотографирования при постоянных условиях по системе CIELAB, в которой можно получить цветовые координаты плоских изображений.

Изменение цвета оценивают визуально, после чего с помощью компьютерных программ получают численные значения деградации красителя. Анализ цифровых данных изображений может проводиться с помощью программного обеспечения, например, ImageJ, в нем определяются координаты RGB, далее они конвертируются в систему CIELAB с использованием цветовых координат $L^* a^* b^*$, где L – светимость, а и b – координаты колориметрии, которые представляют собой измерение цветового тона в двухмерной плоскости.

Количественно деградацию красителя, и, соответственно, эффективность самоочищения для фотокаталитически активного белого образца с нанесенным на поверхность красителем розового цвета, можно посчитать по формуле:

$$R_E = \frac{|a_t - a_{исх}|}{a_{исх}} * 100 \quad (1.1)$$

где $a_{исх}$ – координата в системе CIELAB исходного цвета красителя на материале;

a_t – координата в системе CIELAB цвета красителя после облучения в течении t часов.

В данной формуле используется только координата a , т.к. изменение цвета происходит только по оси a в системе CIELAB.

К данной группе также можно отнести способ с разложением сажи на поверхности, описанный в статье [46]. В эксперименте на образцы равномерно наносили сажу определенной морфологии (Printex-U, поставляемая компанией Evonik) в определенном количестве, далее после облучения, исследовали фотографированием с помощью компьютерных программ разложение сажи на поверхности, тем самым выявили возможность избавляться от налета сажи при помощи фотокаталитических процессов (рис. 1.4).

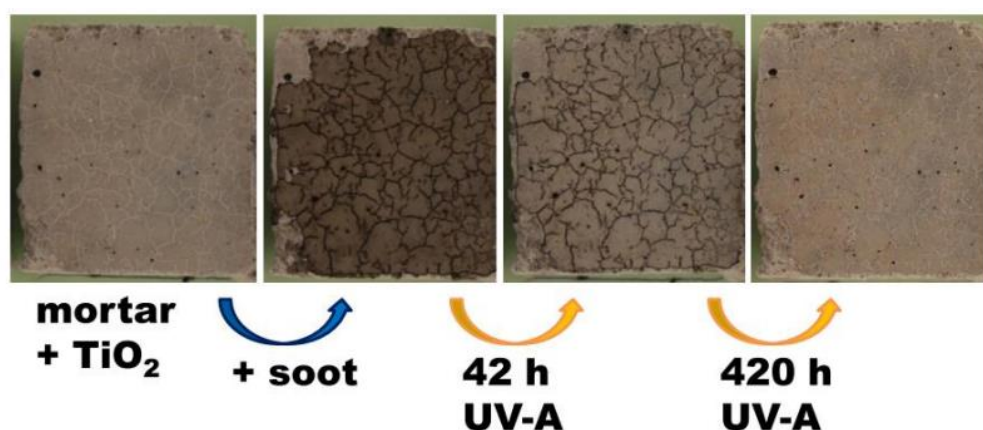


Рисунок 1.4 – Результаты разложения сажи на поверхности материала [46]

У данной группы способов основными преимуществами являются сравнительная простота и наглядность (рис. 1.5.). Результаты представлены визуально и количественно, что позволяет провести хороший сравнительный анализ в рамках эксперимента.

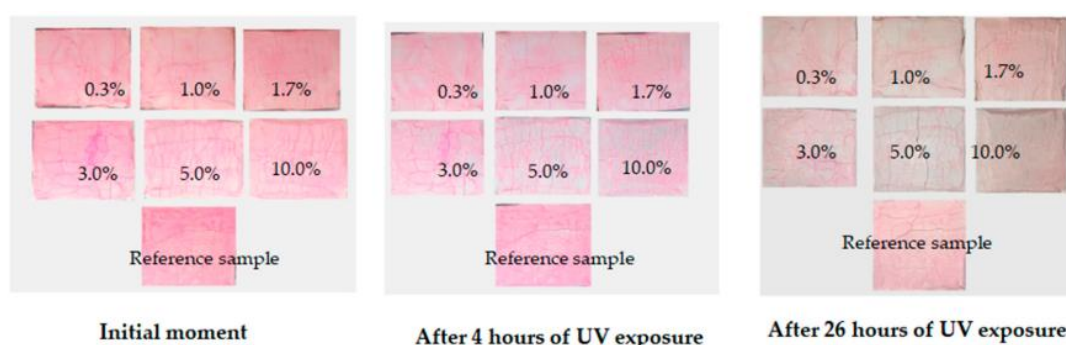


Рисунок 1.5 – Результаты разложения красителя родамина В на поверхности материала, описанные в статье [47]

По причине широкого распространения данных способов можно попытаться провести сравнение с результатами других исследователей. При этом важно понимать, что этот способ чувствителен к точности соблюдения методики, а также изменению параметров внешней среды (освещение, влажность и температура в лаборатории). Также на результаты могут повлиять условия фотографирования, условия нанесения красителя, структура поверхности образцов, цвет образцов и

другое. Далее описаны критические моменты в данной группе методов, которые необходимо учитывать при проведении испытаний.

Во-первых, обычно для расчета используют одну цветовую координату, ту, которая соответствует красителю родамину В (координата а) или метиленовому синему (координата в), т.к. подразумевается, что исследуемый материал имеет нейтральный белый/серый цвет. При этом в стандартах нет точных инструкций для образцов разных цветов. Т.е. в исследованиях процессов самоочищения цветных материалов необходимы изменения в расчетных формулах, например, для исследования керамических образцов красноватых оттенков некоторые исследователи используют все цветовые координаты [48].

Второй важный момент при работе с красителями в качестве показателей процесса самоочищения – процесс сенсibilизации красителей. Органические красители, используемые в качестве «загрязнителей» в тестах на самоочищение способны к процессу сенсibilизации. В общем, механизм сенсibilизации заключается в том, что свет определенной длины волны (длина волны зависит от типа красителя) поглощается молекулой красителя, при этом образуется возбужденная молекула – это нестабильный катион-радикал красителя, который может разлагать окружающие соединения, что в свою очередь приводит к обесцвечиванию красителя, т.к. появляются более простые соединения вместо исходных молекул. К тому же катион-радикал красителя легко возбуждает полупроводник-фотокатализатор. Возбужденный полупроводник-фотокатализатор может опять взаимодействовать с красителем. В таком случае процесс сенсibilизации запускает процесс фотокатализа [49].

Процессы сенсibilизации и фотокатализа могут идти параллельно, т.е. полученные результаты по эффективности разложения красителя могут не отражать истинную картину фотокаталитической активности материала. Разделить процессы сенсibilизации и фотокатализа можно при сравнении спектров поглощения фотокатализатора и красителя. Ожидается, что сенсibilизация

происходит при энергиях, которые не поглощаются фотокатализатором, и что сенсibiliзирующая активность коррелирует со спектром поглощения красителя.

Некоторые красители могут сенсibiliзировать при облучении светом определенных длин волн, которые находятся в интервале видимого света [50]. Поэтому в экспериментах важно использовать оборудование для облучения образцов с такой длиной волны, к которой «чувствителен» фотокатализатор, но которая не способна возбудить краситель.

Самый распространенный краситель в исследованиях родамин Б – это кислородосодержащий гетероциклический ксантоновый краситель, который разлагается посредством сенсibiliзации в присутствии полупроводника в видимом спектре света [49]. Поэтому для получения качественных результатов целесообразно использовать при его применении лампу УФ-света с определённой длиной волны.

Во многих работах по изучению эффективности фотокатализаторов не упоминается, присутствует ли эффект сенсibiliзации [50], при том, что в настоящее время есть точные рекомендации не использовать красители в экспериментах в видимом свете [51].

В-третьих, органические красители имеют собственную определенную степень разложения под действием ультрафиолета. Процесс прямого фотолиза – деградации цвета красителя без фотокатализатора, может быть при всех видах светового облучения, фотолиз изучается во многих работах: по результатам разных исследований вклад этого процесса составляет около 30% за стандартное время облучения по родамин-тесту (26 часов) [52]. В наших экспериментах с красителем родамином Б у образцов без фотокаталитически активных компонентов также получены результаты собственной деградации цвета красителя 30-32% (табл. 2.2, рис. 2.4).

Таким образом, метод определения изменения деградации цвета красителя, нанесенного на поверхность материала, требует корректировки при использовании цветных материалов.

1.3.2. Метод оценки изменения контактного угла воды на поверхности «загрязненного» материала

Вторая группа методов основана на разложении органического соединения на поверхности образца, и определяет изменение контактного угла между каплей воды и поверхностью, «загрязненной» этим органическим соединением. Такой способ описан в российском стандарте ГОСТ 57255-2016 «Бетоны фотокаталитически активные самоочищающиеся. Технические условия». Способ заключается в том, что олеиновую кислоту наносят на образец, далее облучают УФ-светом, благодаря чему органические молекулы кислоты подвергаются разложению в процессе фотокатализа и количество кислоты уменьшается, а капля воды сильнее растекается по материалу, это регистрируется уменьшением контактного угла капли.

По сравнению с предыдущей группой данный способ также довольно наглядный, но при исследовании минеральных строительных материалов требует большого количества повторов опыта для минимизации ошибок из-за неоднородности поверхности материалов.

В данном способе шероховатость образцов может сильно повлиять на значения эффективности самоочищения, а некоторые материалы испытывать данным способом нецелесообразно. В случае, если поверхность образца имеет определенную шероховатость, обеспечивающую ему эффект гидрофобизации (подобный эффекту лотоса) [24], то и без покрытия олеиновой кислотой можно получить большой контактный угол с водой, в этом случае покрытие образца олеиновой кислотой, выступающей «принудительной гидрофобизацией», не будет иметь смысла.

Шероховатость влияет на развитость площади поверхности, это может прямо влиять на показатели эффективности разложения кислоты. Как описано в исследованиях [53], наибольшая площадь поверхности обычно соответствует средней шероховатости. Для любого материала существует точка шероховатости, при которой доступная поверхность максимальна. В случае высокой

шероховатости с крупной открытой пористостью пор часть кислоты на поверхности образца может задерживаться в этих порах, оказываясь частично в тени от излучения, не подвергаясь разложению. В случае низкой шероховатости образцы могут иметь очень гладкую поверхность, тогда толщина слоя кислоты будет выше, а эффективность разложения при равных прочих условиях снизится.

Таким образом, структура поверхности образцов оказывает значительное влияние на оценку эффективности самоочищения методом определения изменения контактного угла воды на поверхности материала, «загрязненного» органическим соединением.

1.3.3. Метод оценки разложения частиц-загрязнителей в воздушной среде

Третий вид методов измерения процессов самоочищения – методы, основанные на разложении газов. По российскому стандарту ГОСТ 57255-2016 «Бетоны фотокаталитически активные самоочищающиеся. Технические условия» используется газ азот. Способ основан на подсчете разложения (минерализации) оксидов азота. Для этого способа помимо УФ-облучателя необходимы система подачи испытательного газа, реактор и газовый анализатор. Данный метод требует достаточного технического оснащения, а также он менее наглядный в сравнении с предыдущими.

По результатам различных исследований шероховатость поверхности также значительно влияет на результаты эффективности самоочищения, полученные по методу разложения газа: чем более шероховатая поверхность, тем выше получатся результаты, определённые этим методом [53].

Та же шероховатость поверхности может противоположным образом действовать при использовании двух первых описанных методов, т.к. равномерное нанесение красителей и органических кислот на поверхность с высокой степенью шероховатости затруднено, и к тому же красители и кислоты могут попадать в "ямы" на поверхности, куда не падает прямой свет от лампы, поэтому в таких

"ямах" из-за меньшего количества энергии снижается степень фотокаталитической активности, следовательно, степень самоочищения. Таким образом, определяя самоочищение у одного и того же образца, по одной группе методов можно получить более высокие результаты самоочищения, а по другой группе методов заниженные.

1.3.4. Пути повышения точности методов измерения способности к самоочищению

В области строительного материаловедения все существующие методы измерения эффективности самоочищения дают условные результаты, не подходящие для сравнительного анализа, таким образом затруднительно получить объективную оценку эффективности самоочищения. Возможное решение данной проблемы – сравнение с эталонным фотокатализатором (например, во многих исследованиях проводят эксперименты с фотокатализатором Degussa P25 производителя Evonik) [54,55]. При этом, чтобы приблизиться к истинной оценке, важно не просто сравнить результат изучаемого фотокатализатора с известными данными других исследований, а важно взять эталонный фотокатализатор, например, Degussa и использовать его в тех же исследуемых условиях (исследуемый материал, условия облучения, «загрязнители»). Данный способ может определять значения, близкие к истинным, позволяющие сравнивать фотокатализаторы между собой, при этом он не всегда возможен.

Также существуют способы наблюдать фотокаталитическое разложение веществ на поверхности материала при помощи красок-индикаторов фотокаталитической активности, таких как Acid Violet 7 и Basic Blue 66, существуют подходящие для такой работы чернила, содержащие резазурин, меняющий цвет в процессе фотокатализа. Эксперименты с такими красками могут быть аналогами теста с красителями, при этом с красками-индикаторами вероятность получения качественных результатов выше, т.к. они более «чувствительны» к фотокатализу. [56]

При использовании существующих методов, описанных в стандартах, для строительных материалов важно учитывать следующие факторы:

- особенности материала (тип вяжущего, структура, пористость и шероховатость поверхности, pH и др.);
- условия облучения (интервал длин волн, мощность лампы, влажность и температура среды и др.);
- характеристики веществ-«загрязнителей» (концентрация, фотохимические характеристики и др.).

Таким образом, в настоящее время при использовании стандартных методик, невозможно получить истинные, сравнимые между собой результаты эффективности самоочищения. Т.е. необходим комплексный подход к методам исследования эффективности самоочищения. Важно использовать не менее двух кардинально разных методов для определения эффективности самоочищения, проводить корректировку методик при необходимости, накапливать большой массив результатов, учитывать структуру поверхности и характеристики материала для получения достоверной количественной оценки самоочищения материала, следить за условиями облучения и характеристиками «загрязнителей».

1.4 Фотокаталитически активные соединения, придающие строительным материалам способность к самоочищению

1.4.1 Модификации оксида титана, их влияние на фотокаталитическую активность

Амфотерный оксид четырехвалентного титана – важный продукт химической индустрии, который изготавливается из титановой руды и имеет широкое применение в различных областях производства. У данного соединения есть несколько распространенных природных модификаций с тетрагональной сингонией – анатаз и рутил, с ромбической сингонией – брукит. Последний встречается очень редко и считается коммерчески неинтересным для получения.

Первые два широко распространены и востребованы – анатаз и рутил обычно получают хлорным или сульфатным способами [28].

При создании самоочищающихся материалов важно знать, что у анатаза и рутила разные способности к фотокатализу, хотя и один тип сингонии. Ширина запрещенной зоны равна 3,2 и 3,0 эВ для анатаза и рутила соответственно. При этом рутильная фаза обладает меньшей способностью к фотокатализу, а, следовательно, к самоочищению, антибактериальным свойствам и гидрофильности. Предпочтительнее использовать при создании самоочищающихся материалов анатазную модификацию оксида титана. При этом нужно знать, что анатазная модификация переходит в рутильную при нагревании до температуры 600-700 °С, и это необратимый процесс. Соответственно нагревать до высоких температур самоочищающиеся поверхности не рекомендовано [7,26].

В области исследований процессов самоочищения материалов существует эталонный оксид титана с доказанной высокой фотокаталитической активностью Degussa P-25 (производство компании Evonik), который используют для сравнения с исследуемыми фотокатализаторами. Degussa изготавливают методом аэросил-процесса. Исследования этого фотокатализатора показало, что он состоит полностью из оксида титана, но разных фаз: аморфной, анатазной и рутильной, при этом анатазной фазы в нем содержится в 4 раза больше. Некоторые частицы этого фотокатализатора состоят из аморфной фазы и какой-либо кристаллической, другие частицы из анатазной фазы, покрытой тонким слоем рутильной. Такой сложный состав фотокатализатора обеспечивает ему высокую эффективность.

Также часто в качестве эталона используют оксид титана анатазной модификации в наноразмере до 7-10 нм, являющийся пудрой с удельной поверхностью 250-300 м²/г, который наиболее доступен для приобретения [57,58].

При использовании оксида титана в качестве фотокатализатора важно понимать некоторые его свойства. Во-первых, значения ширины запрещенной зоны анатаза и рутила говорят о том, что оксид титана обеих модификаций может быть возбужден только ультрафиолетовым излучением с длиной волны до 405 нм,

что составляет около 5 % солнечного спектра [26,59] Так, например, фасады церкви Dives on Misericordia в Риме, построенной из сборных блоков на основе бетона с диоксидом титана, показывали бóльшую эффективность самоочищения в лабораторных условиях под действием УФ-света, чем в реальных [11]. Соответственно, расширение способности поглощения света фотокатализатором из видимой области спектра, приведет к повышению эффективности фотокатализа.

Во-вторых, образующиеся пары электрон-дырка могут подвергаться рекомбинации, т.е. захвату образовавшегося свободного электрона другой свободной дыркой, таким образом пары обмениваются электронами и нейтрализуются. При этом обычно для всех материалов временные промежутки рекомбинации достаточно малы и составляют от 1,5 до 15 минут [59].

Соответственно, пар электрон-дырка становится меньше, т.е. часть полученной материалом энергии из света расходуется неэффективно. Уменьшение концентрации пар электрон-дырка снижает фотокаталитическую активность материала. Процесс рекомбинации электронов и дырок зависит от многих факторов – общей структуры материала, дефектов кристаллической решетки, примесей [7,26,41].

В-третьих, фотокаталитически активные соединения титана в объеме материала должны быть на наноразмерны для обеспечения максимальной эффективности [60–63].

1.4.2 Композиционные фотокатализаторы, в том числе железосодержащие фотокатализаторы

Оксиды железа представляют интерес для исследователей процесса фотокатализа из-за малой ширины запрещенной зоны, которая требует меньше энергии для образования пар электрон-дырка и дальнейшего запуска процессов окисления и восстановления. Как и в случае с титаном на фотокаталитическую активность железа влияет размер и форма частиц [64].

Часто в качестве компонентов, улучшающих характеристики оксида титана, предлагают использовать оксиды железа, цинка и кремния [5,12,25,65–68], из которых наибольший интерес представляют оксиды железа, т.к. железосодержащие соединения часто встречаются в составе строительных материалов либо в качестве примесей в сырье, либо как добавки-пигменты. Железосодержащие пигменты широко используются в составах бетона, керамики, тротуарной плитки, цветных красок и сухих строительных смесей. Цветовой дизайн железосодержащих пигментов развивается, представляя все новые варианты цветовой палитры – желтых, красных, зеленых, черных оттенков, содержание оксидов железа в пигментах может достигать 95%.

При этом оксиды железа являются соединениями-полупроводниками, способными к фотокатализу. Оксид железа (III) является полупроводником n-типа, имеет ширину запрещенной зоны 2,0-2,3 эВ, оксид железа (IV) состоит из ионов Fe^{2+} Fe^{3+} , может быть проводником n- и p-типа, имеет ширину запрещенной зоны 0,1 эВ. Некоторые оксиды железа поглощают свет длиной волны до 600 нм, это до 40-45 % солнечного спектра. Также в качестве достаточно эффективного фотокатализатора может использоваться природное соединение – гетит, модификации которого имеют ширину запрещенной зоны не менее 2 эВ [34,69]. Соответственно, некоторые соединения железа могут быть фотокаталитически активными в спектре видимого света, что может быть достаточно эффективно по сравнению с оксидом титана [37,70]. При этом пигменты и большинство примесей оксидов железа высокодисперсны, их частицы могут иметь наноразмеры, а высокая площадь поверхности фотокатализаторов позволяет обеспечить высокую эффективность разложения органических загрязнителей [5,12].

Оксиды железа широко изучены как добавки-фотокатализаторы для очистки водных сред, т.к. обладают свойством суперпарамагнетизма, благодаря которому после очистки воды можно извлечь фотокатализатор и использовать его повторно. В области строительного материаловедения оксид железа как фотокатализатор менее изучен несмотря на то, что его фотокаталитическое действие известно.

Находясь вблизи поверхности железосодержащий фотокатализатор запускает окислительно-восстановительные реакции, приводящие к разложению некоторых органических загрязнений до простых безопасных соединений, но основной его вклад в эффективное самоочищение состоит в запуске процесса поверхностного гидроксирования (взаимодействие с кислородом и водой), которое обеспечивает супергидрофильность поверхности [71].

1.4.3 Многосоставные фотокатализаторы

Как известно по накопленному опыту изучения процесса фотокатализа, фотокатализаторы, состоящие из двух полупроводников или с добавлением металлов, представляют перспективное направление исследований. Составные катализаторы показывают эффективность на порядок превышающую эффективность эталонных соединений.

Использование составных систем может, во-первых, увеличить интервал длин волн света, используемых для возбуждения электронов, соответственно, расширить долю видимого света, используемого для фотокатализа. Во-вторых, оптимизировать структуру, распределение фотокатализатора в объеме материала, соответственно, снизить степень рекомбинации пар электрон-дырка. В-третьих, увеличить удельную поверхность фотокатализатора за счет нанесения его на подложку.

Внесение незначительного количества благородных металлов на поверхность фотокатализатора может изменять скорость фотокаталитической реакции. Происходит подавление электрон-дырочной рекомбинации, т.к. электрон переходит на металл, а дырка свободно мигрирует к поверхности и вступает там в реакции. Например, на практике хорошо изучена система Pt/TiO₂ [72–76]. Также ведутся работы по получению высокоэффективных фотокатализаторов на основе титана и висмута [62, 77–79].

Фотокатализаторы, состоящие из титана и другого полупроводника, обладают высокой эффективностью, т.к. улучшают разделение зарядов и

расширяют диапазон действующего света. Для возбуждения второго полупроводника с меньшей шириной запрещенной зоны необходима энергия меньшая, чем для прямого возбуждения TiO_2 . Таким образом электрон со второго полупроводника переходит в зону проводимости оксида титана, тем самым улучшая разделение зарядов у оксида титана и увеличивая фотокаталитическую активность системы. Огромное число исследований показало, что оксидные нанесенные системы показывают лучшую эффективность, нежели массивные оксиды. В нанесенных оксидных системах обычно используются инертные или малоактивные соединения, например, SiO_2 , MgO [32,61,80–82].

Значимую область исследований занимают работы с многосоставными фотокатализаторами с использованием оксидов титана и кремния. Пуццолановая активность второго оксида положительно влияет на физико-механические характеристики бетонных материалов, улучшает адгезию фотокатализатора к материалу. Также пуццолановая составляющая снижает степень карбонизации поверхности, что обеспечивает долговечность фотокаталитической активности [83].

Железосодержащие фотокатализаторы обладают намагниченностью, их применение рационально для очистки водных ресурсов, т.к. возможно удаление их из очищаемой жидкости и повторное использование [33]. При этом совместное использование фотокатализаторов на основе железа и титана обнаружило множество вопросов.

Часть исследований показывают высокую эффективность работы добавок – сложных составных оксидов титана и железа, которые, кроме этого, обладают магнетизмом, большей экономической доступностью, возможностью работы в видимом спектре [70,84–86].

В этой области даже есть интересное направление исследований природных фотокатализаторов на основе ильменита – природного сложного оксида титана и железа [87–92].

Разработаны многосоставные добавки, часть которых может обладать фотокаталитической активностью, а часть – нет. Например, добавка, полученная механическим твердофазным методом с использованием гетита $\alpha\text{-FeOOH}$ и шизолитической губки люффа (LAS), компоненты имеет фотокаталитическую активность выше в 2,5 раз и адсорбционную способность для загрязнений выше в 6 раз, чем только у гетита $\alpha\text{-FeOOH}$ [69].

Существуют также многосоставные фотокатализаторы, не находящиеся в прямом взаимодействии друг с другом, т.е. когда в материал добавляют несколько соединений для получения высокой эффективности самоочищения. Примером является использование фотокатализаторов совместно с пигментами в цветных материалах благодаря тому, что многие пигменты являются соединениями-полупроводниками, способными к фотокатализу. Большинство пигментов имеют оттенок желто-красно-черной палитры и являются железосодержащими соединениями. О совместной работе железосодержащих пигментов и фотокатализаторов мало работ [93]. При этом, как описано в п.1.3, получение истинных результатов исследований в данной области затруднено спецификой методологии определения эффективности самоочищения (влияние характеристик поверхности и исходного цвета материала на численные результаты некоторых тестов). Часть исследований показывают положительный эффект при совместном введении соединений железа и титана, исследователи предполагают повышение эффективности из-за расширения диапазона длин волн, ингибирования электронно-дырочной рекомбинации [94–96].

Но часть исследований показывают ухудшение работы классических добавок-фотокатализаторов в присутствии соединений железа, отрицательное влияние исследователи объясняют снижением адсорбции загрязнителей на поверхности, увеличением степени рекомбинации, а также сдвиге активных диапазонов длин волн [93,97,98].

При этом в исследовании [98] говорится об изменении энергии поглощения материалов в зависимости от составов (анатаза и разными соединениями железа),

т.е. о сдвиге активных диапазонов длин волн, но не наблюдается корреляции между изменениями энергий поглощения и эффективностью самоочищения.

Противоречивые выводы исследователей в теме совместного применения фотокатализаторов (на основе анатаза) и железосодержащих соединений-полупроводников говорят о сложности процесса и влиянии множества факторов на процесс самоочищения, а также о необходимости дополнительных исследований.

1.5 Отходы, включающие фотокаталитически активные примеси, их утилизация и использование

Производство фотокатализаторов – комплексный процесс, сложный с химической точки зрения. Основная сложность существующих способов получения – плохая масштабируемость технологии из лабораторных условий на производственный уровень. Также фотокатализаторы могут иметь высокую стоимость не только из-за сложной технологии производства, но и из-за сырья (высокоэффективными химическими элементами в данной области считаются благородные металлы). При этом строительное материаловедение – область науки, где сложность химических процессов несколько ниже, чем в других областях, таких как высокоэффективные пленки, получение водородной энергии, мембраны для очистки водных ресурсов от нефти. Для строительного материаловедения может представлять интерес использование титаносодержащих отходов, т.к. использование отходов в качестве компонентов широко распространено в области производства строительных материалов.

Титан является достаточно распространенным химическим элементом по содержанию в земной коре. Основные минералы, содержащие титан – рутил, ильменит и перовскит. Рутил и ильменит представляют собой минералы, представленные соединениями титана и железа, перовскит является титанатом кальция. Рутил является природным диоксидом титана (в нем концентрация титана достигает 95%), в ильменитовых руда количество титана примерно 50-55%, а в перовските достигает 58% [88,92].

Ильменитовая руда, являясь в основном титанатом железа, была найдена впервые на Урале. Существует множество способов обогащения титановых руд, а также производства на их основе диоксида титана.

Основной способ получения диоксида титана из ильменитового концентрата (обогащенной ильменитовой руды) – сернокислотный способ. Это один из двух основных широко распространённых способов производства диоксида титана в настоящее время, второй – хлорный метод. В процессе сернокислотного способа происходит разложение ильменита в концентрированной серной кислоте с образованием сульфатов титана и железа, далее идет растворение новообразований в воде. Происходит восстановление трёхвалентного железа до двухвалентного, кристаллизация железного купороса, выпадение его в осадок и очистка раствора от выпавших в осадок кристаллов. Далее идет гидролиз метатитановой кислоты, прокаливание осадка и получение кристаллического диоксида титана [99].

Сернокислотный метод глубоко изучен, требует низких затрат на реагенты (серную кислоту), но имеет серьезный недостаток – большое количество отходов производства, отработанного травильного раствора (ОТР). Утилизация отработанной серной кислоты обычно проходит способом нейтрализации с помощью извести или известняка. Таким образом на 1 т готового продукта диоксида титана образуется 4,0-8,0 м³ нейтрализованного шлама, это 311 кг сульфата кальция– при нейтрализации известняком и 324 кг – известью, и около 58 кг оксидов металлов. По сути, нейтрализованные шламы являются искусственным гипсом с примесями гидроксида кальция, сульфатами железа и другими оксидами металлов [100].

Без специальной обработки данный отход не пригоден для применения в строительном материаловедении, хоть и имеет в своем составе большую долю двуводного гипса, шлам имеет много примесей, влияние которых на свойства строительных материалов требует изучения.

В зарубежной литературе такой шлам называют красным гипсом, т.к. он имеет рыжеватый цвет из-за высокой концентрации железосодержащих примесей [6].

В большинстве случаев красный гипс утилизируют в специальные резервуары и оставляют на хранения [101]. Шламонакопители красного гипса не являются полностью безопасными, шлам может попадать в близлежащие водоемы и повышать кислотность осадков, что несет вред растительности и животному миру, а также влияет на здоровье человека [6,102]. При накоплении красный гипс создает неоднородные участки слоев, которые могут содержать железо, кальций, алюминий, магний и другие щелочные соединения. Это делает восстановление растительности в области шламонакопителей сложным [103].

Существует несколько способов использования красного гипса. Красный гипс может быть использован в области народного хозяйства, например, для мелиорации солонцовых земель [100]. Установлено, что смесь обожжённого красного гипса и цемента может использоваться для стабилизации почвы, находящейся под воздействием выветривания за счет образования связей между частичками и уплотнения структуры [104].

В геотехнических работах красный гипс смешивали с отходами гипсокартона, известью, портландцементом для получения смеси для обратной засыпки траншей, не требующей уплотнения. Полученная смесь имела высокие прочностные характеристики, морозостойкость, сульфатостойкость для применения в дорожном строительстве [105].

Красный гипс может быть использован в качестве сырья для производства химических соединений. Предложен способ получения сульфата кальция из красного гипса с высоким содержанием кристаллического ангидрита, также извлечения ионов кальция и железа в виде гипса и гидроксида железа [106]. Также возможно самообогащение красного гипса с использованием углекислого газа и аммиачной воды с получением твердофазного продукта с высоким содержанием железа 39-45 % [107].

Красный гипс также нашел применение в области строительного материаловедения. Красный гипс успешно использовался в качестве добавки к клинкерной массе перед обжигом при производстве цемента в концентрации до 5%. Результаты исследований показывают, что красный гипс является безопасной заменой природного гипса при производстве товарных цементов без снижения качества, а количество исходных загрязняющих примесей в красном гипсе незначительно в цементах, изготовленных из данных отходов: количество выщелоченных загрязняющих веществ аналогично количеству, измеренному в стандартных эталонных цементах из природного гипса [108].

Существует решение, позволяющее получить цветное (от оранжевого до черного) гипсовое вяжущее с высокими прочностными характеристиками, в том числе высокой водостойкостью, на основе большого количества различных отходов производств: красный гипс (45-50 %), гидролизная серная кислота (30-35 %), отработанный солянокислый раствор травления металла (12-14 %), доломитовая пыль уноса (6-8 %). В данном способе утилизируется четыре вида отходов, при этом получается конечный продукт высокой прочности (до 60 МПа), но использование отходов требует дополнительных исследований сырья и гибкой технологии [109]. Также красный гипс возможно использовать в качестве заменителя золы-уноса для приготовления автоклавного бетона, концентрация красного гипса 5-20 % способствовала повышению прочности образцов (до 4,3 МПа) [110]. Бетоны, изготовленные в основном с использованием красного гипса и доменного шлака, имеют схожие прочностные характеристики и характеристики удобоукладываемости с бетонами на обычном портландцементе [111]. Красный гипс успешно использовался с карбидными шлаками, алюминиевой пылью и угольной породой для получения сульфоалюминатного цемента с высокими прочностными характеристиками и быстрым твердением [112].

Получены составы из обычного портландцемента, обожжённого и необожжённого красного гипса, известняка с достаточной механической прочностью. При этом увеличение доли необработанного красного гипса

приводило к уменьшению общей пористости и уменьшению размера пор материала [113]. Обожжённый красный гипс может быть использован для производства гипсовых блоков [114].

Таким образом, красный гипс, являющийся продуктом нейтрализации серной кислоты и представляющий из себя по составу искусственный гипс, может быть пригоден для производства строительных материалов. Также учитывая то, что сырьем являлась титановая руда, ожидаемо наличие обладающих фотокаталитической активностью соединений титана и железа. При этом гипсовое вяжущее не обладает нужными свойствами для наружной отделки, требуется решить вопросы водостойкости и морозостойкости использования гипсового вяжущего.

1.6 Гипсо-цементно-пущолановое вяжущее

Гипс – распространенный строительный материал, обладающий определенными характеристиками. Во-первых, данный материал имеет быстрые сроки схватывания, а также позволяет регулировать их, когда используется в качестве компонента в вяжущем. Во-вторых, гипсовое сырье широко распространено и доступно. В-третьих, гипс является достаточно экологичным материалом. Его переработка не требует большого количества ресурсов, измельчение не энергоемкий процесс, температуры обжига достаточно низкие. Гипс, как строительный материал, представляет собой с химической точки зрения то же самое, что и исходное сырье [115–118]. Таким образом, технологические свойства, доступность, экологичность делают гипсовое вяжущее отличной альтернативой цементу в некоторых областях. Использование техногенного гипса делает материалы на его основе еще более экологически устойчивыми [119–121].

Основные проблемы вяжущего на основе строительного гипса – низкая водостойкость, высокая водопотребность, т.е. при намокании изделия из него будут характеризоваться ползучестью и терять прочность. Поэтому изделия из строительного гипса используют внутри помещений с относительной влажностью

воздуха до 60%. Причины низкой водостойкости строительного гипса, вероятно, заключаются в определенной структуре гипсового камня и высокой растворимости двугидрата сульфата кальция. Структура гипсового камня характеризуется высокой пористостью, вода, попадая в межкристаллические полости, расклинивает их [122].

Данную ситуацию можно изменить, если использовать гипсовое вяжущее вместе с портландцементом, в результате их взаимодействия образуются водостойкие соединения, которые повышают прочностные характеристики материала и уплотняют его структуру. Твердение таких композитных вяжущих хорошо изучено в нашей стране, получены материалы с прочностью на сжатие до 45 МПа и коэффициентом размягчения 0,80-0,88 [123–127].

По сути, гидратация гипсовой и цементной части в гипсо-цементно-пуццолановом вяжущем идет параллельно, при этом при твердении гипса с большой вероятностью образуется этtringит, имеющий крупные кристаллы за счет содержания большого количества молекул воды [116]. Образование этtringита в процессе твердения системы приводит к появлению растягивающих внутренних напряжений. Т.к. цементная часть, набирая прочность, создает жесткую структуру, не имеющую необходимой гибкости для подстройки к крупным молекулам этtringита, то образование растягивающих внутренних напряжений ведет к появлению трещин и даже разрушению материала. Поэтому критически важно не допустить образования таких напряжений, соответственно, минимизировать образование соединений этtringита. Образование этtringита в гипсо-цементно-пуццолановом вяжущем зависит от pH системы, наличия в ней свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Пуццолановая добавка в данном случае может быть способом контроля образования этtringита, т.к. оксид кремния повышает кислотность системы, а также связывает свободный гидроксид кальция. Благодаря оксиду кремния и пониженному pH в системе образуются преимущественно низкоосновные гидросиликаты кальция, обладающие большей прочностью и стабильностью [122,124].

Классический способ определения соотношения между количеством пуццолановой добавки и портландцементом описан в приложении справочника под общ. редакцией Ферронской А.В. [128], принцип заключается в измерении снижения количества гидроксида кальция в системе до критической отметки.

Таким образом, гипсовое вяжущее, в том числе техногенный гипс, может быть успешно применено для материалов наружной отделки при использовании его с цементно-пуццолановыми компонентами [120,121].

1.7 Материалы на основе гипсо-цементно-пуццоланового вяжущего

Потребность в сухих строительных смесях в мире и России растет. Использование сухих строительных смесей значительно облегчает многие строительные процессы, поэтому общий объем производства имеет тенденцию роста, поскольку практически каждая конструкция при возведении или ремонте здания требует отделки для получения функциональных поверхностей.

По статистическим данным рост производства сухих строительных смесей (в том числе гипсовых и многокомпонентных) в России в период 2019-2023 годов составил от 2 до 5 % ежегодно.

На основе гипсо-цементно-пуццоланового вяжущего получены бетоны (мелкозернистые до 25 МПа, тяжелые – до 35 МПа), чьи прочностные характеристики соответствуют цементным бетонам. При этом гипсо-цементно-пуццолановое вяжущее обладает способностью быстро схватываться и набирать прочность, обладают достаточной долговечностью, что делает данное вяжущее оптимальным для производства сухих штукатурных смесей для отделочных и реставрационных работ. Также применение ГЦПВ возможно для изделий – панелей, плит, перегородок [115,117,129].

Ниже приведены основные требования к отделочным материалам для наружных работ. Основные требования к сухим штукатурным смесям (табл. 1.1) основаны на ГОСТ 33083 "Смеси сухие строительные на цементном вяжущем для штукатурных работ. Технические условия", к строительным смесям (табл. 1.2) для

фасадных плиток – на ГОСТ 31357 "Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Общие технические условия".

Таблица 1.1 – Основные требования к качеству отделочных штукатурных материалов для наружной отделки

Наименование показателя качества	Требования к качеству	Стандарт
Растворная смесь		
Подвижность смеси	ПЗ (глубина погружения конуса 8-12 см)	ГОСТ 5802
Водоудерживающая способность	не менее 95%	ГОСТ 31356
Расслаиваемость	не более 10%	ГОСТ 5802
Затвердевший камень		
Средняя плотность, кг/м ³	устанавливается производителем	ГОСТ 5802
Предел прочности при сжатии, МПа	от 0,4 до 7 и более	ГОСТ 5802
Прочность сцепления с основанием, МПа	не менее 0,3	ГОСТ 31356
Марка по морозостойкости	не ниже F25	ГОСТ 31356
Капиллярное водопоглощение кг/(м ² *мин ^{0,5})	0,2-0,4	ГОСТ 31356
Стойкость к образованию трещин	не допускается (толщина образца 10 мм)	ГОСТ 33083
Деформации усадки	не более 1,0 мм/м	ГОСТ 24544
расширения	не более 0,5 мм/м	ГОСТ 24544
Коэффициент паропроницаемости мг/(м*ч*Па)	устанавливается производителем	ГОСТ 25898
Теплопроводность Вт/(м*К)	в зависимость от плотности	ГОСТ 7076

Таблица 1.2 – Основные требования к качеству сухих строительных смесей и материалов на их основе для наружной отделки

Наименование показателя качества	Требования к качеству	Стандарт
Смеси сухие строительные для фасадных плит		
Прочность на сжатие	не ниже В10, М5	ГОСТ 26633
Водопоглощение	не более 15%	ГОСТ 12730.3
Отделочные фасадные плиты*		
Марка по морозостойкости	F50	ГОСТ 6927
Водонепроницаемость	W2	ГОСТ 6927

* климатические условия - нормальный влажностный режим (60 и менее), ср. температура воздуха наиболее холодной пятидневки св. -35 до -20 вкл.

Выводы по главе 1. Цель работы и задачи исследования

1. Область исследований самоочищающихся строительных материалов является динамично развивающейся в последние десятилетия, но применение самоочищающихся материалов на практике в настоящий момент ограничено их высокой стоимостью, а также недостаточной изученностью процесса самоочищения в различных климатических условиях.

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

3. Процесс измерения эффективности самоочищения сложен и требует учета множества факторов. Для минеральных строительных материалов, таких как растворы и бетоны, необходимо учитывать характеристики поверхности материалов, их состав и цвет.

4. Одновременное присутствие разных фотокаталитически активных соединений в одном материале может привести как к усилению, так и к ослаблению эффективности друг друга, что будет определять общую эффективность процесса фотокатализа, и, следовательно, эффективность самоочищения.

5. Красный гипс по своему составу подходит для создания строительных материалов, при этом вероятное наличие в нем фотокаталитически активных титано- и железосодержащих соединений может обеспечить свойство самоочищения материалам на его основе.

6. Использование гипсового вяжущего (в том числе техногенного красного гипса) как компонента гипсо-цементно-пущоланового вяжущего может обеспечить ему необходимые прочностные характеристики.

Цель работы: Разработка фасадных отделочных материалов на основе красного гипса, обладающих самоочищением за счёт железистых и титановых фотокаталитически активных примесей, и с повышенными эксплуатационными

характеристика путем создания гипсо-цементно-пудцоланового камня вяжущего с мелкой структурной пористостью.

Задачи работы:

1. Совершенствование методов определения способности к самоочищению у материалов с различного цвета и структуры поверхности.
2. Изучение состава красного гипса, оценка его пригодности к получению фасадных самоочищающихся материалов.
3. Исследование влияния комбинаций фотокаталитически активных соединений, их влияние на эффективность самоочищения.
4. Разработка состава вяжущего типа ГЦПВ для получения водостойкого отделочного материала на основе красного гипса с самоочищающимися свойствами.
5. Разработка составов материалов – смеси для отделочных изделий и штукатурной смеси. Исследование изменения эффективности процесса самоочищения под влиянием факторов воздействия воды и отрицательных температур.
6. Разработка нормативных документов на самоочищающиеся материалы с использованием красного гипса. Апробация результатов.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Методы исследований

2.1.1 Методы исследования способности к самоочищению

В работе поставлена цель создания самоочищающихся строительных материалов на основе отходов производства – красного гипса. Известно, что такие отходы имеют в своем составе большое количество гипсовых соединений, а также примесных соединений железа, дающих оранжевый или красный цвет [6]. Таким образом, разрабатываемый материал будет содержать большое количество гипса и иметь красный оттенок. Из обзора существующих методик по определению эффективности (п. 1.3) выявлено два наиболее важных фактора, способных оказать влияние на измерение эффективности самоочищения образцов – цвет образцов и структура поверхности. Цвет образцов может оказать влияние на результаты измерения деградации цвета красителя на поверхности. Шероховатость и пористость поверхности может также влиять на эффективность разложения «загрязнителей» на поверхности – органических красителей и олеиновой кислоты.

Таким образом, перед началом исследования эффективности самоочищения материалов на основе красного гипса необходимо проверить и адаптировать существующие методики по измерению эффективности самоочищения для гипсовых и цветных материалов.

Для определения использован метод родамин-теста, описанный в итальянском стандарте UNI 1259-2016. Измерение по данному стандарту позволяет количественно оценить эффективность процесса самоочищения, определить, можно ли называть материал «самоочищающимся».

Оценка по данному стандарту проводилась с использованием органического красителя родамин Б и лампой-облучателем с длиной волны 405 нм. Согласно методике, образцы (в работе использовали образцы-таблетки диаметром 1,5 см и высотой 1 см или образцы-кубики 2х2х2 см) окрашивают раствором красителя родамин Б в концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л в количестве 1 мл/см², помещают под УФ-

лампу, по истечении 4 и 26 часов образцы фотографированием регистрируют изменение цвета. Параметры фотографирования всегда одинаковы (полная темнота, один статичный источник света, настройки фотоаппарата: светочувствительность ISO400, фокусное расстояние $f/1,8$, баланс белого 4000, выдержка $1/250$ сек.). Измерение цвета поверхности (эффективность деградации красителя) проводят с помощью программного обеспечения ImageJ по координатам RGB (рис. 2.1), которые конвертируются в систему CIELAB с использованием цветовых координат $L^* a^* b^*$, где L – светимость, a и b – координаты колориметрии, которые представляют собой измерение цветового тона в двухмерной плоскости.

Для данного способа сконструирован и собран ультрафиолетовый облучатель, имитирующий собой солнечный свет. Облучатель представляет собой плату со светодиодами с необходимой длиной волны, охлаждающий элемент (для отвода тепла) и блок управления (рис. 2.2). Технические характеристики облучателя приведены ниже:

Мощность – 21,6 Вт;

Напряжение – 12,5 В;

Длина волны светодиодов – 405 нм;

Количество светодиодов – 16 шт;

Площадь рабочей поверхности – 100 см^2 .

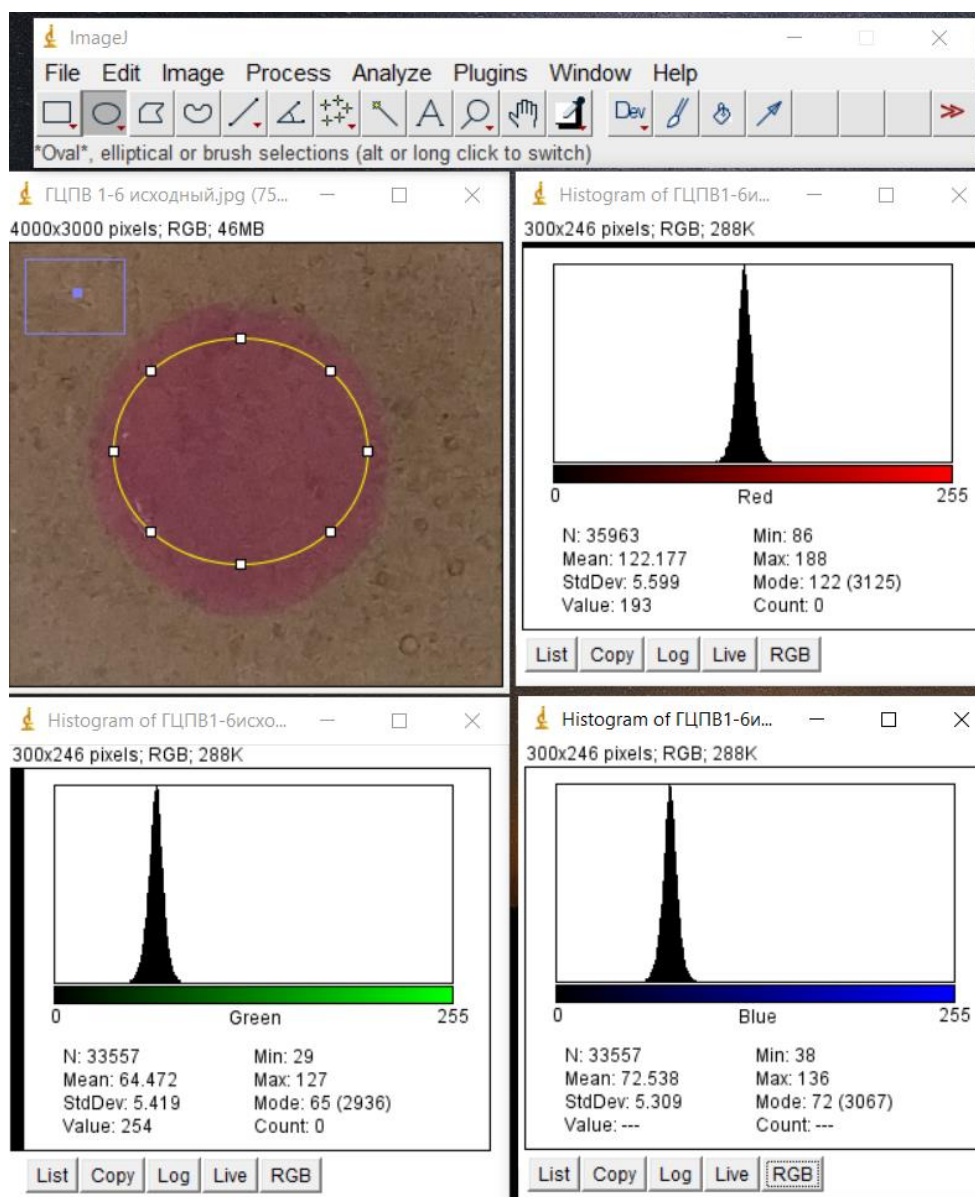


Рисунок 2.1 – Определение цветовых координат RGB

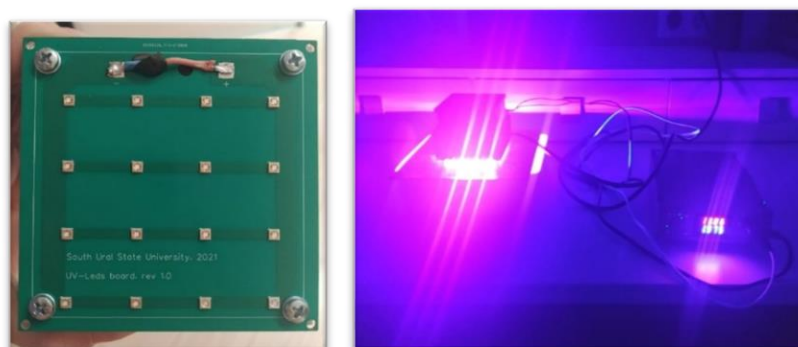


Рисунок 2.2 – Рабочая поверхность облучателя (слева), установка в процессе работы (справа)

Для оценки эффективности разложения красителя на цветном материале некорректно использовать только координату а, как принято по методу родамин-теста. Во избежание некорректной расшифровки результатов по подсчету изменения цветовых координат у цветных материалов был введен более сложный способ подсчета, где учитываются изменения всех цветовых координат L, а, b.

Для расчета изменения цвета красителя использовали следующие вычисления.

Изменение цвета между исходным цветом материала и цветом с нанесенным красителем рассчитывали по формуле:

$$E_{\text{исх}} = \sqrt{(L_{\text{исх}} - L_0)^2 + (a_{\text{исх}} - a_0)^2 + (b_{\text{исх}} - b_0)^2}, \quad (2.1)$$

где $L_{\text{исх}}, a_{\text{исх}}, b_{\text{исх}}$ – координаты в системе CIELAB исходного цвета материала на фотографии;

L_0, a_0, b_0 – координаты в системе CIELAB цвета окрашенной поверхности на фотографии после нанесения красителя.

Изменение цвета между исходным цветом материала и цветом с нанесенным красителем после облучения в течении t часов рассчитывали по формуле:

$$E_t = \sqrt{(L_{\text{исх}}^* - L_t)^2 + (a_{\text{исх}}^* - a_t)^2 + (b_{\text{исх}}^* - b_t)^2}, \quad (2.2)$$

где $L_{\text{исх}}^*, a_{\text{исх}}^*, b_{\text{исх}}^*$ – координаты в системе CIELAB исходного цвета материала на фотографии;

L_t, a_t, b_t – координаты в системе CIELAB цвета окрашенной поверхности на фотографии после облучения в течении t часов.

Расчет эффективности деградации цвета (%) равен:

$$R_E = \frac{|E_t - E_{\text{исх}}|}{E_{\text{исх}}} \quad (2.3)$$

При работе с материалами красных оттенков предложено использовать в качестве красителя метиленовый синий. Данный краситель используется в стандарте ISO 10678:2010 для определения фотокаталитической активности поверхностей в водной среде. Испытания с метиленовым синим проводят

аналогично родамин-тесту, результаты в обоих случаях являются количественными и могут сравниваться между собой.

Краситель метиленовый синий в концентрации $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л в количестве 0,5 мл/см² наносили на образцы, следующие манипуляции проводили аналогично методике с использованием родамина Б, фотографирование и обработка результатов также аналогична.

Также на численные значения деградации красителя на поверхности может влиять структура поверхности и микрорельеф. У гипсовых материалов поверхность может быть более шершавой, обладать большей открытой пористостью, чем у бетонных материалов.

Для определения степени влияния структуры на эффективность самоочищения проведен эксперимент с гипсовыми материалами. Изготовлены образцы на основе гипса «Волма-алебастр» (на основе природного гипса Каринского месторождения) и гипса, имеющего в составе фотокаталитически активные соединения. Образцы каждого состава были изготовлены с водо-твердым отношением (В/Т) 0,85 и 0,35. Было изготовлено по 5 образцов-таблеток диаметром 1,5 см, которые твердели 7 суток в воздушно-сухих условиях. Визуально, образцы с высоким водо-твердым отношением имели более ровную поверхность, с низким водо-твердым отношением – имели более шероховатую неровную поверхность. Различный вид макрорельефа поверхности определен подвижностью смеси, зависящей от количества воды затворения. Эффективность самоочищения исследована по методу родамин-теста с использованием двух красителей – родамина Б и метиленового синего. Фотографии образцов приведены в табл. 2.1-2.2.

Таблица 2.1 – Фотографии образцов на основе гипса с фотокаталитически активными соединениями с разным водо-твердым отношением, окрашенные родамином Б и метиленовым синим

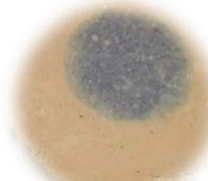
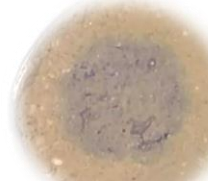
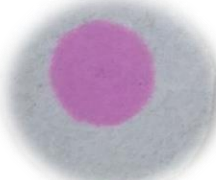
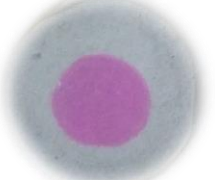
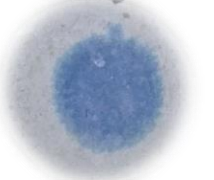
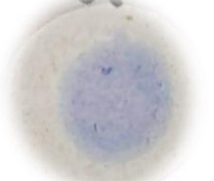
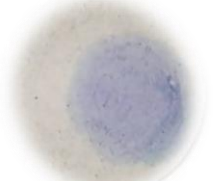
	В/Т=0,85	В/Т=0,35	В/Т=0,85	В/Т=0,35
До облучения				
После облучения в течении 24 часов				

Таблица 2.2 – Фотографии образцов на основе гипса без фотокаталитически активных соединений с разным водо-твердым отношением, окрашенные родамином Б и метиленовым синим

	В/Т=0,85	В/Т=0,35	В/Т=0,85	В/Т=0,35
До облучения				
После облучения в течении 24 часов				

Результаты расчета эффективности самоочищения приведены на рис. 2.3-2.4. Эффективность самоочищения рассчитана в процентах и обозначает степень деградации красителя.

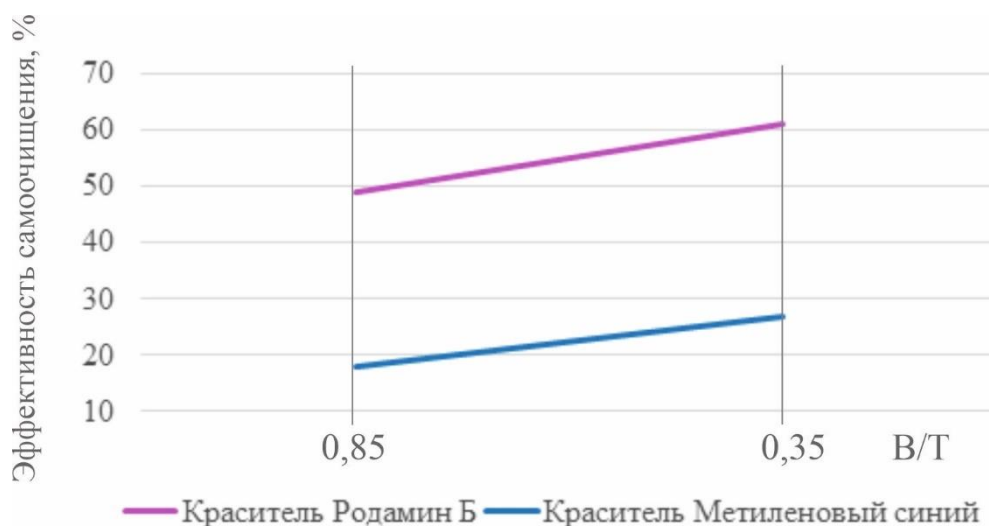


Рисунок 2.3 – Результаты эффективности самоочищения образцов на основе гипса с фотокаталитически активными добавками

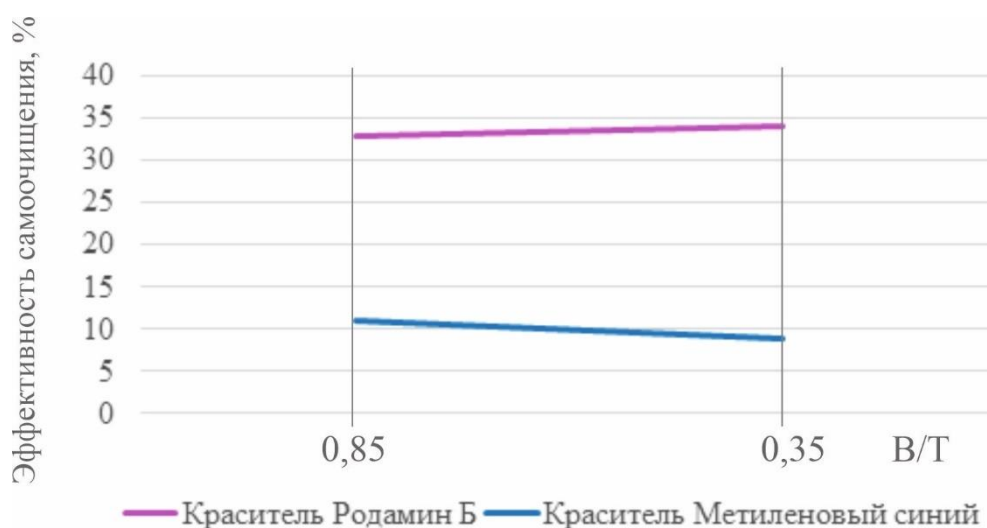


Рисунок 2.4 – Результаты эффективности самоочищения образцов на основе гипса без фотокаталитически активных добавок

По результатам эксперимента понятно, что разные красители дают разный численный результат эффективности. Тем не менее результаты с разными красителями схожи.

При этом видно, что в случае с обычным гипсом водо-твердое отношение почти не влияет на эффективность самоочищения, в составе данных образцов не было фотокаталитически активных соединений, вероятно, разложение красителей

на поверхности шло за счет собственного разложения под действием ультрафиолета в процессе прямого фотолиза [49]. Данный эффект часто проявляется в экспериментах, обычно такое значение деградации красителя родамина Б составляет до 30%.

У образцов с фотокаталитически активными компонентами иная картина, есть различия в эффективности. Образец с более шероховатой макроструктурой поверхности показал значения самоочищения выше в обоих вариантах красителей. Вероятно, большая шероховатость поверхности у образца с низким В/Т отношением обеспечивает большую площадь поверхности, соприкасающейся с красителем, что увеличивает количество разлагаемых соединений.

При использовании данных красителей в заданных концентрациях численные значения результатов с родамином Б выше, чем у метиленового синего.

В процессе данной работы накоплен большой массив измерений способности к самоочищению с помощью красителей родамина Б и метиленового синего на белых и цветных материалах. Эмпирическим путем получена условная шкала перевода результатов при использовании одного или другого красителя, которая приведена в табл. 2.3. Данная шкала позволяет определить является ли материал самоочищающимся по стандарту UNI 1259-2016, но с использованием красителя метиленового синего. Т.к. разрабатываемый в работе материал содержит красный гипс, то имеет рыжеватый оттенок, на материалах красных оттенков более наглядно использование контрастного красителя метиленового синего.

Таблица 2.3 – Шкала перевода способности к самоочищению по разложению красителей для метиленового синего и родамина

Краситель	Значение деградации красителя, %						
Метиленовый синий	13	16	17	18	21	25	28
Родамин Б	40	48	50	54	62	70	76

Таким образом, использование красителя родамина Б позволяет дать количественную и качественную характеристику эффективности самоочищения

материала, т.к. по результатам родамин-теста можно охарактеризовать материал, как самоочищающийся или нет, а также сравнить материалы с «эталонными». Использование красителя метиленового синего позволяет предположить значение деградации красителя для родамина Б по полученной шкале (табл. 2.3) и также оценить самоочищающийся материал или нет.

Для комплексного подхода к вопросу измерения эффективности процесса самоочищения параллельно использован также метод, основанный на фиксировании изменения контактного угла смачивания на поверхности фотокаталитического материала под воздействием ультрафиолетового излучения по ГОСТ Р 57255-2016 «Бетоны фотокаталитически активные самоочищающиеся. Технические условия».

По ГОСТ Р 57255-2016 необходимо 200 мкл кислоты налить на материал и распределить от центра к краям на площади не менее (100 ± 2) см² с помощью материала из нерасплетающейся ткани. После нанесения кислоты и облучения УФ-светом поверхности происходит измерение контактного угла через равные промежутки времени. После того, как коэффициент вариации для трех последовательных измерений становится не более 10%, измерения завершают.

В работе использовали образцы-таблетки диаметром 1,5 см и высотой 1 см, таким образом расход кислоты по стандарту должен составлять 3,53 мкл на образец площадью 1,77 см².

В работе с гипсовыми материалами использование ГОСТ Р 57255-2016 оказалось невозможным без корректировок. Характерная пористость и шероховатость поверхности гипсодержащих материалов оказывала значительное влияние на измерение эффективности самоочищения, это показали результаты выше (рис. 2.3-2.4).

Первая сложность заключалась в том, что олеиновая кислота слишком быстро и неравномерно впитывалась в поверхность материала, оказалось невозможным равномерное ее распределение с помощью нерасплетающейся ткани по поверхности. Вторая проблема заключалась в сложности получения конечного

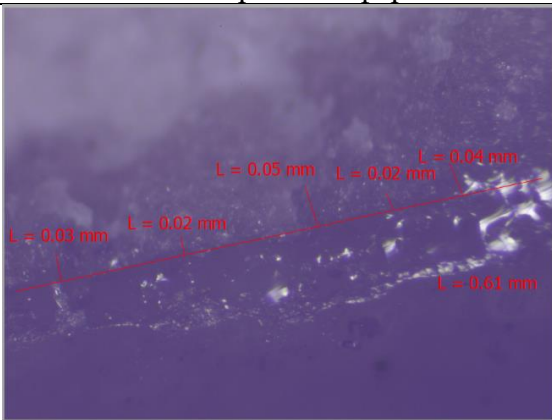
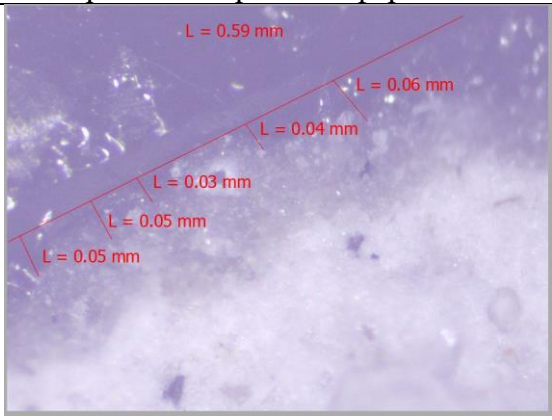
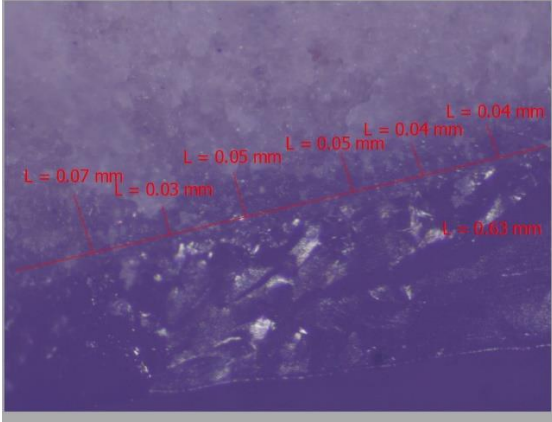
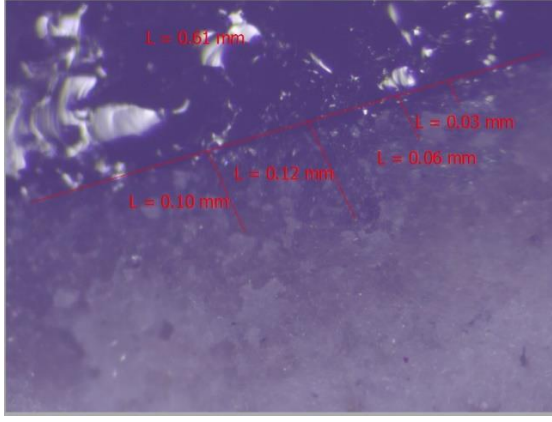
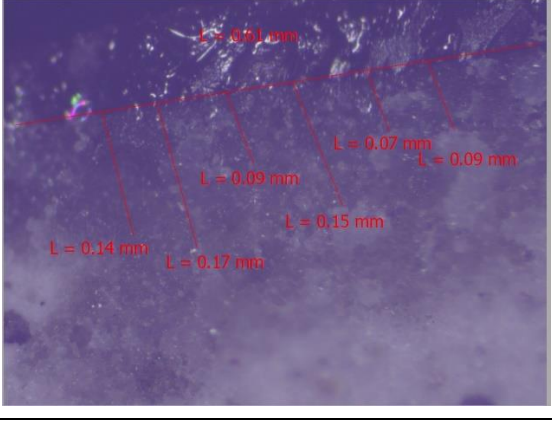
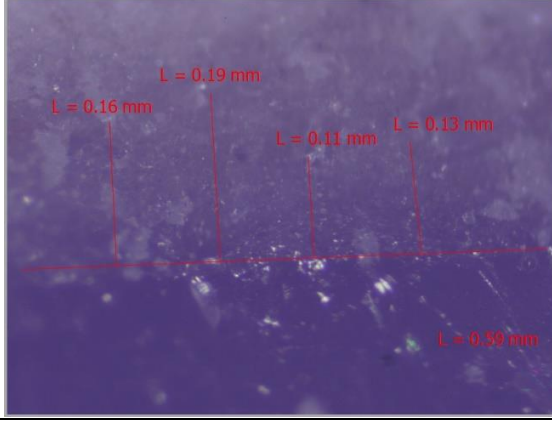
контактного угла – при указанных в стандарте концентрациях олеиновой кислоты капля воды полностью впитывалась в материал за несколько секунд, при больших концентрациях олеиновой кислоты капля «плавала» на поверхности, практически не имея точек соприкосновения с материалом и контактного угла.

Структура и макрорельеф поверхности гипсовых материалов может быть различным. Для изучения поверхностей гипсовых материалов проведен эксперимент с гипсовыми образцами различного В/Т отношения: образец №1 – В/Т=0,4, образец №2 – В/Т=0,5, образец №3 – В/Т=0,6.

Количество воды затворения определяло развитость макрорельефа поверхности образцов и открытую пористость.

Для оценки макрорельефа поверхности образцы после твердения были залиты эпоксидной смолой для упрочнения и фиксирования микроструктуры поверхности, после затвердевания эпоксидной смолы образцы раскололи, по разрезам образцов были изучена их поверхность. Нужно отметить, что эпоксидная смола проникла на некоторую глубину в образцы, у образцов с большим В/Т отношением глубина «проникновения» была больше. Разрез поверхности образцов был изучен с помощью оптического микроскопа, также измерена глубина «проникновения» эпоксидной смолы, которая характеризует глубину микрорельефа, открытую для проникновения вязко-твердых и твердых «загрязнителей». Примеры фотографий приведены в табл. 2.4, характеристики микрорельефа образцов с разным В/Т отношением в табл. 2.5.

Таблица 2.4 – Фотографии поверхностей образцов с различным В/Т

№	Нижняя поверхность формования	Верхняя поверхность формования
1		
2		
3		

Результаты максимальной глубины проникновения приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5 – Характеристики микрорельефа образцов с разным В/Т отношением

№	В/Т	Максимальная глубина микрорельефа в нижнем слое формования, мм	Максимальная глубина микрорельефа в верхнем слое формования, мм
1	0,4	0,05	0,06
2	0,5	0,07	0,09
3	0,6	0,19	0,19

По результатам измерения глубины микрорельефа поверхности заметна зависимость ее значения от количества воды затворения. Чем больше воды, тем меньше плотность образцов, тем больше глубина открытых пор и разницы отклонения микрорельефа для твердых и вязко-твердых веществ.

Экспериментальным путем установлено, что у гипсовых образцов при водо-вяжущем отношении более 0,4 «проникновение» кислоты и капли воды идет с высокой скоростью, т.е. вещества беспрепятственно проникают глубоко внутрь материала. При водо-твердом отношении равном или менее 0,4, капля воды более продолжительное время остается на поверхности, соответственно, и олеиновая кислота находится в достаточном количестве на поверхности. Т.е. при глубине микрорельефа до 0,06 мм достаточное количество олеиновой кислоты остается на поверхности материала, т.е. может быть подвержено разложению в процессе фотокатализа.

Таким образом, для самоочищающихся гипсовых материалов важно использовать водо-вяжущее не более 0,4 при контроле микрорельефа, глубина пор не более 0,06 мм для того, чтобы твердые и вязко-твердые загрязнители оставались на поверхности и могли быть подвергнуты разложению благодаря доступности для облучения светом. Нужно отметить, что создание заданной поверхности и структуры материала возможно не только при помощи количества воды затворения, но и использованием дополнительных компонентов (цемент, пуццоланы) и водоредуцирующих добавок, которые способствуют уплотнению структуры материала.

При этом композиционные материалы на основе гипса, например, с добавлением цемента, пуццоланы, добавок-пластификаторов, имеют более плотную структуру. Для композиционных материалов возможно нанесение кислоты капельным способом на поверхность, при этом обеспечивается концентрация кислоты выше, чем по методу из ГОСТа, поэтому использовать контрольный показатель из ГОСТ Р 57255-2016 (разложение не более 80 часов) становится невозможным. Подобрано оптимальное количество кислоты – 20 000

мкл на 100 см² (0,2 мл/см²) против 200 мкл на 100 см² по ГОСТ Р 57255-2016. При нанесении кислоты капельным способом эксперимент может проводиться только для сравнительного анализа, причем в качестве сравнительной характеристики удобно использовать контактный угол капли воды после определенного времени облучения.

Таким образом, методы определения эффективности самоочищения гипсовых цветных материалов были адаптированы с учетом следующих принципов:

1. Родамин-тест использовали как качественный, количественный и сравнительный метод оценки. По его результатам определяли, является ли материал самоочищающимся, а также получали количественную оценку эффективности самоочищения. Для цветных материалов при расчете эффективности деградации цвета использовали все цветовые координаты вместо одной.

2. Для того, чтобы исключить влияние цвета материала на результат эффективности деградации красителя, при использовании родамин-теста для материалов красных оттенков целесообразно проводить эксперименты с контрастным красителем – метиленовым синим.

3. Для гипсовых образцов при использовании метода с олеиновой кислотой важно минимизировать водо-вяжущее отношение (не более 0,4) для получения более плотной структуры при контроле макрорельефа поверхности материалов, чтобы ограничить глубину пор и впадин до 0,06 мм.

4. Эффективность разложения кислоты на гипсовых образцах контролировали по изменению контактного угла капли воды. Результаты контактных углов можно использовать для сравнительной оценки эффективности самоочищающихся материалов.

5. При всех методах измерения использовали не менее 8 образцов в серии, чтобы обеспечить достоверность результатов (п. 2.1.4).

2.1.2 Физико-химические методы исследований

Образцы материалов и сырья подвергали термическому анализу, позволяющему определить фазовый состав и процессы, происходящие при обжиге, на приборе синхронного термического анализа Neztch STA409 Luxx.

Рентгено-фазовый анализ выполняли на приборе дифрактометр рентгеновский ДРОН-3 (определение межплоскостных расстояний, интенсивности пиков, их площадей и площадей гало проводили с помощью пакетов программ DIFWIN и PDWin).

С помощью анализа вторичного рентгеновского излучения исследовали распределение элементов по участку. Данные результаты представлены на рисунках и представляют собой карты распределения элементов по участку исследуемой поверхности. Рентгенофлуоресцентный химический анализ образцов осуществляли с помощью энергодисперсионного спектрометра X-max 80 (Oxford instruments, Великобритания), установленного на сканирующем электронном микроскопе РЭМ) JSM-7001F (JEOL, Япония). Образцы закрепляли на электропроводной липкой углеродной ленте, приклеенной к алюминиевому диску, устанавливаемому в держатель образцов.

Микрофотографии получены методами электронной микроскопии на растровом (сканирующем) электронном микроскопе (РЭМ) JSM-7001F (JEOL, Япония).

Макрофотографии поверхностей образцов получены с помощью оптического металлографического прямого микроскопа ММН-2.

Ртутную порозиметрию проводили на приборе порозиметр Quantachrome Poremaster 33/60. Максимальное давление для порозиметра PoreMaster 33 составляет 33000 psi. Диапазон определяемых размеров пор 0,0064-950 мкм. Прибор содержит две станции низкого и одну станцию высокого давления.

2.1.3 Физико-механические методы испытаний

Физико-механические свойства определены по методикам, указанным в табл. 2.6.

Таблица 2.6 – Методики определения физико-механических свойств материалов

Стандартизированная характеристика материала	Нормативный документ с описанием способа
Прочность при сжатии	ГОСТ 23789- 2018 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний»
Сроки схватывания	
Нормальная густота	
Подвижность штукатурной смеси	ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний»
Подвижность смеси для плиток	ГОСТ 31356 «Смеси сухие строительные на цементном вяжущем Методы испытаний» (по распылу кольца)
Водоудерживающая способность	ГОСТ 31356-2007 «Смеси сухие строительные на цементном вяжущем Методы испытаний»
Плотность	ГОСТ 12730.1-2020 «Бетоны. Методы определения плотности»
Паропроницаемость	ГОСТ 25898-2020 «Материалы и изделия строительные. Методы определения паропроницаемости и сопротивления паропроницанию»
Деформации усадки	ГОСТ 24544-2020 «Бетоны. Методы определения деформаций усадки и ползучести»
Водопоглощение	ГОСТ 12730.3-2020 «Бетоны. Метод определения водопоглощения»
Прочность сцепления с основанием	ГОСТ 31356 2007 «Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Методы испытаний»
Морозостойкость	
Морозостойкость контактной зоны	

При определении свойств в экспериментах использовали образцы, указанные в соответствующих стандартах.

2.1.4 Статистическая обработка результатов и планирование эксперимента

При всех стандартизированных испытаниях использовали количество образцов или повторов испытаний, указанные в соответствующем стандарте, при несоответствии сходимости результатов испытаний, указанных в стандарте, эксперимент повторяли.

Так как часть результатов, представленных в работе, была получена методами, скорректированными автором, перед проведением испытаний оценили необходимое количество образцов в серии, добиваясь расхождения между результатами по коэффициенту вариации (V_m) не более 5% (табл. 2.7). Для этой цели было подготовлено две серии образцов различного цвета и шероховатости. Для расчета коэффициента вариации использовали промежуточные значения среднего квадратического отклонения в серии (S_m) [130].

Таблица 2.7 – Подбор количества образцов при определении самоочищения по различным методикам

Методика		Деградация красителя родамина Б						Деградация красителя метиленового синего						Контактный угол					
Показатель		Единичное значение, %		S_m , %		V_m , %		Единичное значение, %		S_m , %		V_m , %		Единичное значение, °		S_m , °		V_m , %	
Номер серии образцов		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Номер единичного образца	1	58.6	46.6					29	16.2					40.5	57				
	2	59.9	49.5	1.51	2.06	2.59	4.30	28	16.5	0.91	0.41	3.27	2.51	41.5	58	2.24	2.92	5.51	5.14
	3	55.3	48.3	4.21	2.21	7.21	4.62	28	16.6	2.61	0.30	9.44	1.83	42	58.5	1.22	2.55	3.02	4.50
	4	58.9	49.9	3.87	2.81	6.64	5.87	27.6	16.6	2.52	0.36	9.11	2.19	41	58	3.67	3.91	9.06	6.89
	5	59.3	47.6	3.66	3.63	6.28	7.57	27	15.9	1.73	0.62	6.27	3.80	40.5	58.5	2.78	2.55	6.87	4.50
	6	58.2	48.3	3.60	2.71	6.18	5.61	27.6	17	1.49	0.84	5.34	5.13	40	56.5	1.65	1.84	4.02	3.18
	7	58.4	47.9	3.60	2.04	6.16	4.20	28.1	16.6	1.02	0.80	3.67	4.81	39.5	55.5	2.09	2.74	5.14	4.76
	8	59.4	48.6	3.46	1.79	5.91	3.69	26.9	16.4	1.26	0.81	4.53	4.88	41	56.5	1.97	2.81	4.83	4.90
	9	57.3	48	1.84	1.83	3.15	3.78	27	16.4	1.33	0.81	4.79	4.88	39.5	56	1.78	2.61	4.38	4.60
	10	58.1	47.3	1.79	1.05	3.07	2.18	27.5	16.3	1.31	0.81	4.73	4.92	40	57	1.74	2.31	4.28	4.08

Таким образом, для всех видов испытаний самоочищения при обеспечении коэффициента вариации до 5 % требуется от пяти до восьми образцов, следовательно, для испытаний самоочищения по всем методикам было принято количество образцов – 8 штук при обязательном контроле коэффициента вариации.

При получении зависимостей свойств смесей и затвердевшего материала при разработке смеси для отделочных фасадных плиток и получения математических зависимостей свойств от параметров состава использовали математическое планирование двухфакторного эксперимента [131].

Был реализован полный 2х факторный эксперимент, после обработки получены регрессионные зависимости второго порядка вида:

$$Y = b_0 + b_1x + b_2y + b_{11}x^2 + b_{12}xy + b_{22}y^2 \quad (2.4)$$

где $b_1, b_2, b_{11}, b_{12}, b_{22}$ – коэффициенты регрессии;

x, y – факторы в кодовых значениях.

План-матрица эксперимента приведен в табл. 4.9.

После экспериментальной реализации плана проводилась обработка результатов с помощью стандартных программ на ПК, которая включала расчет коэффициентов регрессионного уравнения. После расчета коэффициентов уравнения регрессии проверяли их значимость. Далее для проверки пригодности полученного уравнения регрессии вычисляли расчетное значение критерия Фишера и сравнивали с табличным значением. Все полученные уравнения с вероятностью 95% адекватно описывают изменение исследуемого свойства от заданных параметров и их можно использовать для решения технологических задач. Для наглядности представления результатов строили изолиний "геометрического образа" поверхностей откликов.

2.2 Материалы

2.2.1 Портландцемент

В работе использован портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н производства филиала ОАО «Лафарж Цемент» (ОАО "Уралцемент", «Коркинский цементный завод»). Характеристики цемента по данным завода-производителя указаны в табл. 2.8.

Таблица 2.8 – Характеристики портландцемента

Характеристики	Норматив	Среднее фактическое значение
	ГОСТ 31108-2016	
	ГОСТ 30515-2013	
1. Вещественный и химический состав		
Содержание минеральных добавок (вспомогательный компонент)	от 0 до 5%	0%
Потери при прокаливании ППП	не более 5%	0,8 %
Оксид кремния SiO ₂	не нормируется	19,9 %
Оксид алюминия Al ₂ O ₃	не нормируется	5,0 %
Оксид железа Fe ₂ O ₃	не нормируется	4,5 %
Оксид кальция CaO	не нормируется	64,0 %
Оксид магния MgO	не нормируется	1,6%
Щелочные оксиды в пересчете на Na ₂ O (Na ₂ O+0.658 K ₂ O)	не нормируется	0,5 %
Нерастворимый остаток	не более 5%	0,4 %
Оксид серы SO ₃	не более 3,5%	2,7 %
Хлор-ион Cl	не более 0,1%	0,008%
2. Физические характеристики по ГОСТ 30744-2001		
Тонкость помола (остаток на сите №008)	не нормируется	1,0 %
Удельная поверхность по Блейну	не нормируется	3200см²/г
Сроки схватывания:	не ранее 60 мин не нормируется	200мин
начало		300мин
конец		
Равномерность изменения объема (расширение)	не более 10 мм	0,5 мм
Нормальная густота	не нормируется	27,8 %
3. Предел прочности по ГОСТ 30744-2001 (при В/Ц=0,5)		
При изгибе в возрасте 2 суток	не нормируется	4,7 МПа
в возрасте 28 суток	не нормируется	8,3 МПа
При сжатии в возрасте 2 суток	не менее 10 МПа	23,0 МПа
в возрасте 28 суток	не менее 42,5 МПа не более 62,5 МПа	58,0 МПа
4. Состав клинкера		
Трехкальциевый силикат C ₃ S	не нормируется	64,9%
Двухкальциевый силикат C ₂ S	не нормируется	9,7%

Окончание таблицы 2.8

Характеристики	Норматив	Среднее фактическое значение
	ГОСТ 31108-2016	
	ГОСТ 30515-2013	
Суммарное содержание трехкальцевого и двухкальцевого силиката (C_2S+C_3S)	не менее 67 %	74,6%
Четырехкальцевый алюмоферрит C_4AF	не нормируется	14,1 %
Трехкальцевый алюминат C_3A	не нормируется	6,3%
Оксид магния MgO	не более 5%	1,6 %
Массовое отношение оксида кальция к оксиду кремния CaO/SiO_2	не менее 2	3,1
5. Характеристика безопасности		
Содержание естественных радионуклидов (удельная эффективная активность)	не более 370 Бк/кг	65 Бк/кг

Использованный портландцемент соответствует требованиям стандартов.

2.2.2 Пуццолановая добавка

В качестве пуццолановых добавок использованы:

– микрокремнезем уплотненный МКУ-85 производства АО «Кузнецкие ферросплавы». Вещественный состав (среднее за 6 месяцев содержание по массе): SiO_2 80-86%, CaO 0,085%, MgO 1,01%, Na_2O 0,61%, Fe_2O_3 0,69%, K_2O 1,23%, Al_2O_3 0,68%. Размер частиц – 1 мкм;

– трепел производства ООО «МайнГрупп» г. Оренбург. Вещественный состав (среднее за 6 месяцев содержание по массе): SiO_2 -72,6 %;

– зола-унос Рефтинской ГРЭС, поставщик ООО «ЭкоСтрой»;

– зола унос Троицкой ГРЭС, поставщик ООО «ЭКО-Золопродукт».

Задача пуццоланового компонента состоит в связывании свободного гидроксида кальция в системе. Для определения пуццолановой эффективности добавок проведен эксперимент по определению количества связанного гидроксида кальция у образцов с различными добавками. Используются образцы гидроксида кальция и гидроксида кальция с пуццолановыми добавками в количестве 20%. Количество воды при приготовлении образцов составляло 60 %. Результаты термического анализа приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9 – Результаты дериватографического анализа по определению пуццолановой активности

Образец	Ca(OH) ₂ , %	CaCO ₃ , %
Гидроксид кальция ЧДА бездобавочный	93,98	нет
Гидроксид кальция ЧДА + микрокремнезем МКУ-85	35,77	23,29
Гидроксид кальция ЧДА + зола-унос Троицкая	47,36	30,47
Гидроксид кальция ЧДА + зола-унос Рефтинская	54,68	21,5
Гидроксид кальция ЧДА + трепел	46,50	26,9

По результатам эксперимента установлено, что наибольшей пуццолановой эффективностью обладает добавка МКУ-85. Она и выбрана для дальнейшей работы.

2.2.3 Песок

В качестве мелкого заполнителя в работе использован песок природный мелкий 2 класс производства ООО Агроснаб "Кременкульский песчаный карьер" по ГОСТ 8736-2014. Насыпная плотность 1300 кг/м³, влажность 5,5%, модуль крупности 1,1. Содержание пылевидных и глинистых частиц 1,3%, содержание серы, сульфидов и сульфатов менее 0,1%. Перед использованием песок высушивали.

2.2.4 Гипс

Для сравнения гипсового отхода с классическим материалов в работе использовали гипс строительный «ВОЛМА-Алебастр» производства ООО «ВОЛМА» по ГОСТ 125-2018. Насыпная плотность 750 кг/м³, марка Г-5 А II.

2.2.5 Добавки-модификаторы

В качестве водоредуцирующей добавки использовали Melflux 5581F. производитель BASF Construction Additives (Германия), соответствует ГОСТ 24211–2008, свойства приведены в табл. 2.10. Наибольшая эффективность указанной добавки убедительно доказана исследователями из КазГАСУ при исследованиях систем типа ГЦПВ[129].

Таблица 2.10 – Свойства Melflux 5581F по данным производителя

Характеристика	Значение
Химическая основа	Поликарбоксилат
Насыпная плотность кг/м ³	300-600
Летучие (потери при нагревании до 1000 °С), мас. %	макс. 2,0
pH 20% раствора при 200°С	6,5-8,5

Для повышения водоудерживающей способности смесей применяли эфир целлюлозы Mecellose 22512 (средневязкий, для штукатурок) поставщик АО «Еврохим-1 ФД», свойства в табл. 2.11.

Таблица 2.11 – Свойства Mecellose 22512 по данным производителя

Характеристика	Значение
Вязкость 2% водного раствора по Брукфелдву, мПа*с	25000-35000
Содержание активного вещества, % (по сух.)	90-94
Содержание влаги, %	5-8
Содержание сульфатной золы, %	0,5-2
Насыпная плотность, кг/м ³	350-400
Температура разложения, С	220
Химическая основа	Метилцеллюлоза
Замедление набухания	Без замедления
Размер частиц	90% < 250 мкм

В предварительном эксперименте были использованы несколько добавок эфиров целлюлозы, все добавки показали схожий результат по действию на изменение водоудерживающей способности штукатурной растворной смеси на основе ГЦПВ (состав смеси указан в п. 4.3) (табл. 2.12). Добавка Mecellose 22512 выбрана, как наиболее доступная в Уральском регионе, хорошо обеспечивающая смеси удобство в работе.

Таблица 2.12 – Влияние различных добавок эфиров целлюлозы на водоудерживающую способность штукатурного раствора

Наименование добавки	Производитель	Расход добавки, % от массы ССС	Водоудерживающая способность смеси, %
Без добавки	—	0	96,4
Mecellose 22512	АО «Еврохим-1 ФД	0,05	98
Walocel	ООО «РоссПолимер»	0,05	98,1
NORCELL МН К-200	ООО «Экотек»	0,05	98

Для повышения прочности сцепления с основаниями использовали редиспергируемый порошок DLP212 производства ООО «РоссПолимер» (далее РПП), свойства указаны в табл. 2.13.

Таблица 2.13 – Свойства редиспергируемого порошка DLP212 по данным производителя

Характеристика	Значение
Насыпная плотность, кг/м ³	400-550
Зольность, %	10-14
Минимальная температура пленкообразования, °С	0
Размер частиц, мкм	80
рН	5-8
Химическая основа	Сополимер винилацетата и этилена

В предварительном эксперименте использованы РПП двух производителей добавок, добавки показали близкие значения увеличения прочности сцепления с основанием штукатурного раствора на основе ГЦПВ (состав смеси указан в п. 4.3) (табл. 2.14).

Таблица 2.14 – Влияние различных добавок РПП на прочность сцепления штукатурного раствора с бетонным основанием

Наименование добавки	Производитель	Концентрация РПП, % от массы вяжущего	Прочность сцепления с бетонным основанием, МПа
Без добавки РПП	—	0	0,32
РПП DLP212	ООО "РоссПолимер"	5	0,67
РПП WWJF 8020	ООО "Экотек"	5	0,63

Для замедления схватывания гипса была использована лимонная кислота моногидрат Е-338 производитель Foodchem International Corporation (Китай) (табл. 2.15). Выбрана как наиболее доступная и экономически выгодная добавка-замедлитель.

Таблица 2.15 – Свойства лимонной кислоты по данным производителя

Характеристика	Значение
Насыпная плотность, кг/м ³	1600-1650
Массовая доля лимонной кислоты моногидрата (C ₆ H ₈ O ₇ *H ₂ O), %	99,5-100
Массовая доля воды, %	7,5-8,8
Массовая доля сульфатной золы, %, не более	0,05

2.2.6 Реагенты для определения фотокаталитической активности образцов

- Флуоресцентный краситель Родамин Б (Rhodamine B) производства Компания «АиС», соответствует ГОСТ 7580–91.
- Метиленовый синий краситель производства Компания «АиС», соответствует ГОСТ 7580–91.
- Олеиновая кислота производитель ТЕСННІМ, соответствует ГОСТ Р 57255–2016. Плотность 895 кг/м³.

–

2.2.7 Фотокаталитически активные компоненты

Фотокатализатор – диоксид титана анатазной модификации, производитель Anhui Fitech Material Co., LTD (Хэфэй, Китай), характеристики в табл. 2.16.

Таблица 2.16 – Характеристики добавки диоксида титана

Вид	Белый порошок
Модификация	Анатаз
Чистота	99,9%
Удельная поверхность (BET method)	248 м ² /г
pH	7,9
Размер частиц	7-10 нм
Примеси	
Ca (ppm)	20
Cr (ppm)	≤1
Cu (ppm)	≤1
Fe (ppm)	11

Пигмент оксид железа оранжевый «IRON OXIDE ORANGE 960», производитель ZHEJIANG TONGCHEM INDUSTRY GROUP CO., LTD (Тунсян, Китай), характеристики в табл. 2.17.

Таблица 2.17 – Характеристики оксида железа

Вид	Порошок оранжевого цвета
Химическая формула	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Содержание Fe_2O_3	88,12%
pH	5,8
Растворимость в воде	0,25%

2.2.8 Вода водопроводная

Соответствует ГОСТ 23732–2011.

Выводы по главе 2

1. Цвет и структура поверхности материала могут оказывать влияние на результаты измерения способности к самоочищению. Для материалов с различными цветами и достаточно высокой шероховатостью и пористостью поверхности целесообразно использовать не менее двух различных методов измерения способности к самоочищению.

2. Метод родамин-теста использовался как качественный, количественный и сравнительный метод оценки. В экспериментах с цветными материалами целесообразно использование контрастных цвету материала красителей, например, для красных материалов необходимо использовать метиленовый синий.

3. В методе по измерению контактного угла капли воды на поверхности, покрытой олеиновой кислотой (основанном на ГОСТ Р 57255-2016), увеличено количество кислоты из-за высокой шероховатости поверхности гипсовых материалов. Результатом измерения по данному методу является контактный угол капли воды, метод использован для количественной и сравнительной оценки.

4. В работе использованы необходимые для исследования физико-механические и физико-химические методы исследования свойств материалов.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КРАСНОГО ГИПСА И ЕГО СПОСОБНОСТИ К САМООЧИЩЕНИЮ

3.1 Состав красного гипса – отхода производства ООО «Челак»

Предметом исследования в работе является красный гипс – отход производства ООО «Челак» (ранее «Челябинский лакокрасочный завод») (далее – красный гипс). Данное предприятие в 1980-е годы являлось крупным производителем лаков и красок в г. Челябинск. Указанный отход образовался в результате сульфатного способа производства титановых белил – оксида титана [132].

Красный гипс в настоящее время находится в пяти крупных шламонакопителях глубиной до 1,8 метров вблизи водных ресурсов (река Миасс) в черте г. Челябинск (рис. 3.1).



Рисунок 3.1 – Шламонакопители красного гипса

Паспортов качества или протоколов испытания отхода не сохранилось, в настоящее время большая часть территории, занимаемой шламонакопителями, принадлежит государству и доступна для исследования. В связи с этим в работе проведена комплексная оценка состава отхода и возможности его применения в качестве сырья для области строительного материаловедения.

3.1.1 Химический и фазовый состав красного гипса

Красный гипс по внешнему виду представляет собой влажную, вязкую субстанцию красно-оранжевого цвета, pH которой находится в интервале 6-7.

На первом этапе исследования из шламонакопителей отобрано три основных пробы (усредненные пробы с 3-х точек, координаты: 55.217097, 61.393479; 55.216334, 61.393734; 55.215414, 61.394063):

- сырье, извлеченное с глубины 1,4 метра;
- сырье, извлеченное с глубины 0,8-1 метра;
- сырье с поверхности шламонакопителя.

На рис. 3.2 приведена термограмма исходного подсушенного материала (усредненная проба) и данные газоанализатора.

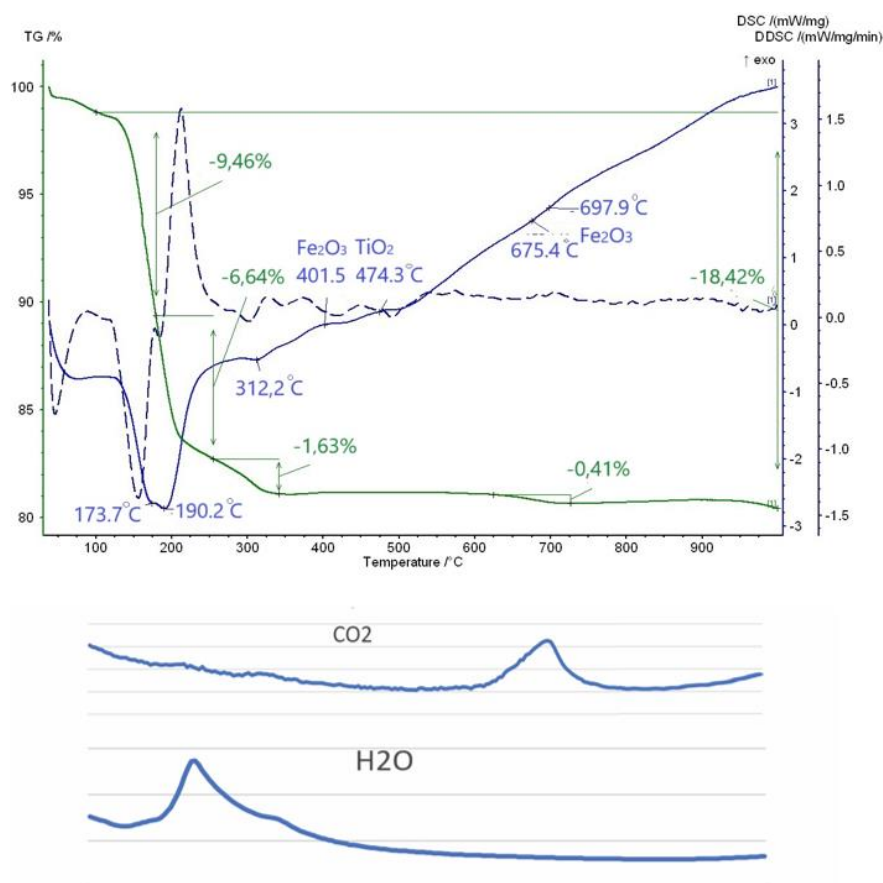


Рисунок 3.2 – Результаты синхронного термического анализа и анализа выделяющихся газов усредненной пробы красного гипса

По данным термического анализа у всех образцов выявлены двухступенчатые потери массы на интервале температур 120-230 °С, что соответствует переходу двуводного сульфата кальция в безводную форму, и, следовательно, говорит о наличии гипса в составе образцов. Потеря массы на участке 230-330 °С соответствует дегидратации гетита, экзоэффект при 401 °С является кристаллизацией альфа модификации оксида железа (III). Экзоэффект при 474 °С относится к переходу анатаза в рутил. Выявлены небольшие потери массы на интервале 630-720 °С, что предполагает наличие в образцах слабозакристаллизованного карбоната кальция. Данные газоанализатора подтверждают, что в интервале 120-330 °С разлагается двуводный гипс и гетит, выделяя воду в виде пара, в диапазоне 630-720 °С декарбонизирует карбонат кальция с выделением углекислого газа.

Результаты рентгенофазового анализа подтверждают наличие гипса в составе исследуемых проб. У всех образцов найдены пики, соответствующие двуводному гипсу. А также отмечены пики, соответствующие соединениям гетита, карбоната кальция и оксида титана в анатазной и рутильной модификациях (рентгенограмма усредненной пробы приведена на рис. 3.3).

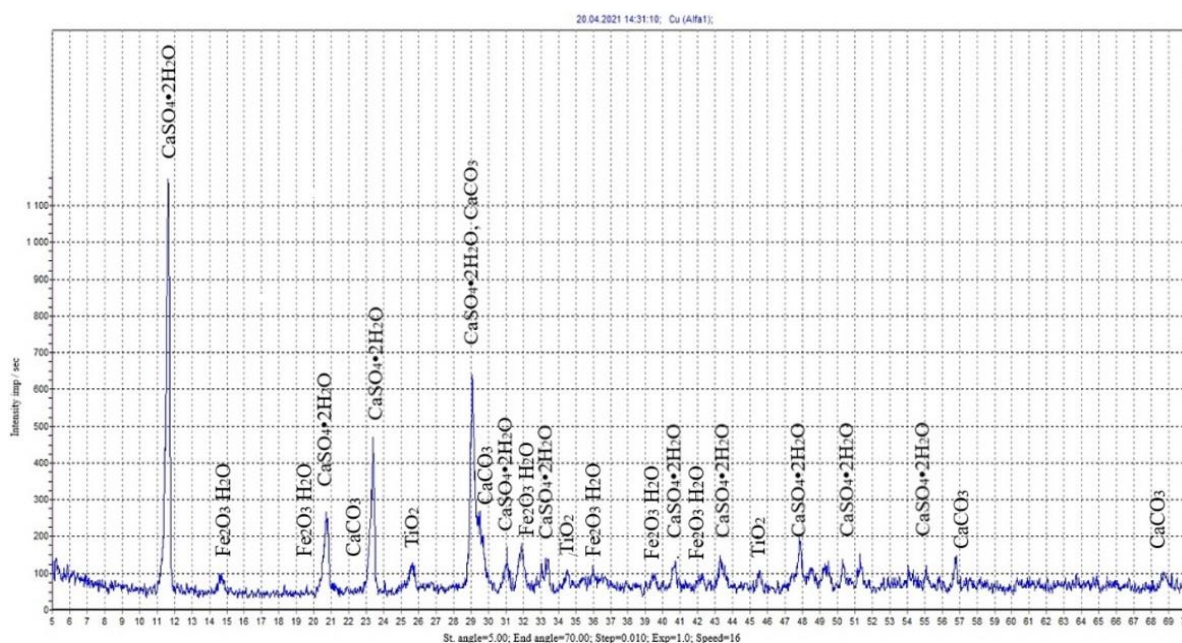


Рисунок 3.3 – Рентгенограмма образца усредненной пробы красного гипса

По результатам сканирующей электронной микроскопии элементный состав красного гипса в большей степени представлен серой, кальцием, железом, что коррелирует с результатами термического и рентгенофазового анализов (табл. 3.1). Также в пробе обнаружено значительное количество железа, что является закономерным, т.к. в природном сырье – ильмените, который был сырьем в технологии производства оксида титана, его содержание значительно.

Таблица 3.1 – Результаты элементного анализа усредненной пробы красного гипса

Элемент	O	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Cu	Сумма
Масс. %	52,02	1,26	0,35	11,06	0,21	14,73	3,42	0,22	16,20	0,33	100,00

Микрофотография усредненной подсушенной пробы красного гипса представлена на рис. 3.4. С помощью сканирующей электронной микроскопии выявили распределение химических элементов в объеме материала (рис. 3.5 а, б, в). Карты распределения кальция, серы и кислорода имеют идентичный рисунок, что говорит о связи этих элементов между собой, что подтверждает их гипсовый состав. Стоит отметить, что распределение указанных элементов однородное. Железо также распределено равномерно (рис. 3.5 г), однако его распределение не совпадает с рисунком карт элементов гипса, следовательно, железо не ассоциировано с гипсом.

Также установлено наличие элемента титана (рис. 3.5д), его содержание в усредненной пробе составляет 5,7 %. По карте элемента титан распределен условно равномерно, но значительно агломерирован, чем сера, кальций и кислород. Также в качестве примесей присутствуют равномерно распределённые в массе алюминий, кремний (рис. 3.5 е, ж).

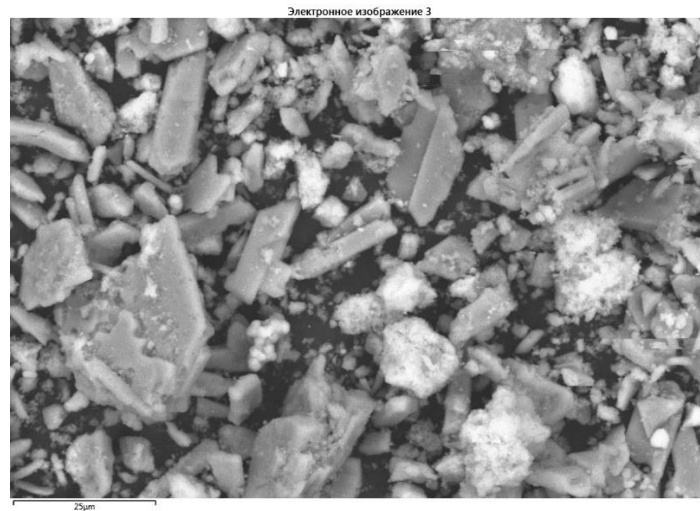


Рисунок 3.4 – Микрофотография усредненной пробы красного гипса в масштабе $\times 1000$ (25 мкм)

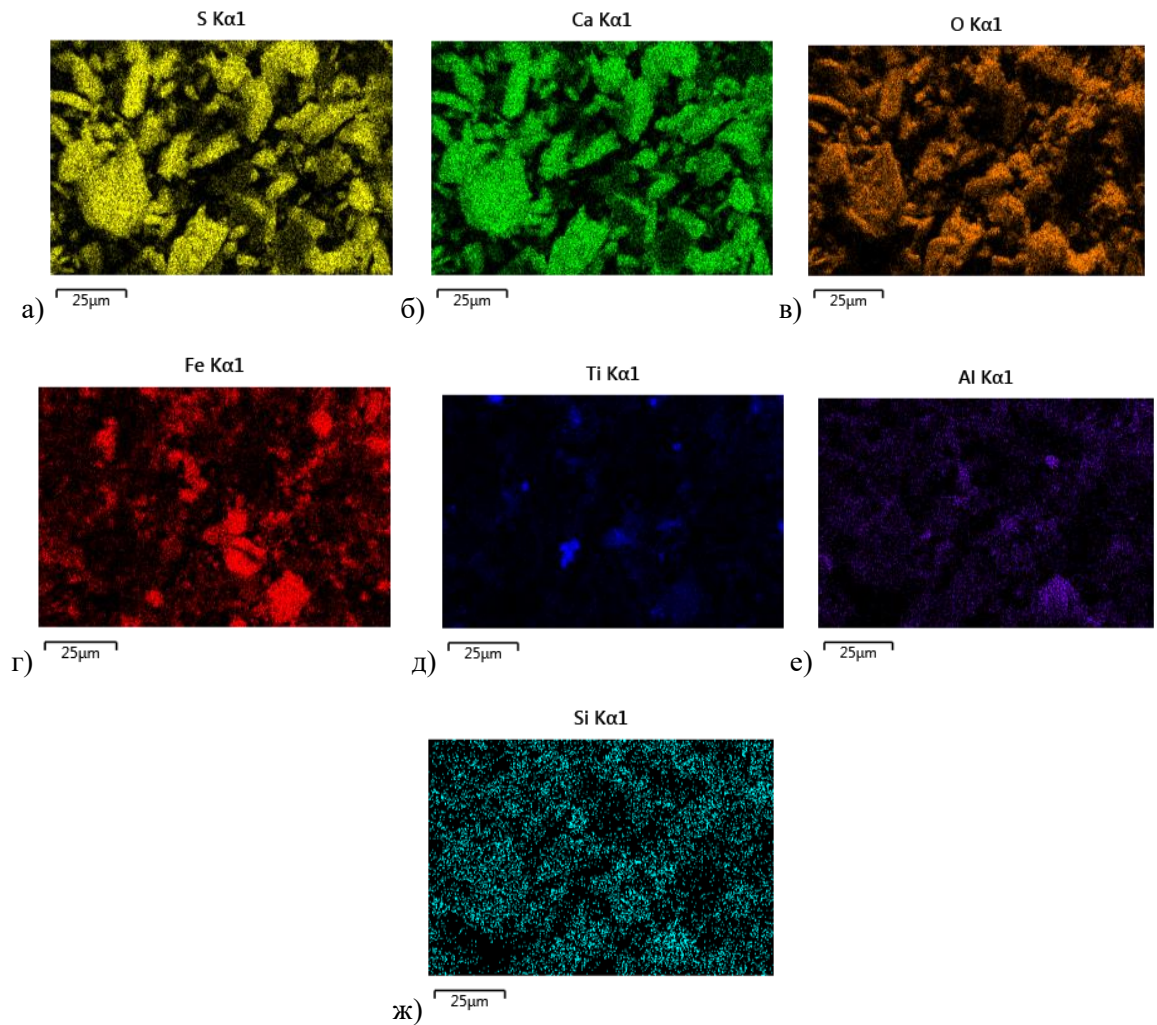


Рисунок 3.5 – Карты распределения химических элементов усредненной пробы красного гипса в масштабе $\times 1000$ (25 мкм)

Результаты определения состава проб красного гипса, отобранных с различной глубины шламонакопителя, представлены в сводной табл. 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты определения составов красного гипса, отобранных с различной глубины шламонакопителя

Характеристика	Образец с глубины залегания		
	1,4 м	0,8-1 м	поверхность
Термический анализ			
Потери массы в интервале 110-180 °С, %	9,33	10,07	10,14
Потери массы в интервале 180-220 °С, %	4,53	5,32	3,93
Потери массы в интервале 220-330 °С, %	1,08	2,34	1,18
Потери массы в интервале 650-720 °С, %	5,29	0,38	3,48
Температура кристаллизации альфа модификации оксида железа (III), °С	483,4	478,2	489,2
Рентгено-фазовый анализ			
Найденные соединения	гипс, кальцит, анатаз	гипс, анатаз	гипс, кальцит, анатаз
Электронная микроскопия			
SO ₂ , масс. %	22,13	22,12	22,10
CaO масс. %	20,63	20,62	20,61
Fe ₂ O ₃ + FeOOH масс. %	18,78	23,14	13,45
TiO ₂ масс. %	3,90	5,70	4,52

Результаты исследования отходов позволили выявить следующий минералогический состав и его колебания в шламонакопителе:

- двуводный гипс 59-78%,
- кальцит 4-23%,
- оксиды, гидроксиды железа 8-23%,
- рутил, анатаз 3,9-5,7%,
- остальное 2-11%.

Таким образом, подтверждено, что в технологическом процессе Челябинского лакокрасочного завода отработанный травильный раствор гасился известью, что привело к формированию преимущественно искусственного гипса. В качестве примесей присутствуют оксиды титана, железа и карбонат кальция.

3.1.2 Однородность отходов в шламонакопителе

Для определения однородности состава на всей площади шламонакопителя был произведен отбор проб красного гипса с 22 различных точек шламонакопителя. Пробы готовили из усредненного состава керна с разной глубины залегания до 1,4 м. Карта отбора проб приведена на рис. 3.6, координаты точек в табл. 3.3.



Рисунок 3.6 – Карта отбора проб из шламонакопителя

Таблица 3.3 – Координаты точек отбора проб из шламонакопителя

Номер точки забора	Координата
1	55.217182, 61.394160
2	55.217097, 61.393479
3	55.217248, 61.392963
4	55.216982, 61.391911
5	55.216732, 61.392263
6	55.216615, 61.393285
7	55.216407, 61.392897
8	55.216334, 61.393734
9	55.216787, 61.394256
10	55.216459, 61.394243
11	55.216070, 61.393486
12	55.215816, 61.392814
13	55.216030, 61.394290
14	55.215500, 61.393560
15	55.215414, 61.394063
16	55.215391, 61.394570
17	55.215176, 61.393272
18	55.215054, 61.394197
19	55.214977, 61.394990
20	55.214704, 61.393954
21	55.214685, 61.394719
22	55.214253, 61.395087

Все образцы исследовали с помощью термического анализа, определив количество гипса в пробе (по потерям массы при температуре 120-330 °С), количество кальцита (по потерям в диапазоне 630-720 °С) и потери массы при прокаливании (100-1000 °С), результаты оценки состава и однородности красного гипса представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты определения основного минералогического состава проб красного гипса методом термического анализа

№ пробы	Потери на ДТА в интервале температур, %				Содержание, %		
	100-220 °С (потери воды из гипса)	220-320 °С (потери воды из гетита)	640-810 °С (углекислого газа из карбоната кальция)	100-1000 °С (общие)	гипса	гетита	карбоната кальция
1	14,65	2,3	2,94	20,67	69,99	13,29	6,68
2	14,37	2,37	2,32	19,91	68,66	13,69	5,27
3	16,13	2,21	1,57	20,41	77,07	12,77	3,57
4	14,25	2,25	4,85	23,21	68,08	13	11,02
5	13,51	1,48	6,9	23,58	64,55	8,55	15,68
6	13,09	1,31	7,8	22,93	62,54	7,57	17,73
7	14,25	1,96	6,03	23,86	68,08	11,32	13,7
8	14,01	2,3	4,46	22,4	66,94	13,29	10,14
9	14,92	1,5	5,75	22,17	71,28	8,67	13,07
10	14,13	2,34	4,45	22,81	67,51	13,52	10,11
11	14,64	1,89	4,25	21,64	69,95	10,92	9,66
12	13,73	1,96	7,49	22,55	65,6	11,32	17,02
13	14,4	1,6	6,07	24,06	68,8	9,24	13,8
14	14,02	1,42	6,91	23,42	66,98	8,2	15,7
15	13,11	1,92	6,57	23,47	62,64	11,09	14,93
16	15,01	1,65	3,86	21,35	71,71	9,53	8,77
17	13,83	2,02	7,93	27,61	66,08	11,67	18,02
18	13,55	2,12	8,24	23,91	64,74	12,25	18,73
19	13,32	2,28	8,94	27,88	63,64	13,17	20,32
20	12,38	4,13	4,83	25,75	59,15	23,86	10,98
21	14,6	1,93	5,95	23,88	69,76	11,15	13,52
22	14,4	1,82	4,84	24,88	68,8	10,52	11

Коэффициент вариации по количеству гипса в пробах равен 5,62 %.

Коэффициент вариации по общим потерям при прокаливании равен 8,69 %.

При полученных значениях состав гипсового сырья в шламонакопителях считается однородным (вывод об однородности сделан по коэффициентам вариации из Методики технологической оценки минерального сырья [133])

3.2 Исследование возможности получения строительного красного гипса

Сырье из шламонакопителей в исходном виде имеет высокую влажность и комкообразный вид. На первом этапе подготовки сырья для удаления химически несвязанной воды введена предварительная сушка при 60 °С в течении 24 ч. При более высокой температуре возможны фазовые превращения в гипсовых соединениях, которые нужно исключить до этапа обжига для получения строительного гипса. Продукт после сушки начинает легко рассыпаться, т.е. переходит в вид, подходящий для обжига в камерной печи или гипсовом котле [116,128].

Задачей обжига является получение строительного полуводного гипса из исходного двуводного гипса. Согласно литературным данным [116,123] выбран интервал температур 140-190°С и время обжига в лабораторной камерной печи ПКЛ 1.2, составляющее 3 часа. После обжига материал измельчали в лабораторной дисковой мельнице до остатка на сите 02 1-2%, что соответствует гипсу тонкого помола.

Для подтверждения вяжущих свойств у обожжённого красного гипса (далее строительный красный гипс) определена прочность согласно ГОСТ 23789-2018 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний», свойства приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.5 – Свойства строительного красного гипса разной температуры обжига

Температура обжига, °С	Глубина залегания	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин		Прочность на сжатие в возрасте 2х часов, МПа	Коэффициент вариации прочности, %
			начало	конец		
190	1,4 м	60	3,5	5,5	3,1	3,80
190	0,8-1 м	60	3,5	5,5	3,1	
190	поверхность	65	4,0	5,0	2,9	
140	1,4 м	60	3,0	4,0	3,2	3,22
140	0,8-1 м	60	3,5	5,0	3,1	
140	поверхность	65	3,5	5,3	3,0	

Полученные коэффициенты вариации образцов, отобранных на разной глубине, но обожженных при одинаковой температуре составляют менее 6 %, что дополнительно подтверждает однородность сырья в шламонакопителях.

Согласно полученным данным обжиг можно производить при пониженных и повышенных температурах (140 °С и 190 °С) для получения строительного красного гипса - гипсового вяжущего марки по прочности Г-2. Влияние температуры обжига заключается в удлинении сроков схватывания, связанных с укрупнением кристаллов полуводного гипса и соответствующем снижении активности [128].

3.3 Определение способности к самоочищению строительного красного гипса

В красном гипсе содержатся соединения титана и железа, вероятно, способные к фотокатализу. Для определения способности к самоочищению у материала на основе строительного красного гипса был проведен эксперимент с использованием дополнительных образцов на основе строительного гипса и добавки-фотокатализатора для сравнительного анализа.

3.3.1 Сравнительный эксперимент по определению самоочищающейся способности образцов на основе строительного гипса и строительного красного гипса

Для эксперимента использовали гипсовые образцы, изготовленные на основе строительного красного гипса, а также образцы на основе бездобавочного гипса фирмы «Волма-Алебастр», при этом к обоим гипсовым материалам добавляли фотокатализатор диоксида титана анатазной модификации (Anhui Fitech) с доказанной высокой фотокаталитической эффективностью, составы приведены в табл.3.6.

Добавка анатаза имеет удельную поверхность $248 \text{ м}^2/\text{г}$, поэтому технология ввода ее в вяжущее представляет собой предварительное смешивание с водой затворения, а затем введение сухого гипсового вяжущего в полученную суспензию добавки в воде. Такой способ обеспечивает более равномерное распределение добавки в смеси, что контролировали с помощью электронной сканирующей микроскопии.

Было изготовлено 4 вида образцов:

- гипсовое вяжущее на основе строительного красного гипса;
- гипсовое вяжущее на основе строительного красного гипса с дополнительным введением фотокатализатора;
- строительный гипс «Волма-алебастр»;
- строительный гипс «Волма-алебастр» с добавкой фотокатализатором.

Таблица 3.6 – Составы исследуемых образцов

Образец	Состав, масс. %		
	Гипс	Добавка	Вода
Строительный красный гипс	65		25
Строительный красный гипс + фотокатализатор	62	3	25
Строительный гипс «Волма-алебастр»	65		25
Строительный гипс «Волма-алебастр»+ фотокатализатор	62	3	25

После затвердевания у образцов определяли способность к самоочищению методом родамин-теста (табл. 3.7). На рис 3.7 приведены фотографии образцов до и после облучения в течение 26 часов.

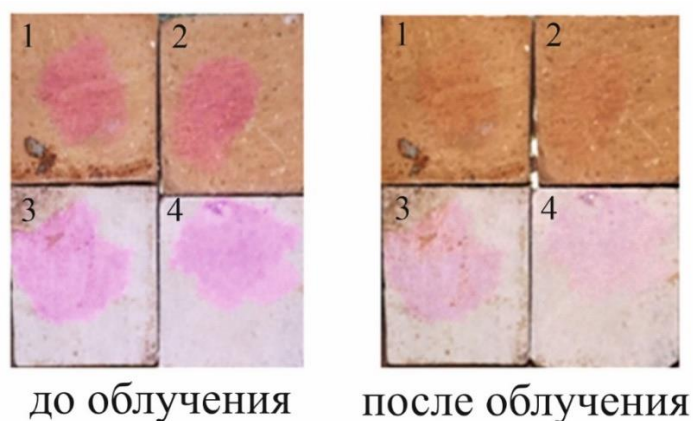


Рисунок 3.7 – Фотографии образцов до и после УФ-облучения по методу родамин-теста: 1 – строительный красный гипс, 2 – строительный красный гипс + фотокатализатор, 3 – строительный гипс, 4 – строительный гипс + фотокатализатор

Таблица 3.7 – Деградация цвета красителя у исследуемых образцов после 26 часов облучению

Образец	Глубина пор микрорельефа, не более мм	Изменение цвета красителя, %
Строительный красный гипс	0,06	77,45
Строительный красный гипс + фотокатализатор	0,06	86,79
Строительный гипс «Волма-алебастр»	0,05	34,60
Строительный гипс «Волма-алебастр»+ фотокатализатор	0,05	57,61

По результатам эксперимента выявлена способность к самоочищению строительного красного гипса по методу родамин-теста, т.к. деградация цвета красителя составляет более 50 % после 26 часов облучения.

Фотокатализатор закономерно повышает фотокаталитическую активность гипса, как и красного гипса, так и строительного гипса. При этом строительный красный гипс без дополнительно введенного фотокатализатора также обладает достаточно высокой способностью к самоочищению.

3.3.2 Исследование фотокаталитически активных примесных соединений в строительном красном гипсе

Строительный красный гипс содержит большое количество примесей, часть из которых – оксиды титана и железа – являются полупроводниками и способны к фотокатализу (п.3.1.1). Модификации примесей и соответствующие им ширины запрещенных зон составляют: рутил 3,0 эВ, анатаз 3,2 эВ, гетит 2,5 эВ, оксид железа 2,0-2,3 эВ.

Для выявления влияния различных титано- и железосодержащих примесей на фотокаталитическую активность строительного красного гипса более детально изучена его структура. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии получены карты распределения элементов титана и железа в объеме строительного красного гипса и микрофотографии тех же областей в отраженных электронах в разном масштабе. На рис.3.8 приведена микрофотография красного гипса в масштабе $\times 1000$ с наложенной картой распределения элементов.

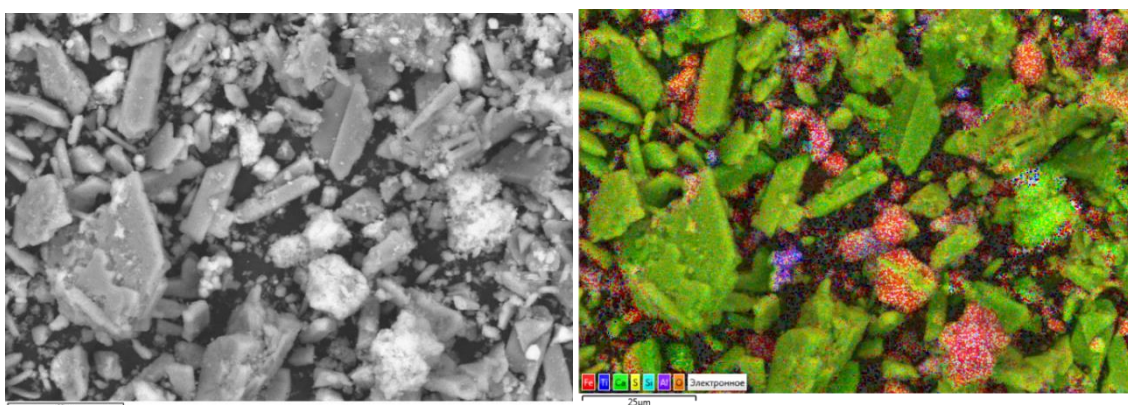


Рисунок 3.8 – Микрофотография строительного красного гипса с наложенной цветной картой распределения элементов (красным цветом – железо, синим – титан, зеленым – кальций, желтым – сера) в масштабе $\times 1000$ (25 мкм)

Титан и железо выделены контрастирующими цветами – синим и красным соответственно. Полученные микрофотографии подтверждают, что примеси титана и железа не ассоциированы с гипсовыми соединениями. При этом в

некоторых областях преобладает один элемент, но встречаются и области со смешанным составом.

Также получены микрофотографии участков, содержащих в основном титановые соединения, на рис. 3.9 приведена микрофотография типичной титаносодержащих области. На рис. 3.10 приведены карты распределения элементов области, представленной на рис.3.9.

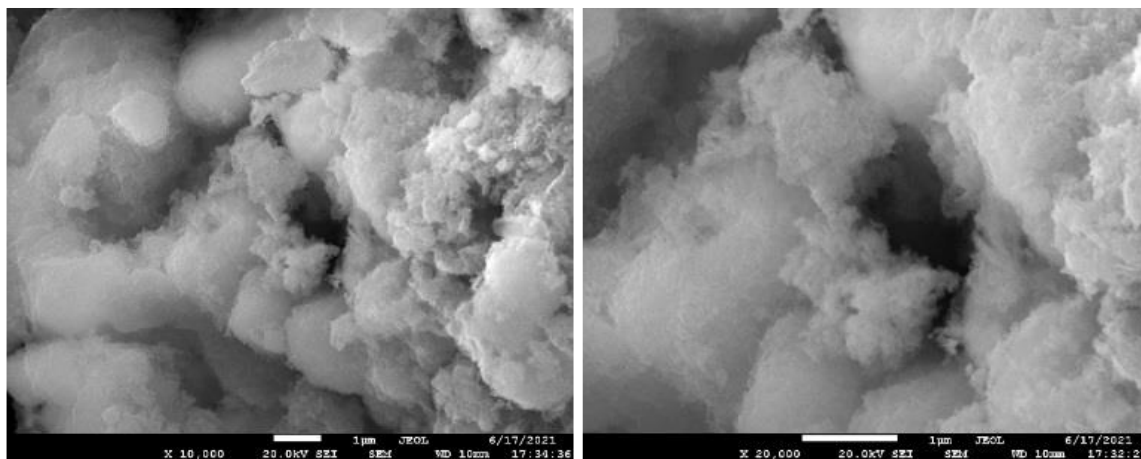


Рисунок 3.9 – Микрофотографии преимущественно титаносодержащей области в образце строительного красного гипса при увеличении x10000 (слева), x20 000 (справа)

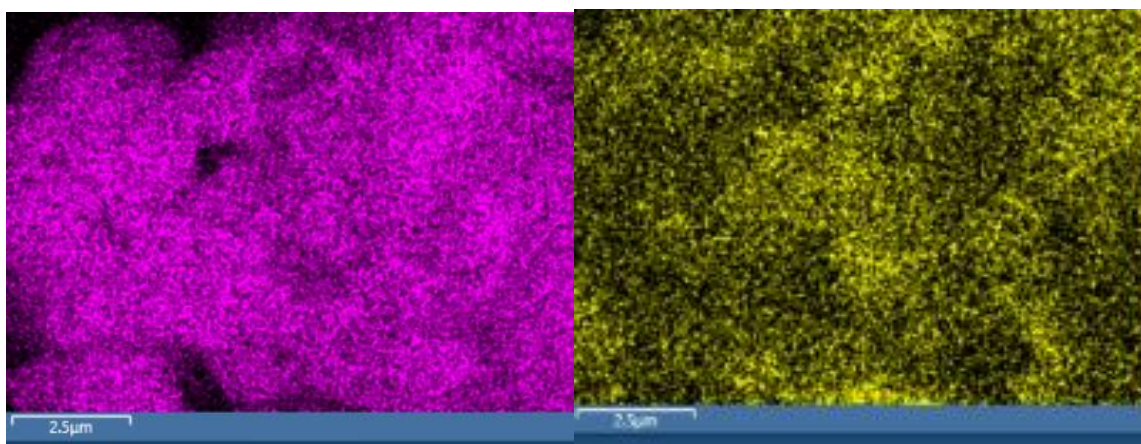


Рисунок 3.10 – Карты распределения титана (слева) и железа (справа) в преимущественно титаносодержащей области в образце строительного красного гипса при увеличении x10000

На микрофотографии рис. 3.9 представлена область агломерата из частиц оксида титана неправильной формы, при этом они окружены на вид «волосяными» включениями железа. Карта распределения титана этой области показывает существование четких границ частиц, а карта распределения железа показывает равномерное покрытие (рис. 3.10). Установлено, что частицы оксида титана имеют размеры порядка 100 нм, а центры агломерации частиц оксида титана имеют размер как микро-, так и наномасштаба. Агломерация частиц оксида титана в группы закономерна, если учесть наличие анатазной модификации, которая является метастабильной.

Выявлено, в красном гипсе примесные оксиды титана и железа имеют высокую дисперсность и наноразмерны, при этом оксид титана представлен, в том числе анатазной модификацией, что характеризует его как потенциально эффективную фотокаталитически активную примесь.

3.3.3 Влияние ультразвуковой обработки смеси на способность к самоочищению образцов из строительного красного гипса

Известно, что равномерное распределение в объеме материала и наноразмеры фотокаталитически активной примеси прямо влияют на эффективность самоочищения. В п.3.3.2 показано, что частицы оксида титана имеют наноразмеры, но при этом агломерированы в группы, что свойственно для метастабильных соединений анатаза. Разбивка центров агломерации может обеспечить более равномерное распределение оксида титана в материале и, следовательно, привести к увеличению эффективности самоочищения. Для эксперимента деагломерации использован ультразвуковой диспергатор, гомогенизатор, дегазатор МЭФ93.Т.

Строительный красный гипс затворяли водой в количестве 300 % от массы вещества для получения суспензии (против 60% при нормальной густоте красного гипса без УЗ обработки), далее суспензию подвергали ультразвуковой обработке в течении 1 мин. Время обработки подобрано эмпирическим путем как максимально

возможное время обработки смеси до повышения температуры и начала процессов структурообразования в ней. Водовязущее отношение 3,0 также подобрано в процессе эксперимента как минимальное для обеспечения подвижности смеси при формовании образцов после ультразвукового воздействия. Контрольный состав имел такое же водовязущее отношение равное 3,0, но не подвергался ультразвуковому воздействию. После затвердевания образцов исследовали эффективность их самоочищения и состав.

В табл. 3.8 и на рис. 3.11-3.12 представлены результаты электронной микроскопии исследуемых образцов.

Таблица 3.8 – Основной оксидный состав образцов с и без ультразвуковой обработки смеси

Образец	Содержание оксидов, %			
	SO ₂	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Образцы без обработки смеси УЗ	23,76	22,08	5,30	18,90
Образцы с обработкой смеси УЗ	23,72	23,51	5,33	20,46

Оксидный состав образцов с и без УЗ обработки близок по составу, т.к. ультразвуковое воздействие не влияет на количественный элементный состав.

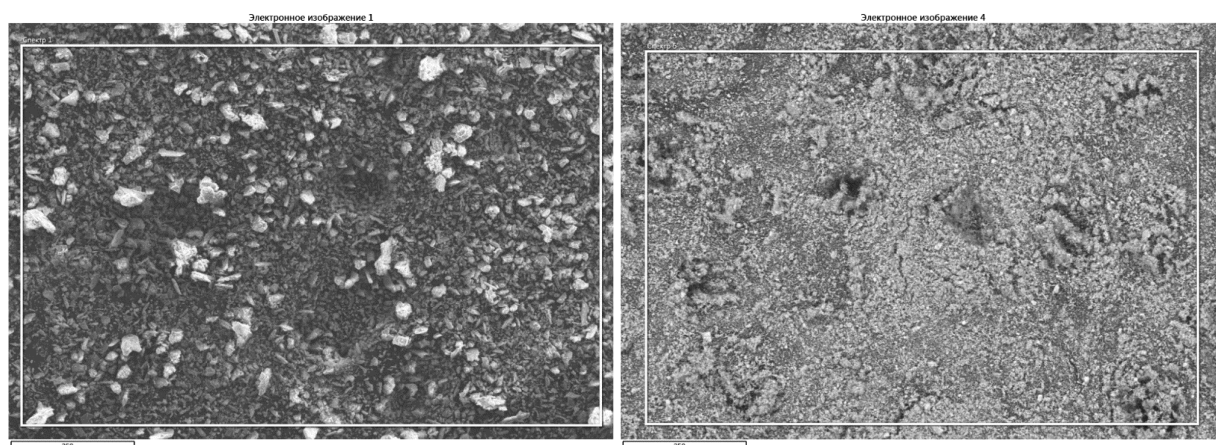


Рисунок 3.11 – Электронное изображение затвердевших образцов без (слева) и с (справа) обработкой смеси ультразвуком

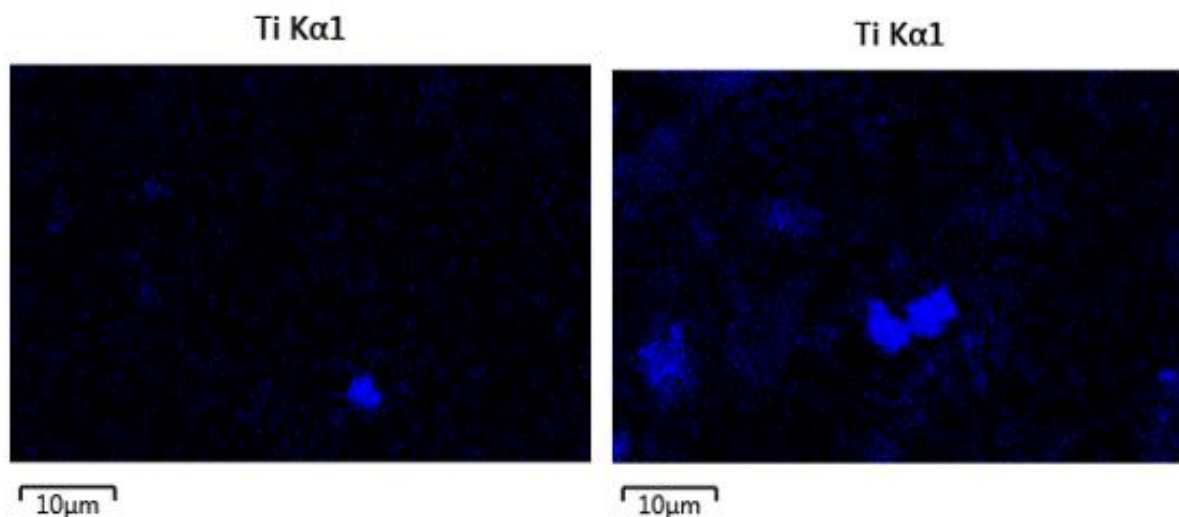


Рисунок 3.12 – Карты распределений титана у контрольного образца (слева) и образца с предварительной ультразвуковой обработкой (справа)

Видно, что микрофотографии контрольного образца и образца с ультразвуковой обработкой различаются. После ультразвуковой обработки образованные кристаллы двуводного гипса более мелкие. Общая структура после обработки ультразвуком более однородная, «рыхлая» и «пушистая». Карты распределения элемента титана также изменяются при обработке ультразвуком. После обработки кроме крупных агломерированных частиц наблюдается увеличение мелких включений на наноуровне. Т.е. ультразвуковое воздействие на гипсовую смесь позволяет получить более однородную структуру и увеличивает степень распределения оксида титана в объеме материала.

Для оценки изменения фотокаталитической активности при обработке смеси ультразвуком был проведен родамин-тест, рассчитана деградация цвета красителя согласно стандарту UNI1259-2016. На рис. 3.13-3.14 и в табл. 3.9 представлены результаты по облучению образцов – исходный вид, после 4 часов и 26 часов УФ-облучения.



Рисунок 3.13 – Контрольные образцы без ультразвуковой обработки. Слева направо: до, 4 часа и 26 часов обработки соответственно

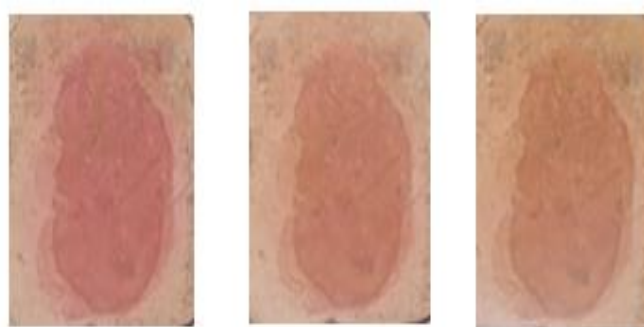


Рисунок 3.14 – Образцы после ультразвуковой обработки. Слева направо: до, 4 часа и 26 часов обработки соответственно

Таблица 3.9 – Деградация цвета красителя на образцах с/без ультразвуковой обработки

Образцы	Глубина пор микрорельефа, не более мм	Деградация цвета красителя, %	
		4 часа облучения	26 часов облучения
Без УЗ обработки	0,24	5,46	60,62
С УЗ обработкой	0,18	5,50	62,07

В представленном эксперименте оценивать реальную способность к фотокатализу сложно, т.к. на результат испытания оказывает влияние микроструктура поверхности. Высокое водо-вяжущее отношение, необходимое для получения суспензии для обработки лабораторным ультразвуковым прибором, повлияло на структуру поверхности конечного материала. В процессе твердения образовались открытые крупные поры, сформировалась поверхность с высокой

степенью шероховатости. У полученных образцов глубина пор 0,3-0,24 мм, также наблюдаются невооруженным глазом крупные широкие поры. Результаты по деградации красителя сложно использовать для сравнения с образцами из других экспериментов. Таким образом, результаты подходят только для сравнительного анализа внутри представленного эксперимента, где использовали образцы с высоким водо-вяжущим отношением.

Высокая развитость макро- и микрорельефа поверхности может приводить к образованию теневых участков при облучении УФ-светом, это объясняет низкие показатели изменения цвета красителя у образцов, облученных в течении первых 4 часов. По результатам эксперимента отмечено незначительное повышение степени деградации красителя у образцов с ультразвуковой обработкой.

Таким образом, ультразвуковое воздействие на раствор гипсового вяжущего оказывает положительный эффект, материал приобретает однородную структуру, что при адекватном количестве воды затворения (водо-твердом отношении 0,4) может улучшить физико-механические свойства. Также отмечено повышение степени распределения оксида титана в объеме, т.е. разбиваются центры агломерации, следовательно, и способность к самоочищению материала растет. Но влияние ультразвуковой обработки на деградацию красителя незначительно. В целом, несмотря на некоторый достигнутый положительный эффект, ультразвуковая обработка строительного красного гипса не имеет перспектив практического применения. Строительный красный гипс без ультразвуковой обработки при формовании имеет большую степень агломерирования фотокаталитически активных частиц, но центры агломерации микро- и наноразмерны, что обеспечивает достаточную (согласно UNI 11259-2016) способность к самоочищению.

Высокая дисперсность и наноразмерность оксидов титана и присутствие анатазной модификации обеспечивают строительному красному гипсу достаточно высокую способность к самоочищению. Таким образом, строительный красный гипс перспективен для применения в качестве компонента для самоочищающихся

строительных материалов в виде гипсового вяжущего, полученного по традиционной технологии обжига и помола.

Строительный красный гипс схож по составу со строительным гипсом, но имеет различные примеси, отличия в составе обеспечивают материалам на основе красного гипса свойство самоочищения. Помимо известного эффективного фотокаталитически активного соединения – оксида титана строительный красный гипс включает железосодержащие соединения – гидроксид и оксиды железа, которые также могут обладать достаточной способностью к фотокатализу.

3.4 Исследование влияния комбинаций фотокаталитически активных соединений на способность к самоочищению строительного красного гипса

Для исследования вклада различных титано- и железосодержащих примесей в способность к самоочищению строительного красного гипса смоделирован эксперимент с гипсовыми образцами, содержащими различные фотокаталитически активные соединения в разном количестве.

3.4.1 Составы с различными комбинациями фотокаталитически активных соединений

Для эксперимента подготовлены образцы на основе строительного гипса и строительного красного гипса, при этом в качестве аналогов фотокаталитически активных примесей красного гипса использовали титаносодержащие и железосодержащие соединения: фотокатализатор – оксид титана анатазной модификации (далее – анатаз) и пигмент на основе оксида железа (III) соответственно.

Анатаз вводили предварительно добавив в воду, в полученную суспензию засыпали смесь строительного гипса с пигментом (при наличии). Железосодержащий пигмент вводили в сухом виде, тщательно перемешивая с

порошком строительного гипса. Водно-твердое отношение у всех образцов составляло 0,4. Образцы подвергали испытанию на эффективность самоочищения спустя 7 суток после формования.

Характеристики составов следующие (составы приведены в табл. 3.10).

Таблица 3.10 – Маркировка и составы образцов с использованием строительного гипса, строительного красного гипса и различных фотокаталитически-активных добавок

Номер состава	Краткое наименование	Доля компонентов			
		Коммерческий гипс, %	Красный гипс, %	Анализ, %	Пигмент Fe ₂ O ₃ , %
1	строительный гипс	100,0	-	-	-
2	красный гипс	-	100,0	-	-
3	гипс+анатаз	95,2	-	4,8	-
4	гипс+анатаз +Fe ₂ O ₃ (3%)	92,2	-	4,8	3
5	гипс+анатаз +Fe ₂ O ₃ (13%)	82,2	-	4,8	13,0
6	гипс+Fe ₂ O ₃ (3%)	87,0	-	-	13,0
7	гипс+Fe ₂ O ₃ (13%)	97,0	-	-	3,0

1. Состав №1 изготовлен на основе строительного гипса без добавок, является контрольным составом.

2. Состав №2 изготовлен на основе строительного красного гипса, в составе которого изначально содержатся фотокаталитически активные примеси – оксид титана и оксиды железа. По ранее полученным данным среднее количество оксида титана в красном гипсе 4,8%, а содержание оксидов железа находится в интервале 13-23%.

3. Состав №3 изготовлен на основе строительного гипса с добавкой анатаза в количестве 4,8 % (среднее содержание оксида титана в строительном красном гипсе).

4. Состав №4 изготовлен на основе строительного гипса с добавками анатаза 4,8% и пигмента – оксида железа 3% (рекомендованная дозировка от производителя пигментов).

5. Состав №5 изготовлен на основе строительного гипса с добавками анатаза 4,8% и пигмента 13% (выбрана минимальная концентрация оксида железа в красном гипсе, т.к. оксид железа при больших концентрациях может уплотнять структуру, что может повлиять на результаты измерения эффективности самоочищения). Данный состав химически максимально схож с составом красного гипса.

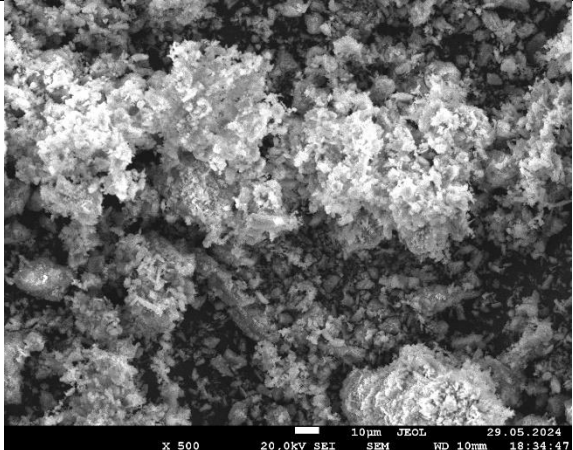
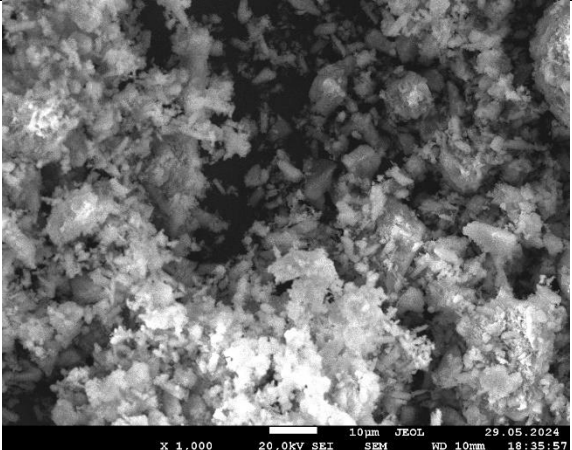
6. Состав №6 изготовлен на основе строительного гипса с добавкой пигмента – оксида железа в количестве 3%

7. Состав №7 изготовлен на основе строительного гипса с добавкой пигмента – оксида железа в количестве 13% (минимальная концентрация железа в красном гипсе).

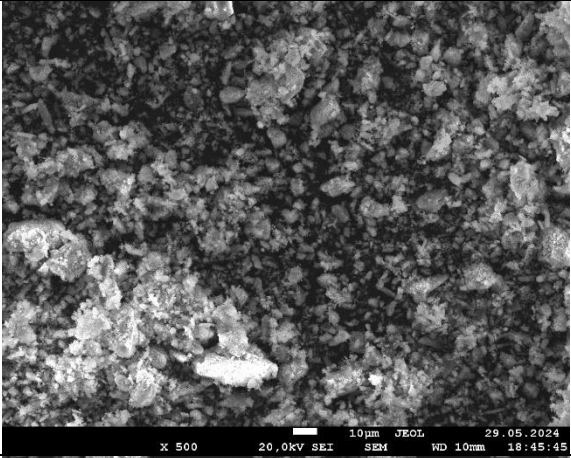
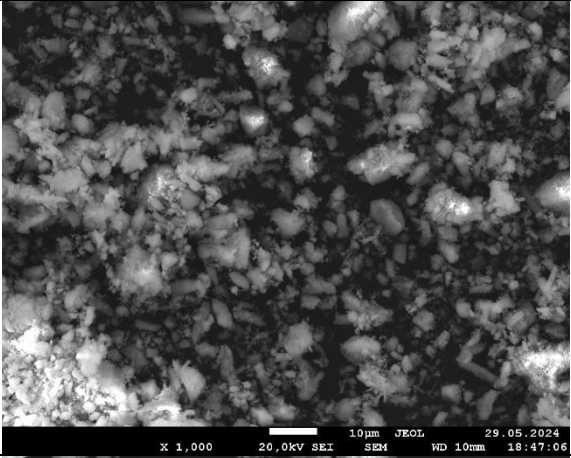
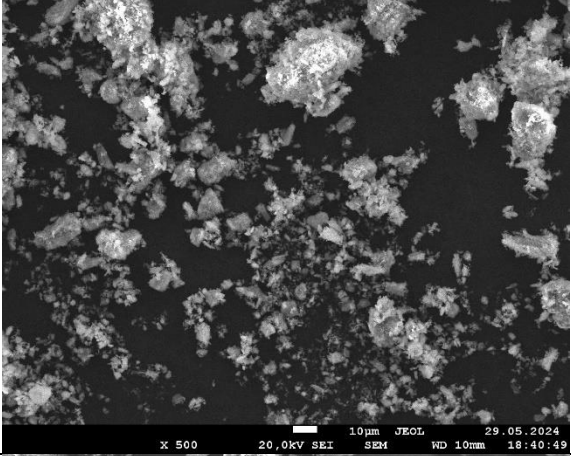
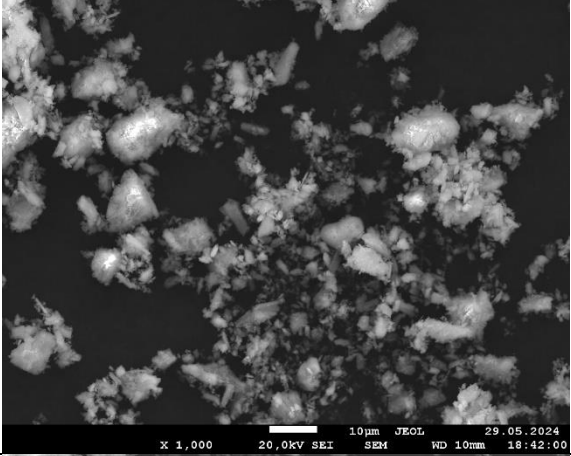
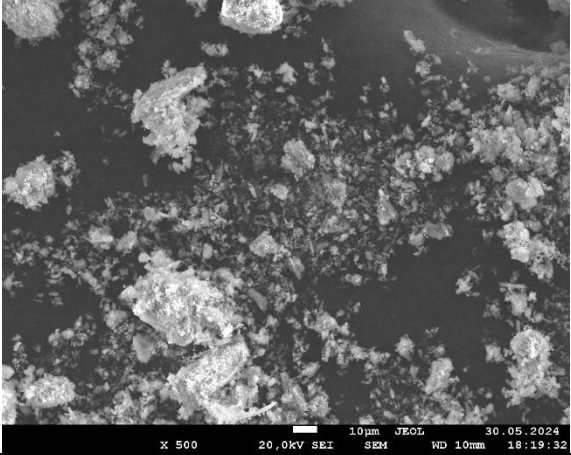
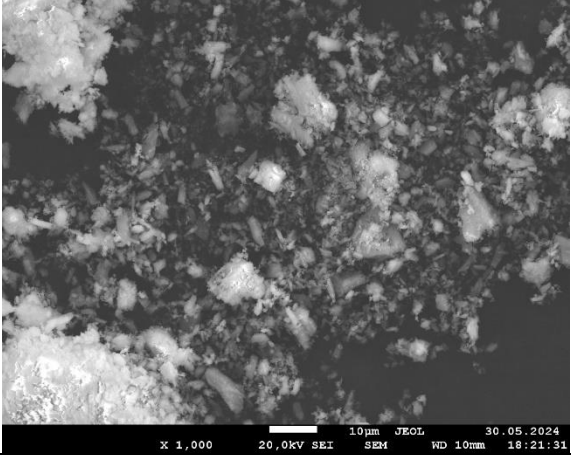
3.4.2 Влияние различных комбинаций фотокаталитически активных соединений на структуру образцов

В табл. 3.11 приведены микрофотографии полученных затвердевших гипсовых составов №1-7 в разном увеличении.

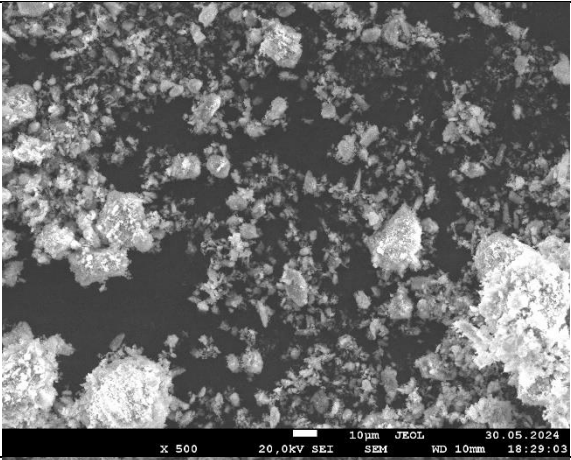
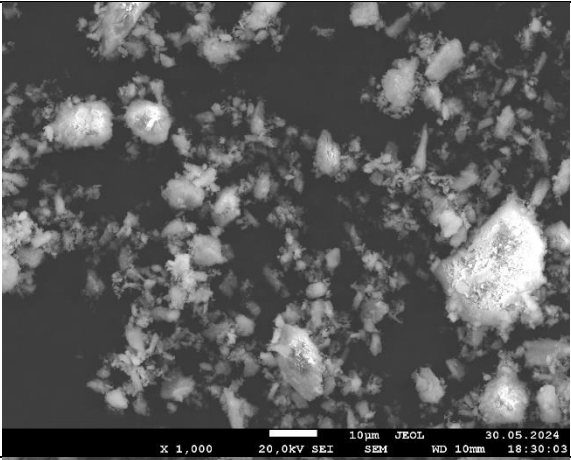
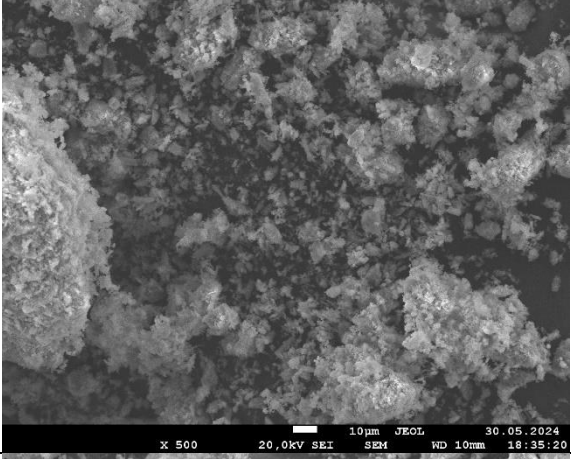
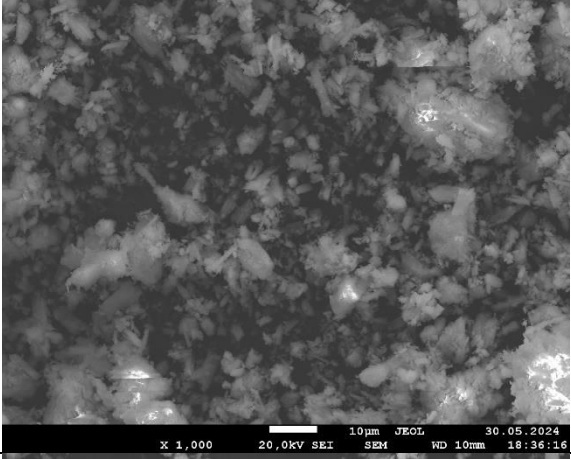
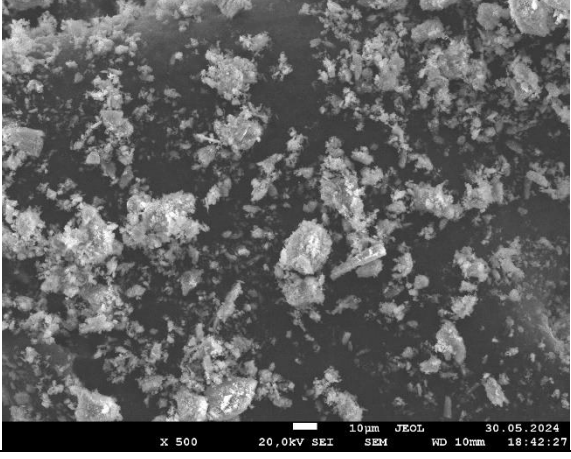
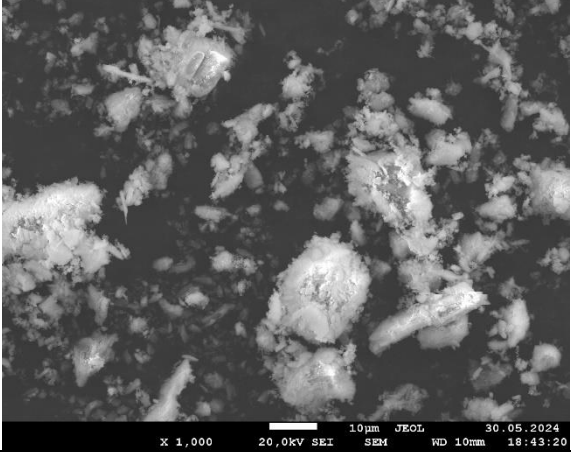
Таблица 3.11 – Микрофотографии структуры гипсовых образцов (составы по табл. 3.10)

№ состава	Увеличение x500	Увеличение x1000
1		

Продолжение таблицы 3.11

№ состава	Увеличение x500	Увеличение x1000
2		
3		
4		

Окончание таблицы 3.11

№ состава	Увеличение x500	Увеличение x1000
5		
6		
7		

На микрофотографиях отмечена схожая структура всех образцов, микроструктура гипсового камня имеет кристаллы вытянутой формы, в том числе «бочонки» и «иголки».

На микрофотографиях структуры железосодержащих образцов № 4-7 отмечены кристаллы, имеющие столбчатый габитус и игольчатую форму, причем «иголок» больше, чем в других образцах. Вероятно, железосодержащие соединения из пигмента выступили в роли кристаллических затравок.

Таким образом, отмечено незначительное влияние добавок анатаза и железосодержащего пигмента на микроструктуру гипсовых материалов. В небольших концентрациях добавки могут выступать кристаллическими затравками, создавая более равномерную и плотную структуру. Структура образцов на основе строительного красного гипса схожа со структурой гипсовых образцов.

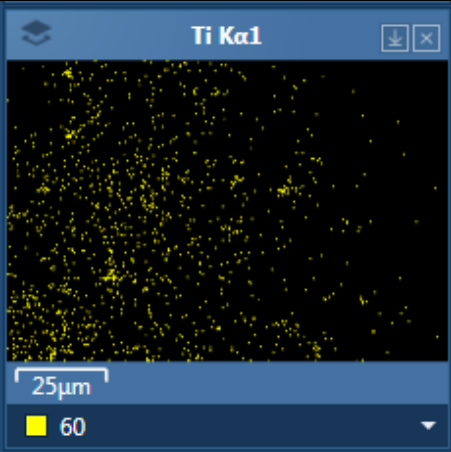
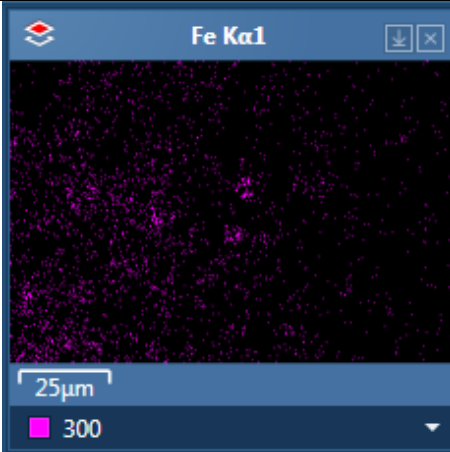
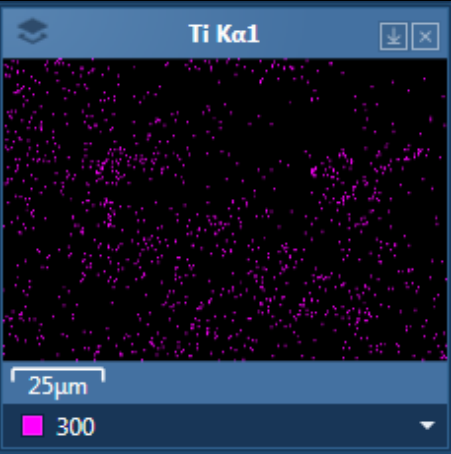
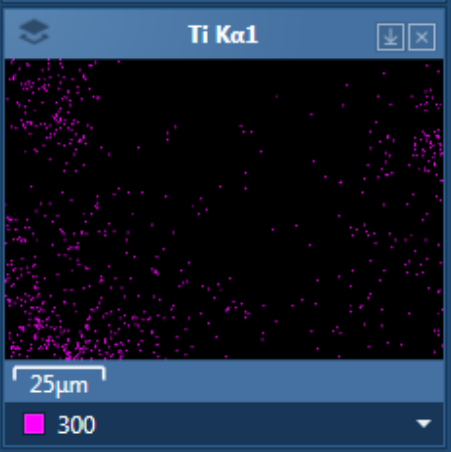
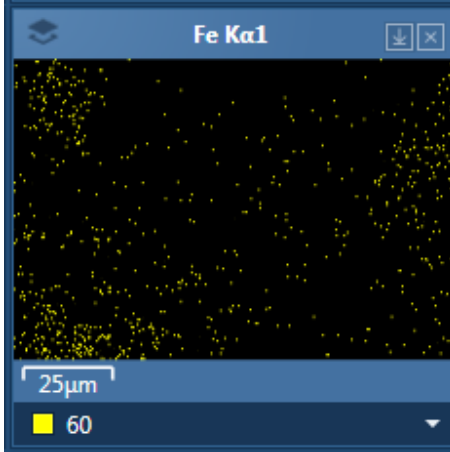
В табл. 3.12 представлены результаты оксидного состава образцов. Данные коррелируют с долями компонентов, используемых для приготовления образцов.

Таблица 3.12 – Оксидный состав образцов после затвердевания (составы по табл. 3.10)

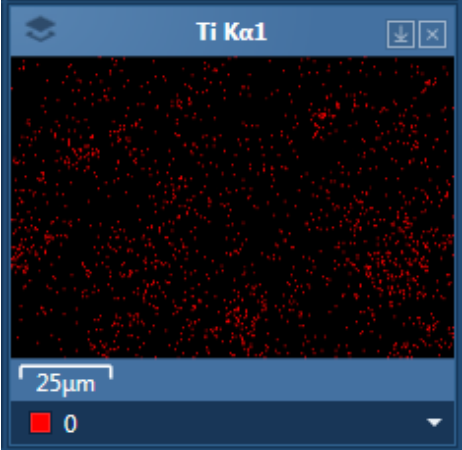
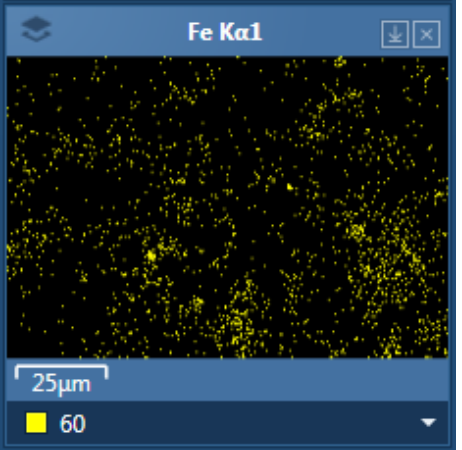
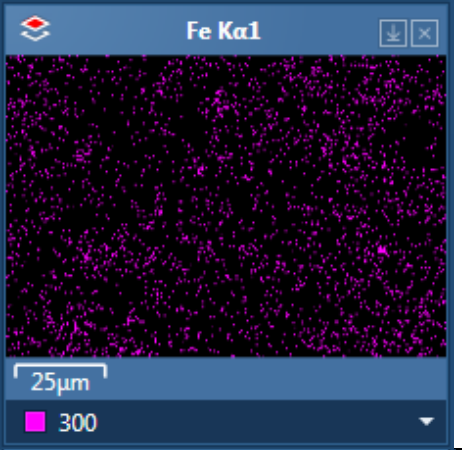
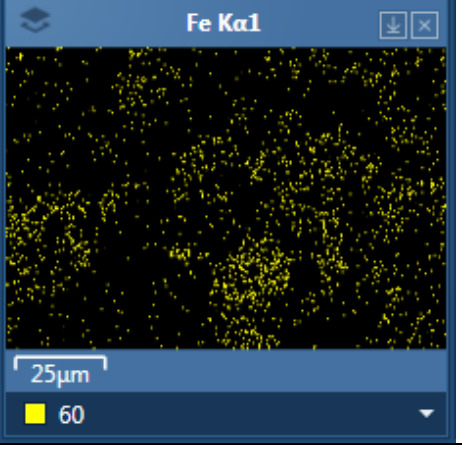
Номер состава	Краткое наименование	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₂	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
1	строительный гипс	1,68	4,09	43,38	38,42	-	-
2	красный гипс	2,34	2,44	28,92	38,50	4,00	13,76
3	гипс+анатаз	1,79	5,83	40,22	37,44	3,38	-
4	гипс+анатаз +Fe ₂ O ₃ (3%)	1,02	1,78	39,24	40,49	3,22	3,39
5	гипс+анатаз +Fe ₂ O ₃ (13%)	-	1,99	39,72	35,17	3,90	9,44
6	гипс+Fe ₂ O ₃ (3%)	-	2,04	41,06	38,91	-	3,81
7	гипс+Fe ₂ O ₃ (13%)	-	3,19	39,72	37,51	-	9,90

В табл. 3.13 представлены карты распределения элементов фотокаталитически активных соединений – титана и железа. Элемент титан закономерно был обнаружен в строительном красном гипсе и образцах с добавкой анатаза.

Таблица 3.13 – Данные карт распределения элементов фотокаталитически активных соединений – оксида титана и железа

Номер состава	Краткое наименование	Распределение элемента титана	Распределение элемента железа
1	строительный гипс	не определялось в связи с малым содержанием	не определялось в связи с малым содержанием
2	красный гипс		
3	гипс+анатаз		не определялось в связи с малым содержанием
4	гипс+анатаз +Fe ₂ O ₃ (3%)		

Окончание таблицы 3.13

Номер состава	Краткое наименование	Распределение элемента титана	Распределение элемента железа
5	гипс+анатаз +Fe ₂ O ₃ (13%)		
6	гипс+Fe ₂ O ₃ (3%)	не определялось в связи с малым содержанием	
7	гипс+Fe ₂ O ₃ (13%)	не определялось в связи с малым содержанием	

По картам распределения титана отмечено, что у образца на основе строительного гипса с анатазом (№3) не наблюдаются центры скопления титана, это указывает на получение равномерного распределения нанодобавки в

лабораторных условиях. Равномерное распределение титана наблюдается и в образцах, где присутствует железо (№4, 5), способ введения анатазной добавки в виде суспензии успешен. В образце строительного красного гипса (№2) концентрация титана близка к образцу с анатазом (№3), но наблюдаются небольшие центры агломерации, которые в свою очередь распределены достаточно ровно.

Элемент железо обнаружен в строительном красном гипсе (№2) и образцах с добавкой пигмента оксида железа (№4, 5, 6, 7). У образца №2 с красным гипсом наблюдается достаточно равномерное распределение железа, наблюдаются небольшие центры агломерации, при этом в этом образце больше всего железа по сравнению с другими.

У образцов № 4, 6 с небольшим количеством добавленного железа 3% получено однородное распределение. У образцов №5, 6 с максимальной концентрацией железа наблюдаются небольшие центры агломерации. Вероятно, это связано с трудностью равномерного распределения в сухом виде нанодобавок в строительных материалах.

3.4.3 Определение способности к самоочищению образцов с различными комбинациями фотокаталитически активных соединений

Образцы имеют разный цвет, в зависимости от присутствия и количества оксидов железа в виде добавок или примесей. Образцы составов №1 и 3 имеют бело-серый цвет, состав №2 – оранжевый, состав №5 и 7 – темно-красный, №4 и 6 – светло-красный.

Методом разложения красителя на поверхности материала по стандарту UNI1259-2016 была определена эффективность самоочищения у составов №1 и 2, окрашивание цветных составов красителем родамином Б было не эффективно, поэтому для исследования всех составов различных цветов использовали контрастный краситель –метиленовый синий. Фото образцов после облучения в

течении 26 часов приведено на рис. 3.15. Результаты расчета деградации цвета по цветовым координатам с красителем метиленовый синий приведены в табл. 3.14.



Рисунок 3.15 – Фотографии образцов №1-7 (слева направо) до (а) и после (б) облучения УФ-светом в течении 26 часов при использовании красителя метиленовый синий

Таблица 3.14 – Результаты деградации цвета (краситель метиленовый синий) у составов №1-7 после 26 часов облучения УФ-светом

Номер состава	Краткое наименование	Глубина пор микрорельефа, не более мм	Степень деградации красителя метиленовый синий, %
1	строительный гипс	0,06	13,0
2	красный гипс	0,06	26,5
3	гипс+анатаз	0,06	35,0
4	гипс+анатаз +Fe ₂ O ₃ (3%)	0,05	23,2
5	гипс+анатаз +Fe ₂ O ₃ (13%)	0,05	21,8
6	гипс+Fe ₂ O ₃ (3%)	0,05	18,0
7	гипс+Fe ₂ O ₃ (13%)	0,05	15,4

Краситель метиленовый синий имеет большую концентрацию, чем родамин Б, а также иное строение соединений, поэтому порядок значений имеет отличия. В данном случае при изменении красителя в эксперименте важна сравнительная характеристика в рамках эксперимента. При этом даже сравнение может быть недостаточно истинным, т.к. у исследуемых образцов разный контраст при нанесении красителя между областью с красителем и исходным цветом материала.

Тем не менее, по результатам эксперимента с красителем метиленовый синий у состава №1 определен самый низкий показатель способности к самоочищению 13 %, что закономерно, т.к. в данном составе нет фотокаталитически активных компонентов.

Самый высокий показатель эффективности самоочищения с красителем метиленовый синий наблюдается у состава №3 с добавкой анатаза и составляет 35 %. Следующий по величине показатель у состава №2 на основе красного гипса – 26,5 %. Способность ниже, чем у образца с анатазом, но тем не менее она составляет 61 % от максимального результата (состава №3).

Образец №5 является по составу условным аналогом образца на основе строительного красного гипса, но показывает немного меньшую эффективность самоочищения – 21,8 %. При этом в составе №5 содержится анатаз с доказанной высокоэффективной способностью к самоочищению. Более низкие показатели деградации красителя по сравнению с образцом №3, имеющим максимальный результат и только анатаз в составе, вероятно, говорят о том, что соединения анатаза и железа оказали влияние на работу друг друга. Максимальная валентность железа по обменному механизму равна VI, не совпадает с номером группы. Т.е. у железа развитая электронная конфигурация, где легко может увеличиваться число неспаренных электронов [134]. Поэтому железо способно легко «присваивать» себе свободные электроны, в том числе образованные в процесс фотокатализа. Поэтому в присутствии оксидов железа может увеличиваться степень рекомбинации образовавшихся в процессе фотокатализа пар электрон-дырок, т.е. заряженные частицы образовались и нейтрализовались между собой. Это также подтверждает результаты образца №4, имеющего, также как №5, соединения анатаза и железа в составе, но железа в меньшей концентрации, при этом результат образца №4 – 23,2 %, выше, чем у образца №5. Таким образом, образцы, включающие одновременно соединения и железа, и титана, имеют результаты способности к самоочищению 40-46% от максимального результата (образца №3 только с анатазом).

По результатам образцов с пигментом железа №6 и №7 можно сделать вывод, что железо в составе оказывает значительное влияние на свойство самоочищения. У образцов с концентрацией 3 % и 13 % показатели близкие – 18 и 15,4 % соответственно. Но меньшая концентрация оксида железа показывает большую способность к самоочищению. Вероятно, это из-за того, что пигмент имеет очень высокую удельную поверхность и относительно хорошо распределен в объеме материала, таким образом достаточно небольшой концентрации фотокаталитически активной добавки. Таким образом с добавкой только оксидов железа показывают результат 10-22 % от максимального результата (образца №3).

Для дополнительного изучения способности самоочищения у составов № 1-7 проведен эксперимент с измерением степени разложения олеиновой кислоты под действием УФ-света по ГОСТ Р с некоторыми изменениями, описанными в п.2.1.1.

В табл. 3.15 приведены результаты для образцов с олеиновой кислотой, нанесенной капельным способом, после 26 часов облучения с измерением контактных углов каждые 4 часов после 10 часов облучения.

На поверхности гипсовых образцов после нанесения капля воды будто бы «зависает» на поверхности. Шероховатость поверхности в первые секунды дает визуальный гидрофобный эффект, далее капля явно растекается. Исходя из того, что методика российского стандарта ГОСТ Р изменена для гипсовых материалов вследствие их менее плотной структуры, предложено внести изменения в части времени регистрации контактного угла, которое выбрано равным 30 сек. После 30 сек. расплыв капли у всех образцов останавливается, дальнейшие изменения не происходили или шли крайне медленно.

Таблица 3.15 – Результаты измерения контактных углов у составов №1-7 после облучения в течении 26 часов на 30 сек регистрации (составы по табл. 3.10)*

Номер состава	Краткое наименование	Контактный угол капли воды, град
1	строительный гипс	61,0
2	красный гипс	49,0
3	гипс+анатаз	40,5
4	гипс+анатаз +Fe ₂ O ₃ (3%)	46,0
5	гипс+анатаз +Fe ₂ O ₃ (13%)	48,0
6	гипс+Fe ₂ O ₃ (3%)	57,0
7	гипс+Fe ₂ O ₃ (13%)	58,0

* характеристики микрорельефа поверхности приведены в табл. 3.14

По данным результатам видно, что контрольный образец №1, не имеющий в составе фотокаталитически активных компонентов, имеет самый большой контактный угол 61 град, т.е. на поверхности после облучения осталось достаточно много неразложившейся олеиновой кислоты.

Результат образца с добавкой анатаза №3 является самым эффективным, т.к. показывает угол 40,5 град – в 1,5 раза меньше, чем контрольный образец.

Контактный угол у образца на основе строительного красного гипса №2 составляет 58% от максимального результата образца №3 с анатазом.

Образцы №4 и №5, имеющие в составе анатаз и железо, также как в эксперименте с красителем, показывают более низкую способность к самоочищению, их результаты равны 63-73% от максимального результата образца №3.

Образцы с железосодержащими пигментами разной концентрации показывают среднюю эффективность самоочищения от 14 до 19 % от максимального результата образца №3 с анатазом. Как и в случае с разложением красителей для образцов только с добавкой пигментов концентрация (более 3 %) оксидов железа не играет значительной роли в эффективности самоочищения.

На рис. 3.16 приведены результаты измерений эффективности самоочищения по двум методам у образцов №1-7. В данном случае в качестве «эталоны» используется образец с составом №3 с анатазной нанодобавкой.

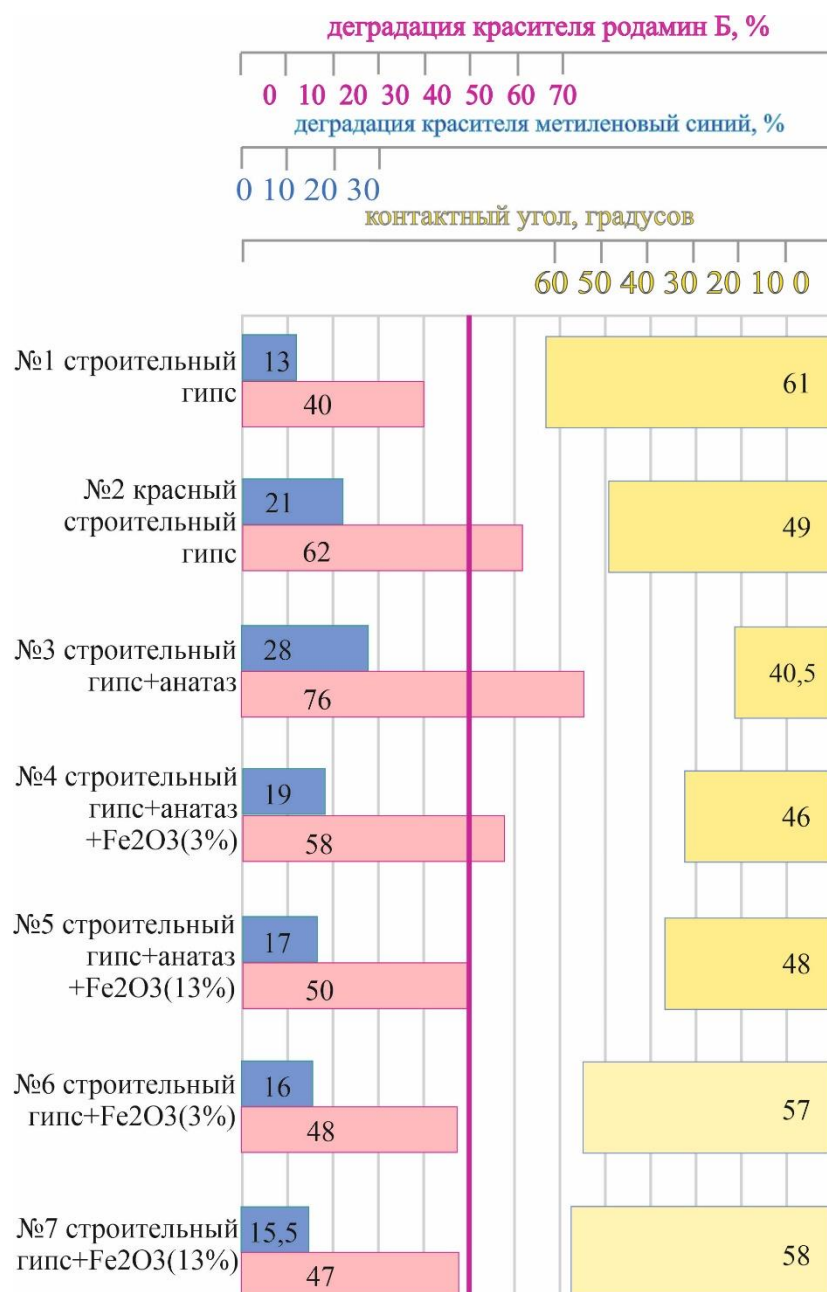


Рисунок 3.16 – Результаты эффективности самоочищения составов №1-7 по методам разложения красителя и уменьшения контактного угла

Общие результаты двух экспериментов более полно отображают картину эффективности составов №1-7. Результаты по двум методам измерений отличаются, но имеют общий тренд, обусловленный наличием анатаза (наиболее высокая эффективность), оксида железа (небольшая эффективность) или анатаза

одновременно с оксидом железа (уменьшенная эффективность по сравнению с образцами только с анатазом).

Выводы по главе 3

1. Установлено, что красный гипс, являясь отходом производства оксида титана сульфатным способом, помимо основных минералов двуводного гипса и кальцита содержит значительное количество оксидов железа и титана.

2. Определена технология переработки красного гипса, классической технологией термообработки получен строительный красный гипс марки Г-2 с примесями соединений железа и титана.

3. Высокая дисперсность и наноразмерность примесных соединений титана и железа, а также присутствие анатазной модификации оксида титана объясняют достаточно высокую способность к самоочищению строительного красного гипса. Показано влияние ультразвукового воздействия на распределение примесных соединений в материале, что незначительно улучшает способность к самоочищению.

4. Подробно изучено влияние комбинаций фотокаталитически активных соединений на способность к самоочищению гипсовых материалов:

– Добавка оксида титана анатазной модификации обеспечивает высокоэффективную способность к самоочищению. Достаточно высокие результаты измерения способности к самоочищению показывают составы со красным строительным гипсом (58-61 % от максимального). Контрольный образец без добавок, ожидаемо, показывает самые низкие результаты.

– Комбинация добавок анатаза и оксида железа нерациональна по причине снижения способности к самоочищению (28-73% от максимального). При совместном введении результат выше, чем у образцов, содержащих только железо, но ниже, чем у образцов, содержащих только анатазную добавку. В отличие от известного факта высокой фотокаталитической активности анатаза, легированного железом, присутствие оксида железа, химически не связанного с анатазом, снижает

эффективность самоочищения. Данные результаты могут быть косвенным аргументом, подтверждающим эффект увеличения степени рекомбинации пар электрон-дырка в материале, содержащем в составе отдельные оксиды железа и титана.

– Показана способность добавки оксида железа обеспечивать эффективность самоочищения материала. При этом увеличение концентрации оксида железа (более 3 %) не оказывает значительного влияния на способность к самоочищению (способность к самоочищению 10-22% от максимального результата).

– Результаты получены двумя различными методами. Несмотря на сложности измерения процесса самоочищения гипсовых образцов различных цветов, результаты схожи.

С учетом того, что гипс является неводостойким, а процесс фотокатализа протекает при действии ультрафиолетового спектра солнечного излучения, при этом фасадным материалам необходимо обеспечить водостойкость по коэффициенту размягчения не менее 0,8 и морозостойкость не менее F25, поэтому приняли решение разработать на основе красного строительного гипса гипсо-цементно пуццолановое вяжущее.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТРОИТЕЛЬНОГО КРАСНОГО ГИПСА

Красный гипс может обеспечить материалам на его основе способность к самоочищению. Но гипсовые материалы на основе красного гипса не подходят для использования в наружных условиях при различных погодных условиях, особенно в агрессивных условиях при отрицательных температурах, т.к. не обладают высокими показателями прочности, водостойкости и морозостойкости. Красный гипс после термической обработки по физико-механическим свойствам относится к строительному гипсу, поэтому может использоваться в качестве компонента для создания гипсо-цементно-пуццоланового вяжущего (ГЦПВ), что обеспечит получение более прочного, водостойкого и морозостойкого материала для наружной отделки. ГЦПВ является гидравлическим вяжущим, но при этом гипсовая часть в нем является одной из основных по массе, что может обеспечить готовому материалу свойство самоочищения.

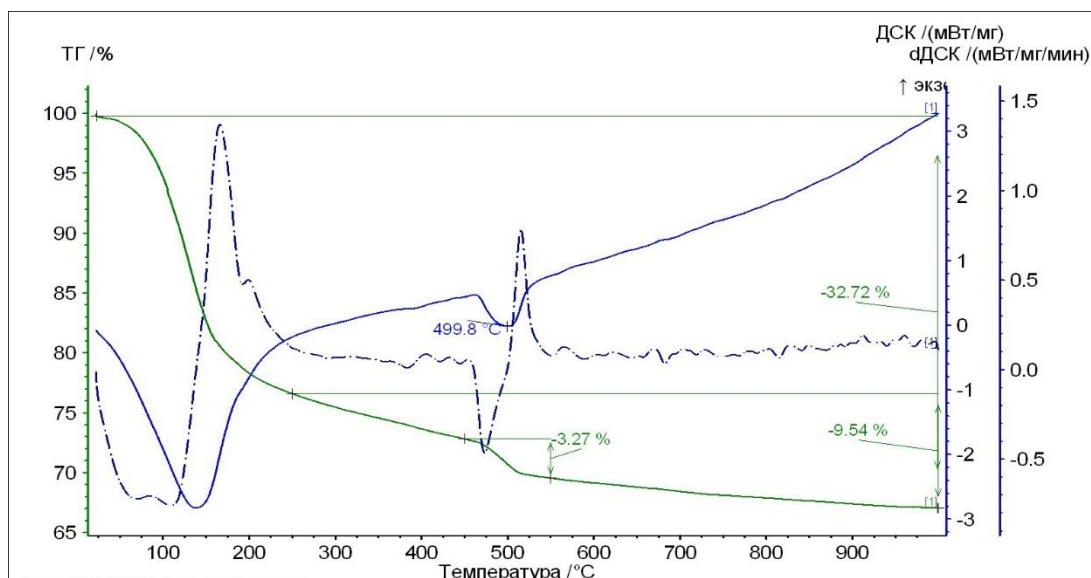
4.1 Разработка состава гипсо-цементно-пуццоланового вяжущего на основе строительного красного гипса

4.1.1 Определение доли пуццоланового компонента

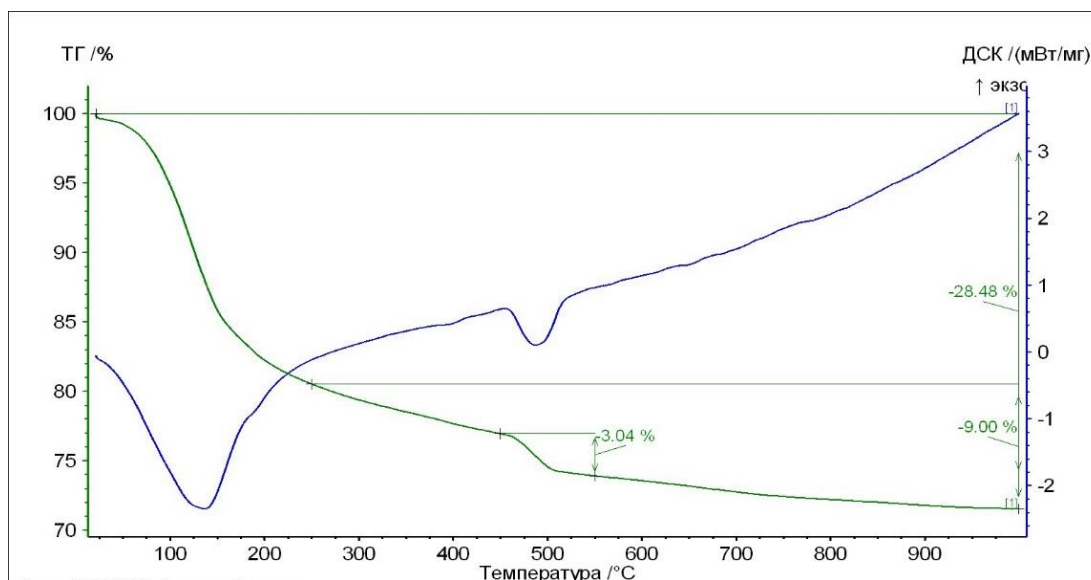
Красный гипс в основном состоит из полуводного гипса, из-за которого возможно образование молекул этtringита, а соответственно появление внутренних напряжений и снижение прочностных характеристик и морозостойкости. В качестве пуццолановой составляющей выбран материал с наибольшей пуццолановой активностью (п.2.2.2) – микрокремнезем МК-85.

В цементном камне обязательно присутствует свободный гидроксид кальция, при этом в исследуемом красном гипсе оксид и гидроксид кальция не обнаружены (п.2.2.1), таким образом, количество пуццолановой добавки зависит от количества цемента и не привязано к доле отходов. Для определения доли пуццолановой добавки проведен эксперимент с использованием цемента и микрокремнезема с

разной концентрацией по отношению к цементу. Полученные композиции исследованы с помощью термического анализа для определения количества свободного гидроксида кальция в получившихся составах. На рис. 4.1 приведены термограммы двух составов без и с максимальной концентрацией микрокремнезема. Результаты анализа термограмм приведены в табл. 4.1.



а) цементный камень без добавок



б) цементный камень с 5% добавки микрокремнезема

Рисунок 4.1 – Термограммы цементного камня без и с максимальной концентрацией микрокремнезема

Потеря массы в интервале 450-550°C соответствует дегидратации гидроксида кальция, по стехиометрическому уравнению разложения гидроксида кальция рассчитано количество гидроксида кальция в системе. При этом по данным ДТА образцы имели разное количество свободной воды в системе, поэтому для более точных результатов проведена корректировка на свободную воду.

Таблица 4.1 – Результаты термического анализа

МК-85, % от массы цемента	Потеря массы в интервале 450-550°C, %	Ca(OH) ₂ , %	Свободная вода, %	Откорректирова нное количество Ca(OH) ₂ , %	Уменьшение Ca(OH) ₂ на 1 процент МК-85, %
0	3,27	13,44	23,18	17,50	
1	3,21	13,20	22,92	17,12	0,38
2	3,68	15,13	9,79	16,77	0,35
3	3,44	14,14	13,74	16,39	0,38
4	3,46	14,22	10,59	15,91	0,49
5	3,04	12,50	19,48	15,52	0,39

В крайнем правом столбце табл. 4.1 приведено значение на сколько уменьшается доля гидроксида кальция при увеличении МК на 1%. Таким образом, 1% микрокремнезема «нейтрализует» около 0,4% гидроксида кальция.

Известно, что цемент может иметь в своем составе до 14% гидроксида кальция. Важно не допускать наличия свободного гидроксида кальция в системе, поэтому определено количество пуццолановой добавки исходя из максимально возможного количества гидроксида кальция. Следовательно, для того чтобы связать максимально возможное количество гидроксида кальция 14% и не допустить образования негативных внутренних напряжений необходимо $14/0,4 = 35\%$ микрокремнезема по отношению к цементу.

Также известно, что процесс карбонизации поверхности цементных материалов приводит к снижению эффективности их самоочищения, т.к. карбонатные соединения просто ограничивают доступ фотокаталитически активных веществ к «загрязнителям». При введении микрокремнезема в смесь происходит закисление среды, следовательно, уменьшение процесса

карбонизации. Таким образом, введение достаточно большого количества оксида кремния не окажет негативного влияния на способность к самоочищению ГЦПВ.

4.1.2 Определение доли гипсового компонента

Для определения влияния концентрации гипсовых отходов на свойства ГЦПВ проведен эксперимент с количеством строительного красного гипса от 0% до 100%, образцы маркированы Г(0%)–Г(100%), составы приведены в табл. 4.2, результаты испытаний на прочность при сжатии по ГОСТ 125-2018 приведены в табл. 4.3.

При этом количества цемента и пуццолановой добавки посчитаны, исходя из полученного отношения пуццоланы к цементу – 35% (п. 4.1.1).

Таблица 4.2 – Составы ГЦПВ на основе красного гипса

Компоненты	Маркировка образца					
	Г(0%)	Г(20%)	Г(40%)	Г(60%)	Г(80%)	Г(100%)
Строительный красный гипс, %	0	20	40	60	80	100
Портландцемент ЦЕМ 32,5 Н, %	74	59	44	30	15	0
Микрокремнезем МКУ-85, %	26	21	16	10	5	0
Вода, % от суммы сухих компонентов	60	60	60	60	60	60

Таблица 4.3 – Прочность при сжатии образцов Г0-Г100 в разном возрасте твердения

Предел прочности при сжатии, МПа	Маркировка образцов					
	Г(0%)	Г(20%)	Г(40%)	Г(60%)	Г(80%)	Г(100%)
2 часа	-	-	2,75	2,69	2,64	2,40
3 суток	9,90	7,31	2,85	2,71	2,58	2,45
7 суток	12,12	9,21	5,18	3,82	2,83	2,46
28 суток	17,34	11,17	7,58	4,07	2,26	1,25

По результатам видно, что увеличение доли строительного красного гипса ведет к снижению прочности, при его содержании 80% и более наблюдается спад прочности на 28 суток из-за критического увеличения соотношения между цементной составляющей, дающей основную прочность, и низкопрочным гипсом.

При этом большая доля строительного красного гипса в материале обеспечит высокую эффективность материала в самоочищении, но для обеспечения прочностных характеристик, в том числе водостойкости, необходимо больше цементной части. Таким образом, необходимо выбрать максимально возможную концентрацию обладающего фотокаталитической активностью красного гипса для обеспечения свойств самоочищения с обеспечением достаточной прочности и водостойкости.

Прочностные характеристики, водостойкость и способность к самоочищению представлены на сводной диаграмме (рис.4.2).

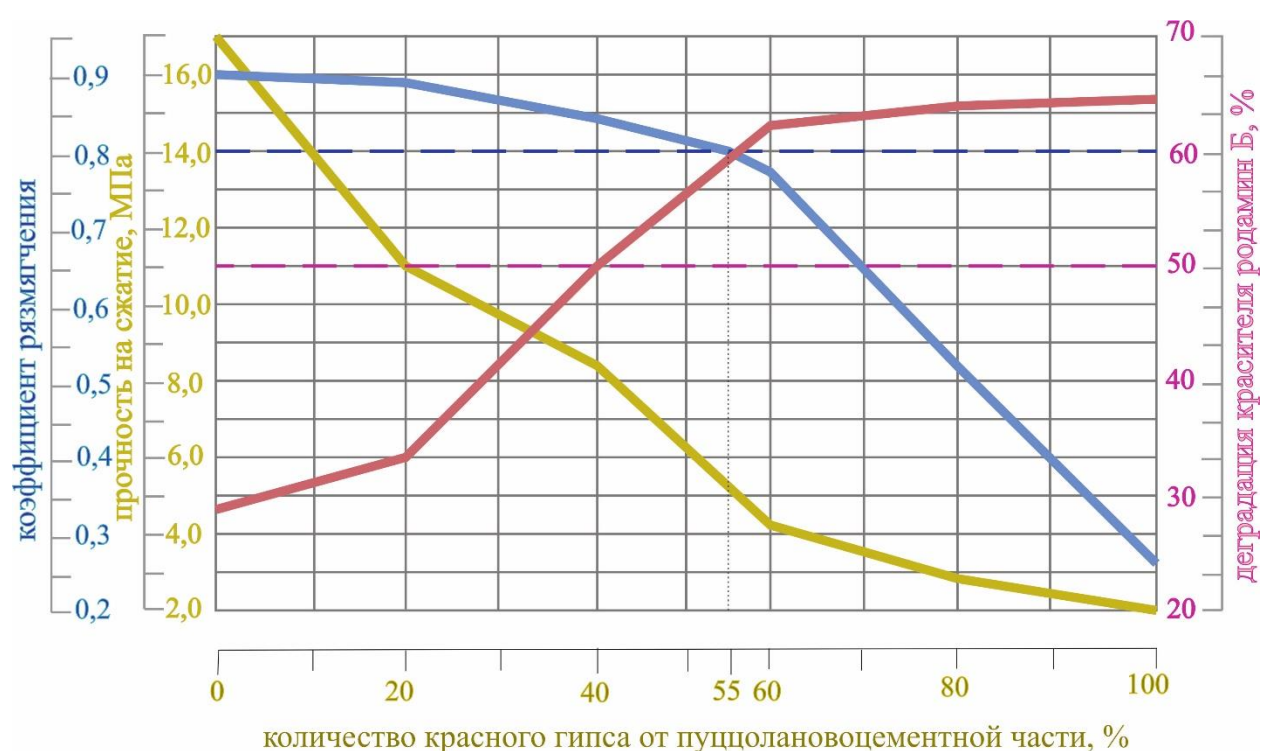


Рисунок 4.2 – Зависимости характеристик материала (водостойкость, прочность на сжатие на 28 сут, самоочищение) от доли содержания красного строительного гипса

Судя по полученным результатам, достаточную прочность для отделочного материала (не менее В3,5) можно получить на образцах с концентрацией красного гипса не более 60 %. При этом для обеспечения способности к самоочищению

нужна концентрация красного гипса не менее 40 %. Для обеспечения водостойкости концентрация красного гипса должна быть не более 50-60%.

График деградации красителя характеризуется тремя выраженными участками с переломами между ними. На участке $\Gamma(0\%)-\Gamma(20\%)$ эффективность самоочищения составляет 28-34 %, это собственная деградация цвета красителя родамина Б, соответственно, данный материал не обладает свойством самоочищения, количество фотокаталитически активных компонентов в общем объеме материала недостаточно. На следующем участке $\Gamma(20\%)-\Gamma(60\%)$ наблюдается плавный рост степени деградации красителя, что свидетельствует о том, что увеличение количества фотокаталитически активных примесей в общем объеме материала начинает запускать процесс разложения красителя и при содержании красного гипса более 40 % обеспечивает свойство самоочищения. На следующем участке $\Gamma(60\%)-\Gamma(100\%)$ эффективность самоочищения с увеличением красного гипса почти не меняется, что свидетельствует о достижении максимальной фотокаталитической активности данных соединений-фотокатализаторов. Данные результаты могут быть вторым косвенным доказательством наличия эффекта большой степени рекомбинации образовавшихся пар электрон-дырок.

Для уточнения результатов выбраны концентрации красного гипса от 40 до 60%, т.к. на данных составах возможно получить достаточную прочности и высокую эффективность самоочищения за счет достаточного количества фотокаталитически активных соединений в составе.

Для определения оптимального количества красного гипса проведен уточняющий эксперимент, конкретизирующий показатели прочности, водостойкости и способности к самоочищению.

Составы, прочностные показатели на участке $\Gamma(40\%)-\Gamma(60\%)$ приведены в табл. 4.4 и 4.5.

Таблица 4.4 – Составы ГЦПВ на основе красного гипса Г(40%)-Г(60%)

Компоненты	Маркировка образца				
	Г(40%)	Г(45%)	Г(50%)	Г(55%)	Г(60%)
Красный гипс, %	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0
Портландцемент ЦЕМ 32,5Н, %	46,2	42,3	38,5	34,6	30,8
Микрокремнезем МКУ-85, %	13,8	12,7	11,5	10,4	9,2
Водотвердое отношение, %	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0

Таблица 4.5 – Прочность и водостойкость образцов составов Г(40%)-Г(60%)

Характеристики	Маркировка образцов				
	Г(40%)	Г(45%)	Г(50%)	Г(55%)	Г(60%)
Предел прочности при сжатии на 28 сут, МПа	7,58	7,30	5,60	4,40	4,07
Коэффициент размягчения	0,85	0,82	0,82	0,80	0,78

По полученным прочностным результатам концентрация красного гипса должна составлять не более 55% для обеспечения водостойкости.

Результаты исследования пористости составов методом ртутной порозиметрии и водопоглощения образцов Г(40%)-Г(60%) приведены в табл. 4.6. Цементно-пуццолановая часть уплотняет структуру и снижает пористость.

Таблица 4.6 – Параметры пористой структуры образцов Г(40%), Г(50%), Г(60%)

Параметры пористости	Маркировка образцов		
	Г(40%)	Г(50%)	Г(60%)
Общая пористость, %	46,60	48,60	50,80
Истинная плотность, г/мл	2,30	2,31	2,33
Средний диаметр пор, мкм	0,57	0,70	1,09
Открытая пористость, %	12,3	13,1	14,6

Результаты родамин-теста (с дополнительным использованием красителя метиленового синего) для образцов Г(40%)-Г(60%) приведены на рис. 4.3 и в табл. 4.7.

Таблица 4.7 – Деградация красителя на образцах Г(40%)-Г(60%)

Маркировка образцов	Глубина пор микрорельефа, не более мм	Деградация красителя после облучения, %			
		Родамин Б		Метиленовый синий	
		4 часа	26 часов	4 часа	26 часов
Г(40%)	0,05	12,70	50,51	4,97	13,68
Г(45%)	0,05	15,01	51,86	5,08	14,45
Г(50%)	0,05	20,17	60,87	5,95	18,52
Г(55%)	0,05	20,15	60,76	5,97	21,57
Г(60%)	0,05	22,89	64,99	6,39	22,67

Исходный



4 часа



26 часов



Рисунок 4.3 – Деградация красителя после облучения УФ-светом в течении 4 ч и 26 ч образцов слева направо – Г(40%), Г(45%), Г(50%), Г(55%), Г(60%)

Для того, чтобы материал являлся самоочищающимся по стандарту UNI1259-2016 (родамин-тест), деградация цвета красителя Родамина Б после 4 часов облучения должна составлять не менее 20%, а после 26 часов – не менее 50%. Следовательно, необходимая минимальная концентрация красного гипса в разрабатываемом ГЦПВ должна составлять 50%.

Таким образом, концентрация красного гипса в количестве 55% обеспечивает ГЦПВ как способность к самоочищению, так и водостойкость (коэффициент размягчения 0,8) и достаточную прочность не менее 4 МПа.

4.1.3 Исследование структуры разработанного ГЦПВ

Результаты исследования пористости камня на основе разработанного ГЦПВ приведены по сравнению с ГЦПВ на основе строительного гипса на рис. 4.4. По распределению пор видно, что образцы с красным гипсом имеют большую общую пористость, также больший средний диаметр пор более 1 мкм по сравнению с ГЦПВ на основе строительного гипса с средним диаметром пор менее 1 мкм.

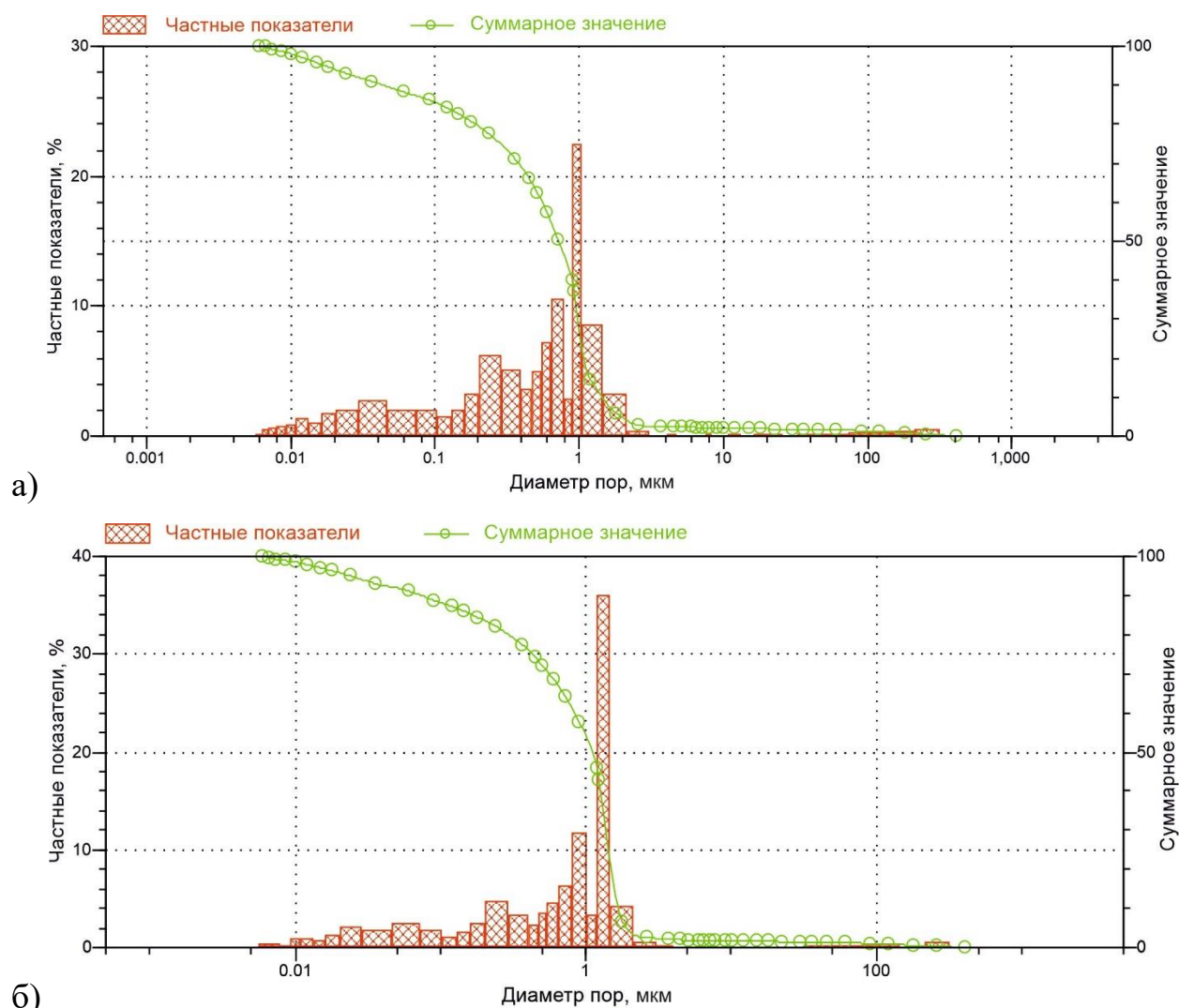


Рисунок 4.4 – Распределение пор в образцах ГЦПВ

а) на основе строительного гипса, б) на основе красного строительного гипса

Исследована микроструктура образцов на основе ГЦПВ при помощи электронной микроскопии. Для исследования взяты образцы камня вяжущего из

ГЦПВ на основе строительного гипса и строительного красного гипса в подобранной концентрации [135].

На рис. 4.5-4.8 приведены микрофотографии структуры образцов и карты распределения химических элементов.

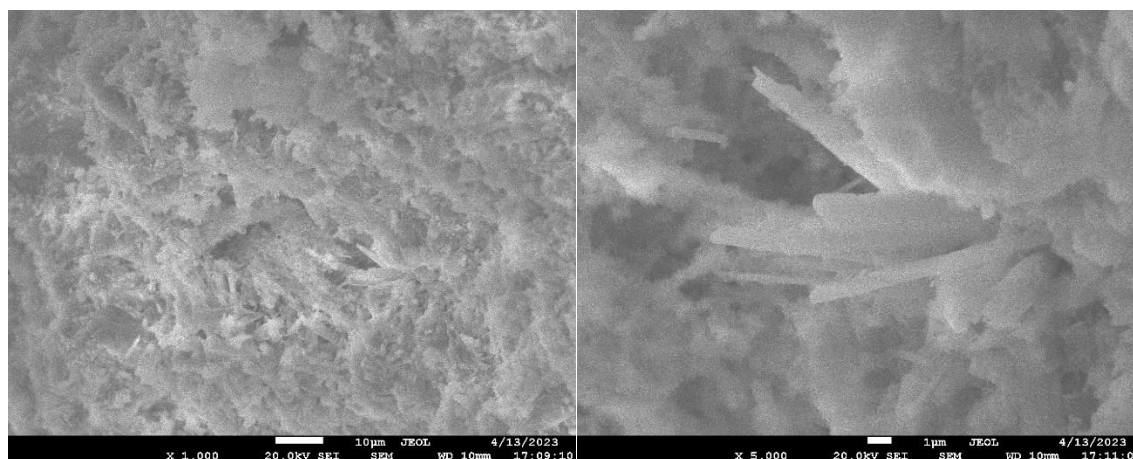


Рисунок 4.5 – Микрофотографии образцов камня вяжущего из ГЦПВ на основе коммерческого гипса по разработанной рецептуре в масштабе x1000, x5000

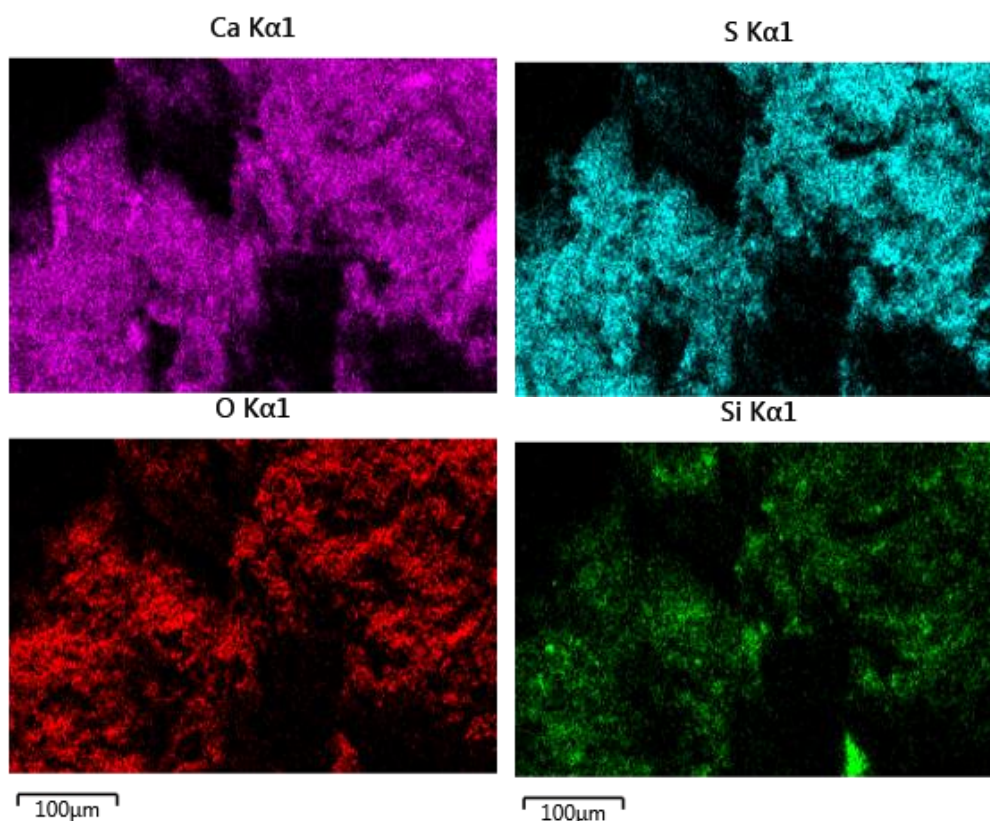


Рисунок 4.6 – Карты распределения химических элементов образцов камня вяжущего из ГЦПВ на основе коммерческого гипса, x250

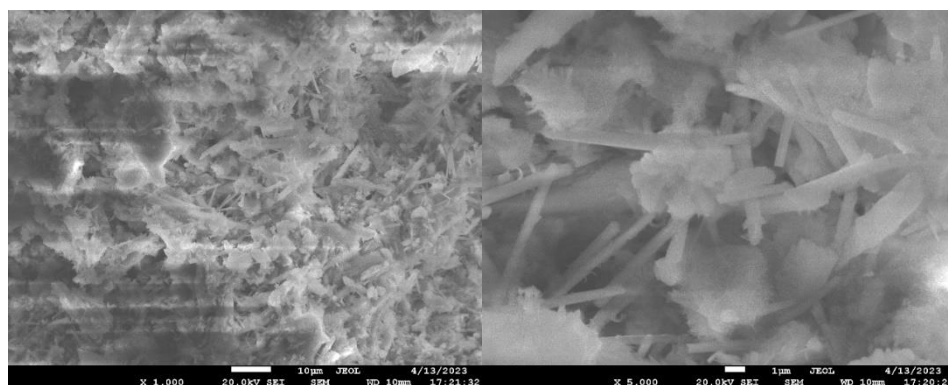


Рисунок 4.7 – Микрофотографии образцов камня вяжущего из ГЦПВ на основе красного гипса, x1000, x5000

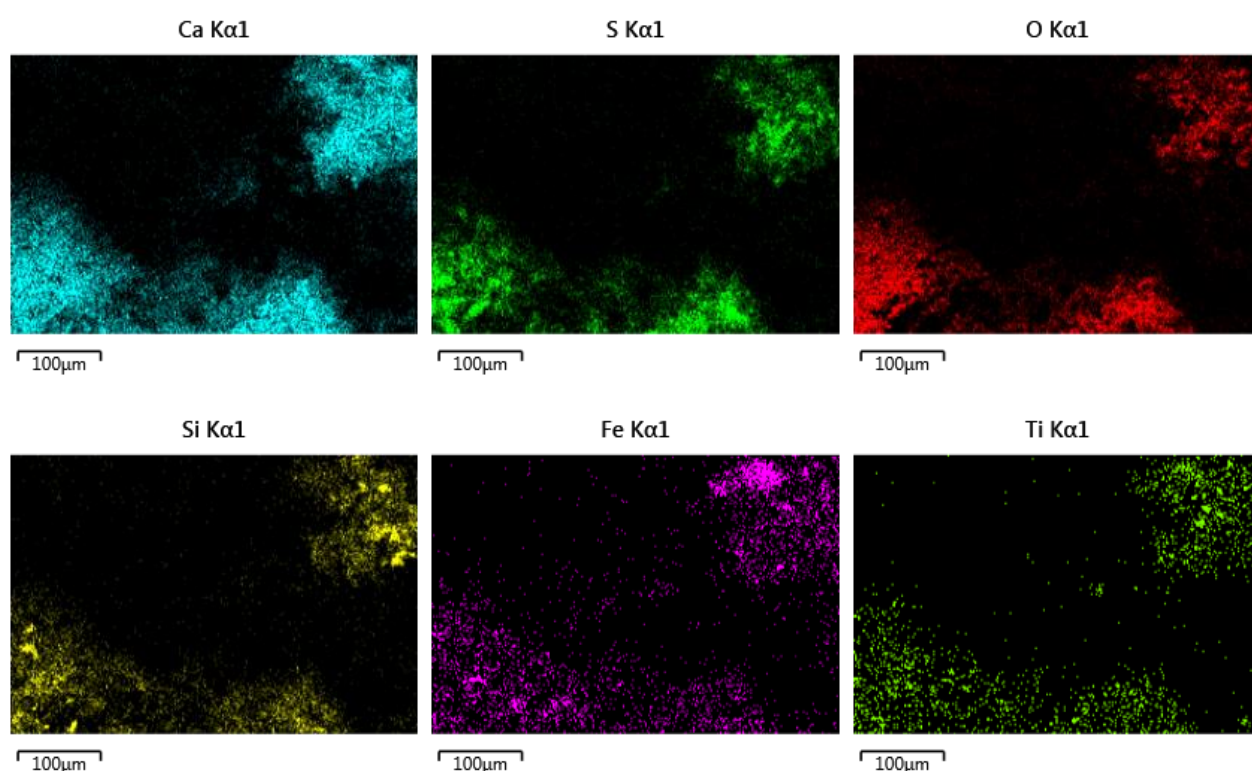


Рисунок 4.8 – Карты распределения химических элементов образцов камня вяжущего из ГЦПВ на основе красного гипса, x250

Микроструктура образцов камня вяжущего из ГЦПВ на основе коммерческого гипса и строительного красного гипса сходна по морфологии новообразований. На микрофотографиях в основном видны кристаллы гипса в виде игольчатых форм и классической формы «ласточкин хвост». Элементы гипса (Ca, S, O) ассоциированы у всех образцов, но не совпадают полностью, т.к. часть

кальция и кислорода связаны в гидросиликаты кальция. Титан присутствует только в камне вяжущего из ГЦПВ на основе обожженных отходов и распределен равномерно.

Результаты термического исследования камня вяжущего из ГЦПВ на основе коммерческого гипса и строительного красного гипса схожи. Наблюдаются эндотермические эффекты при температурах до 200 °С и 730 °С, относящиеся к гипсу и карбонату кальция соответственно (рис. 4.9-4.10).

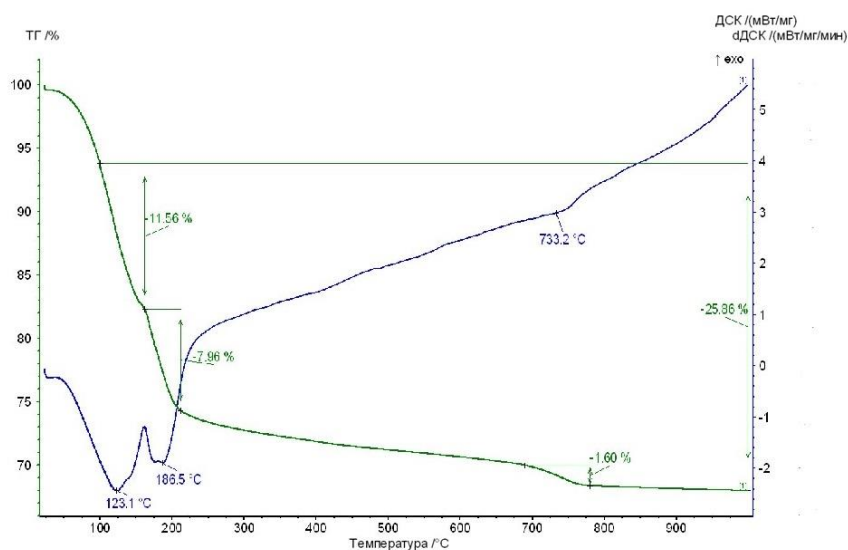


Рисунок 4.9 – Термограмма камня вяжущего на основе разработанного ГЦПВ на основе коммерческого гипса

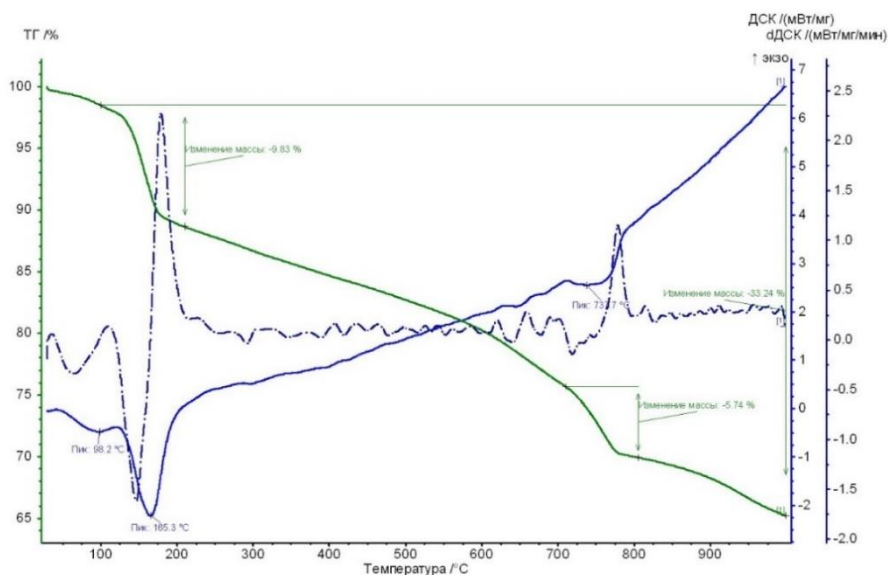


Рисунок 4.10 – Термограмма камня вяжущего на основе разработанного ГЦПВ на основе красного гипса

Рентгенограмма камня вяжущего на основе разработанного ГЦПВ на основе красного гипса приведена на рис. 4.11.

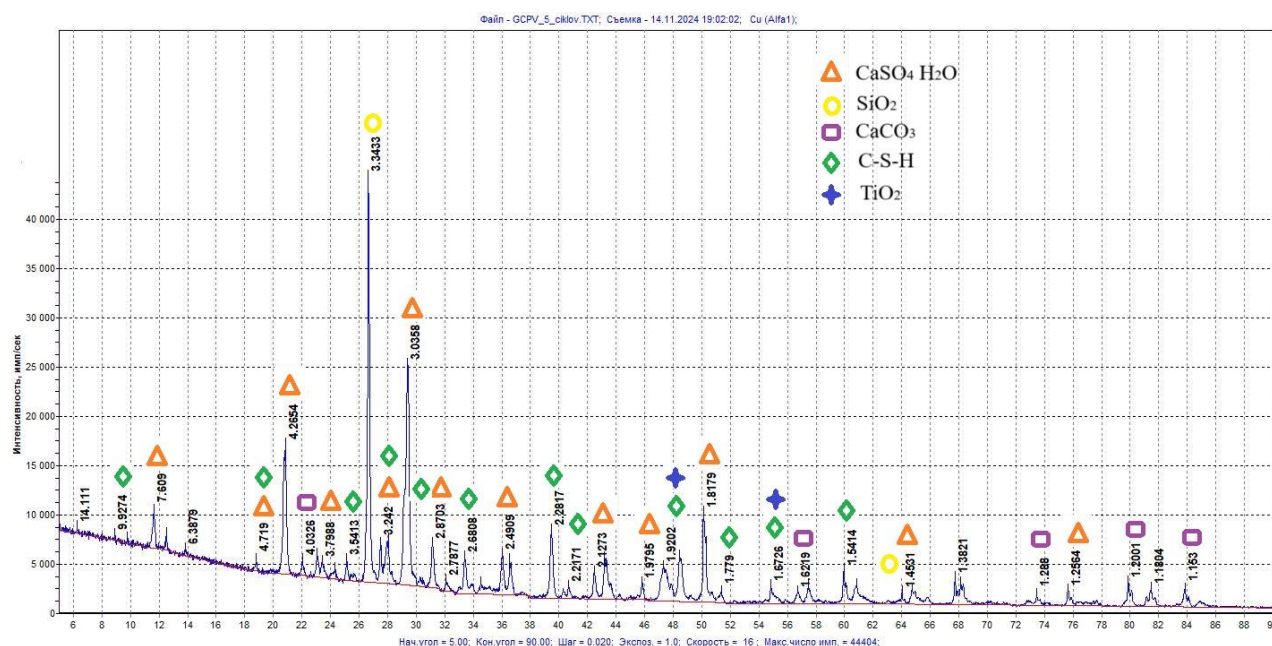


Рисунок 4.11 – Рентгенограмма камня вяжущего на основе разработанного ГЦПВ на основе красного гипса

Результаты анализа рентгенограммы показывают наличие в пробе гипса, карбоната кальция, гидросиликата кальция, также оксида кремния и оксида титана.

4.1.4 Определение свойств разработанного ГЦПВ

Учитывая результаты, показанные в п.4.1.1-4.1.3, состав ГЦПВ на основе строительного красного гипса следующий:

- строительный красный гипс– 55%,
- портландцемент 42,5Н – 33%,
- микрокремнезем МК-85 – 12%.

Свойства разработанного вяжущего приведены в табл. 4.8.

Таблица 4.8 – Свойства разработанного ГЦПВ

Характеристики	Значения
Нормальная густота	60%
Сроки схватывания:	
начало	40 мин
конец	120 мин
Предел прочности при сжатии	
2 часа	0,8 МПа
3 суток	3,1 МПа
7 суток	3,3 МПа
28 суток	4,4 МПа
3 месяца	4,6 МПа
6 месяцев	4,6 МПа
Деформации расширения	
28 суток	0,8 мм/м
3 месяца	0,6 мм/м
6 месяцев	0,5 мм/м
Внешний вид после твердения в течение 6 месяцев	Без дефектов
Способность к самоочищению (Краситель Родамин Б/Метиленовый синий)	
26 часов	60,0 % / 21,5%
28 суток	60,2 % / 21,6%
3 месяца	60,1 % / 21,5%
6 месяцев	60,2 % / 21,5%

Примечание. По аналогии со строительным гипсом свойства определены на образцах без заполнителей.

4.2 Разработка состава смеси для отделочных фасадных плиток на основе строительного красного гипса

4.2.1 Разработка состава смеси для фасадных плиток на основе разработанного ГЦПВ

Для разработки состава смеси для фасадных плиток использовали гипсо-цементно-пуццолановое вяжущее на основе строительного красного гипса с оптимальной структурой и прочностными характеристиками, разработанное ранее (п.4.1).

В качестве мелкого наполнителя использовали мелкий кварцевый песок, для снижения количества воды затворения – добавку-пластификатор для гипсовых и цементных систем MELFLUX 5581 F, показавшую наибольшую эффективность в

ранее проведенных исследованиях [129]. Основа добавки – поликарбоксилат, по данным производителя добавка предназначена для пластификации и водоредуцирования цементных и гипсовых систем без потери прочности и негативного влияния на сроки твердения. Предполагается, что водоредуцирование приведет к получению более прочной, менее пористой и, следовательно, более водо- и морозостойкой структуре материала, необходимой для использования в наружной отделке. А применение ГЦПВ на основе красного гипса придаст плиткам способность к самоочищению.

Для выполнения поставленной цели был реализован двухфакторный план-эксперимент. Меняющимися факторами были: концентрация пластификатора (фактор x) и отношение количества мелкого заполнителя к вяжущему (фактор y).

Пределы варьирования и уровни факторов приведены в табл. 4.9.

Таблица 4.9 – План-матрица эксперимента по подбору состава смеси для мелкоштучных отделочных плиток

№ серии	Фактор X – Концентрация пластификатора		Фактор Y – Отношение мелкого заполнителя к вяжущему	
	в относительных значениях от -1 до 1	в фактических значениях (%)	в относительных значениях от -1 до 1	в фактических значениях
1	-1	0	-1	0,5
2	-1	0	-0,33	1
3	-1	0	1	2
4	0,5	0,75	-1	0,5
5	0,5	0,75	-0,33	1
6	0,5	0,75	1	2
7	1	1	-1	0,5
8	1	1	-0,33	1
9	1	1	1	2

Первый фактор – концентрация добавки-пластификатора варьируется в диапазоне от 0 до 1%. Максимальная концентрация добавки выбрана исходя из рекомендаций производителя, а также эмпирическим путем выявлены технологические сложности в работе с дозировками выше 1%. При превышении дозировки 1% эффект водоредуцирования очень значителен, что приводит к

быстрому структурированию смеси без постоянного перемешивания, что создает сложности с укладкой в форму.

Второй фактор – отношение количества песка к ГЦПВ варьируется в пределах от 0,5 до 2, т.к. в этом диапазоне в ходе предварительного эксперимента получены прочностные, удовлетворяющие проектируемой смеси.

Процентное соотношение компонентов в составах приведены в табл. 4.10.

Таблица 4.10 – Составы смеси для отделки

Компоненты смеси	Номер серии								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Портландцемент 42.5Н, %	22,0	16,5	11,0	21,9	16,4	10,9	21,8	16,4	10,9
Красный гипс, %	36,7	27,5	18,3	36,5	27,3	18,2	36,4	27,4	18,3
Микрокремнезем, %	8,0	6,0	4,0	7,9	5,9	3,9	7,9	5,9	3,9
Melflux, % от массы вяжущего	0,0	0,0	0,0	0,8	0,7	0,7	1,0	1,0	1,0
Песок, %	33,3	49,9	66,6	33,2	49,8	66,4	33,1	49,7	66,4
Водо-твердое отношение	0,9	1,0	1,1	0,5	0,6	0,7	0,5	0,5	0,6

Откликами эксперимента являлись: прочность на сжатие в возрасте 1, 3, 7 и 28 суток, плотность образцов в тех же сроках твердения, водопоглощение, коэффициент размягчения, морозостойкость, количество циклов увлажнения-высушивания. Дополнительно изготавливали образцы для термического, рентгенофазового и микроскопического исследований, а также для исследований способности самоочищения образцов разных составов и в различных условиях.

Для проведения эксперимента были подготовлены серии образцов-балочек 4x4x16 см, таблеток диаметром 1,5 см. Все сухие компоненты предварительно смешивали, далее затворяли водой до получения одинаковой подвижности, которую контролировали по расплыву кольца (марка по подвижности Рк2, расплыв от 12 до 15 см). Образцы твердели в течении 24 часов при температуре 20-22 °С, относительной влажности воздуха 50-55%, после распалубки образцы твердели в камере нормального твердения при температуре 20-22 °С, и относительной влажности воздуха 95-100%.

4.2.2 Анализ характеристик различных составов смеси для фасадных плиток

4.2.2.1 Плотность

На рис. 4.12-4.13 показаны зависимости плотности на 7 и 28 сутки от количества водоредуцирующей добавки и доли мелкого заполнителя.

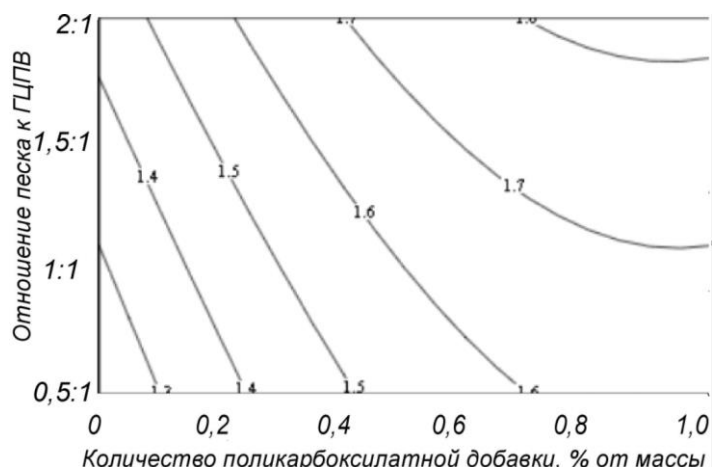


Рисунок 4.12 – Зависимость плотности в 7 суток от количества водоредуцирующей добавки и соотношения песок/ГЦПВ ($F_{\text{факт}}=0.016238229$)

$$p7(x, y) = 1.63 + 0.20x + 0.16y - 0.11x^2 - 0.00623915xy$$

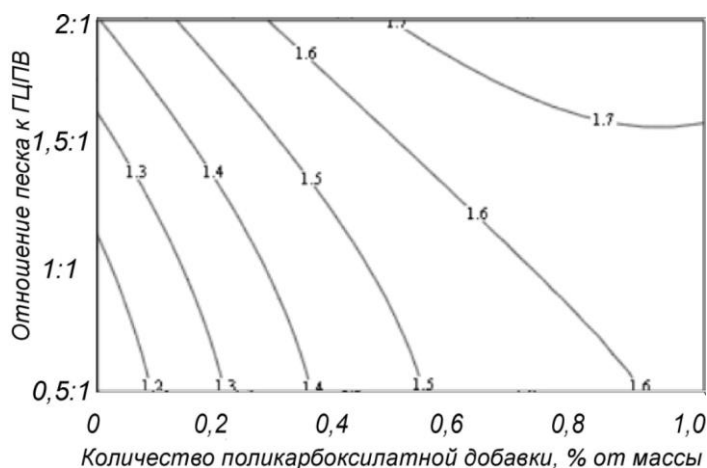


Рисунок 4.13 – Зависимость плотности 28 сут от количества водоредуцирующей добавки и соотношения песок/ГЦПВ ($F_{\text{факт}}=2,38 \cdot 10^{-3}$)

$$p28(x, y) = 1.56 + 0.22x + 0.11y - 0.12x^2 + 0.04y^2 - 0.03xy$$

На ранних стадиях твердения образцов в схожей степени влияет добавка и доля песка: при повышении их количества плотность возрастает. При этом

концентрация добавки оказывает большее влияние на плотность образцов, чем доля песка.

4.2.2.2 Прочность при сжатии

Результаты прочности приведены в виде зависимостей на графиках (рис. 4.14-4.15).

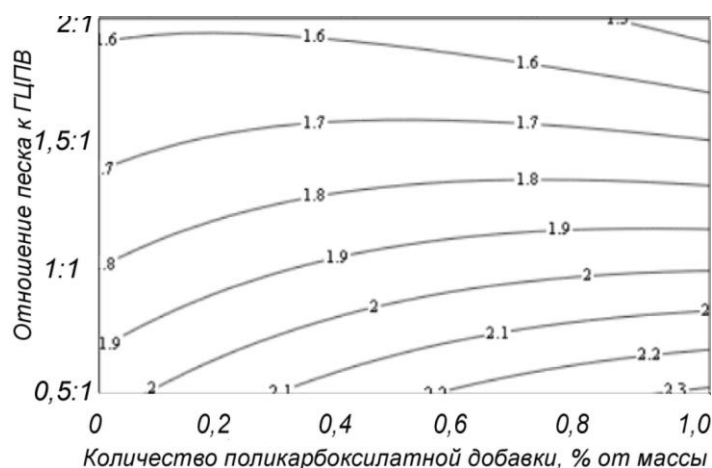


Рисунок 4.14 – Зависимость прочности 1 сут от количества водоредуцирующей добавки и соотношения песок/ГЦПВ ($F_{\text{факт}}=0.877150499$)

$$R1(x, y) = 1.83 + 0.06x - 0.31y - 0.04x^2 + 0.04y^2 - 0.12xy$$

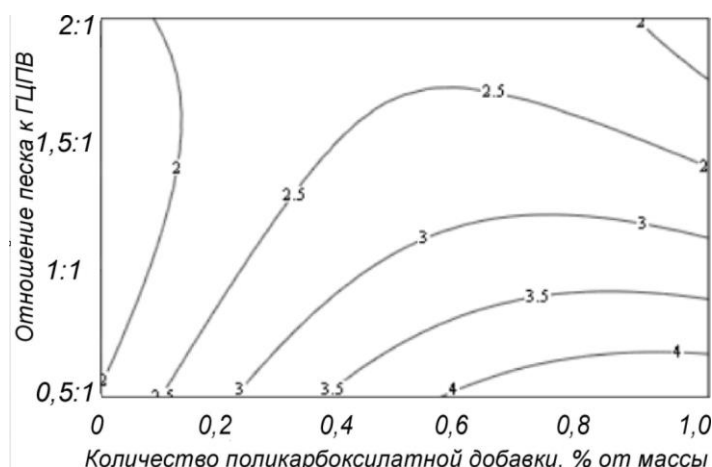


Рисунок 4.15 – Зависимость прочности 3 сут от количества водоредуцирующей добавки и соотношения песок/ГЦПВ ($F_{\text{факт}}=0.814681823$)

$$R3(x, y) = 2.83 + 0.58x - 0.74y - 0.63x^2 + 0.30y^2 - 0.62xy$$

Согласно построенным зависимостям, влияние на прочность в первые сутки оказывает в основном доля песка, увеличение доли песка в образцах ведет к падению прочности. Позднее к 3 суткам проявляется влияние водоредуцирующей добавки. Увеличение концентрации пластификатора ведет к увеличению прочности, при этом особенно яркое влияние отмечено при дозировках до 0,75%.

Таким образом, на ранних сроках твердения образцов основное влияние на прочность образцов оказывает количество песка. Позднее к 7 суткам основное влияние на прочность образцов начинает оказывать концентрация добавки (рис.4.16), песок негативно влияет на прочность только при большом его содержании. Оптимальная концентрация добавки на графике прочности 7 суток находится в интервале 0,75-1%, при превышении оптимального значения прочность начинает снижаться.

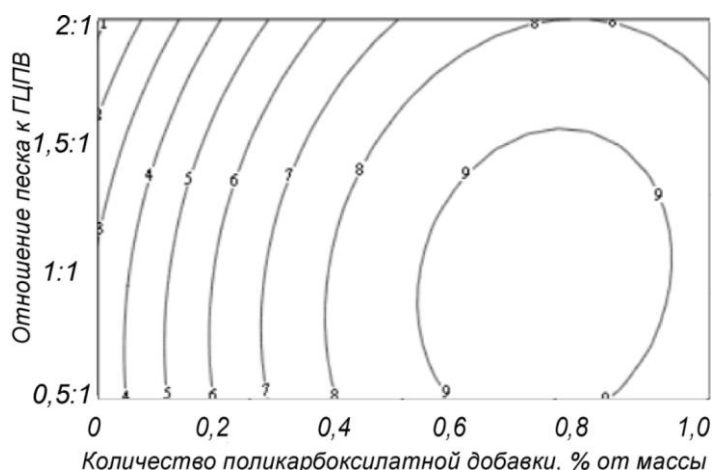


Рисунок 4.16 – Зависимость прочности 7 сут от количества водоредуцирующей добавки и соотношения песок/ГЦПВ ($F_{\text{факт}}=3.5282318$)

$$R_7(x, y) = 8.70 + 2.90x - 0.81y - 3.00x^2 - 0.82y^2 + 0.44xy$$

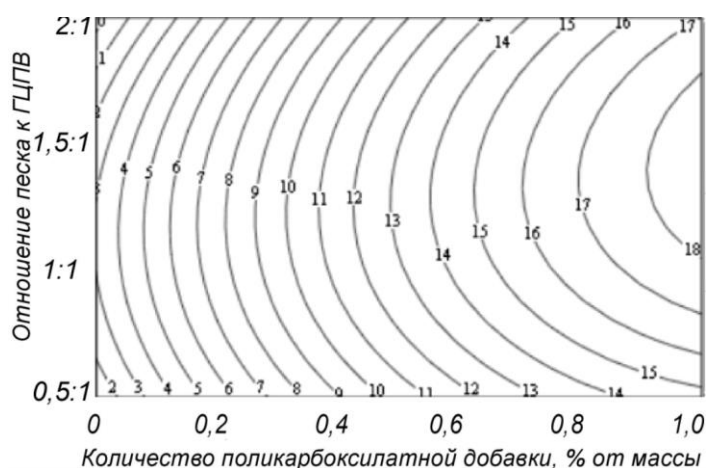


Рисунок 4.17 – Зависимость прочности 28 сут от количества водоредуцирующей добавки и соотношения песок/ГЦПВ ($F_{\text{факт}}=2,6446334$).

$$R_{28}(x, y) = 13.22 + 7.74x + 0.18y - 2.45x^2 - 2.67y^2 + 1.00xy$$

По истечении 28 суток твердения на прочность всех образцов заметное влияние оказывает только добавка, с ростом количества добавки увеличивается прочность. Только при высоких концентрациях добавки более 0,75% начинается больше влияние доли песка, при этом увеличение доли песка до 1/1 (песок/вяжущее) ведет к росту прочности по причине создания каркаса из песка, при отношении песок/вяжущее более 1/1 происходит ухудшение прочностных показателей, так как в системе создается недостаток вяжущего для склеивания частиц песка.

4.2.2.3 Водопоглощение

На ранних сроках твердения прочностные характеристики исследуемой смеси на основе ГЦПВ, вероятно, определены в основном гипсовыми соединениями, а также каркасом мелкого заполнителя, на поздних сроках твердения важную роль играет цементная и пуццолановая составляющие смеси. Поэтому некоторые характеристики были измерены, начиная с 7 суток, в том числе водопоглощение образцов, результаты приведены на графиках (рис. 4.18-4.19).

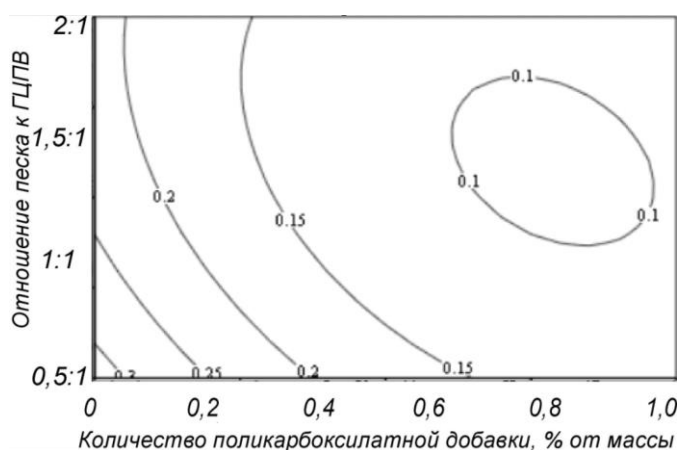


Рисунок 4.18 – Зависимость водопоглощения образцов 7 сут от количества водоредуцирующей добавки и соотношения песок/ГЦПВ ($F_{\text{факт}}=0,1823967$)

$$W7(x, y) = 0.12 - 0.07x - 0.03y + 0.05x^2 + 0.03y^2 + 0.02xy$$

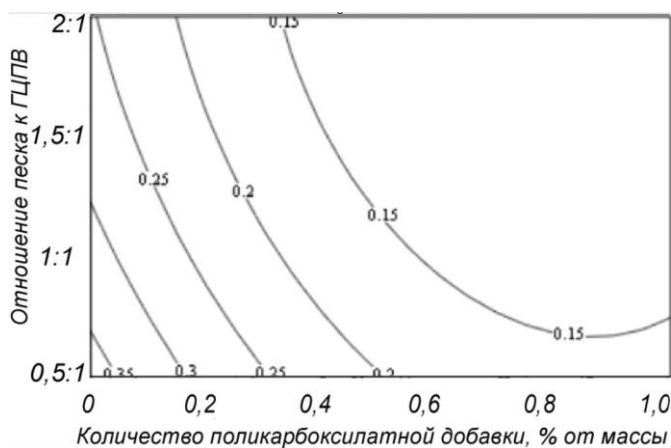


Рисунок 4.19 – Зависимость водопоглощения образцов 28 сут от количества водоредуцирующей добавки и соотношения песок/ГЦПВ ($F_{\text{факт}}=0,075867$)

$$W28(x, y) = 0.14 - 0.08x - 0.04y + 0.07x^2 + 0.01y^2 + 0.027xy$$

В возрасте 7 и 28 суток наблюдается общая тенденция уменьшения водопоглощения при увеличении доли песка. При увеличении концентрации добавки водопоглощение также уменьшается, это происходит за счет водоредуцирования и уплотнения структуры.

На графике 7 суток находится оптимальное значение концентрации добавки в интервале 0,75-1%, при котором можно получить минимальное водопоглощение, выше этого значения водопоглощение начинает расти. Этот результат коррелирует

со значением на графике прочности 7 суток, у образцов в 7 суток при близком значении концентрации добавки можно получить максимальную прочность. При этом к 28 суткам значение оптимальной концентрации добавки становится немного выше.

4.2.2.4 Коэффициент размягчения

Коэффициент размягчения – важная характеристика для материалов внешней отделки во многих климатических зонах.

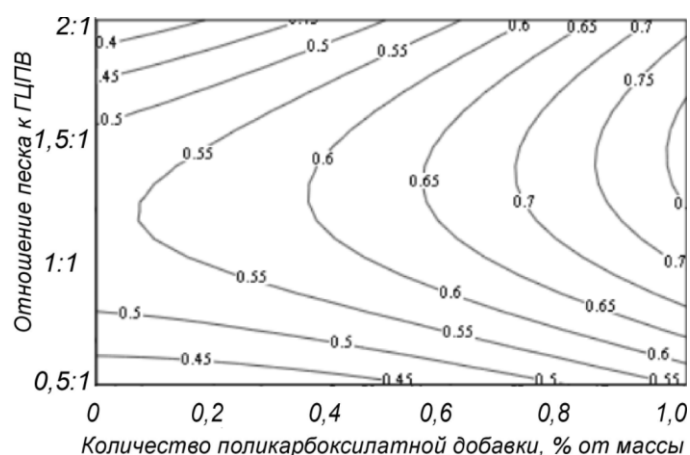


Рисунок 4.20 – Зависимость коэффициента размягчения образцов 28 сут. от количества водоредуцирующей добавки и соотношения песок/ГЦПВ

$$(F_{\text{факт}}=0.131246899)$$

$$k(x, y) = 0.141 - 0.083x + 0.676y + 0.153x^2 - 0.285y^2 + 0.153xy$$

На 28 сутки твердения при малых концентрациях добавки не отмечено влияние песка, но при росте концентрации добавки более 0,5% заметно влияние и добавки, и песка. При больших концентрациях добавки увеличение доли песка приводит к снижению коэффициента размягчения. При этом существует интервал добавки между 0,75 и 1%, где находится максимальное значение коэффициента размягчения, данная оптимальная концентрация добавки близка к оптимальным значениям, отмеченным ранее.

4.4.2.5 Морозостойкость

Измерена морозостойкость материала на основе разработанной смеси для фасадных плит. На рис. 4.21 приведены результаты определенных марок по морозостойкости.

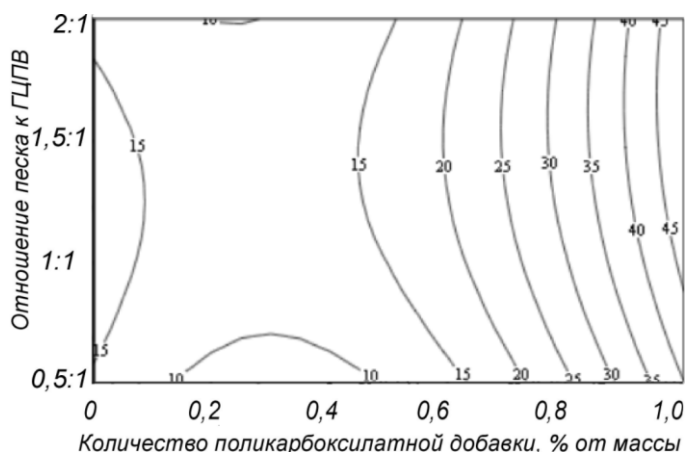


Рисунок 4.21 – Зависимость марки по морозостойкости на 28 сут от количества водоредуцирующей добавки и соотношения песок/ГЦПВ ($F_{\text{факт}}=1.437373527$)

$$M(x, y) = 7.82 - 44.36x + 16.15y + 66.67x^2 - 6.67y^2 + 6.59xy$$

Отмечено незначительное влияние отношения песка к ГЦПВ до 1 на морозостойкость материала, при отношении песок/ГЦПВ более 1 с увеличением доли песка растет показатель морозостойкости. При концентрации добавки более 0,5% отмечено значительное влияние добавки, с ростом концентрации добавки увеличивается показатель морозостойкости. Оптимальной морозостойкостью обладают составы с добавкой около 0,8-1% с большим отношением песка к ГЦПВ.

4.4.2.6 Микрорельеф поверхности

Проведено исследование микрорельефа поверхности у образцов разных составов с поликарбоксилатной добавкой и мелким заполнителем. При введении поликарбоксилатной добавки в концентрации от 0,75 % микрорельеф поверхности сглаживается, типичная микрофотография рельефа поверхности с поликарбоксилатной добавкой приведена на рис. 4.22.

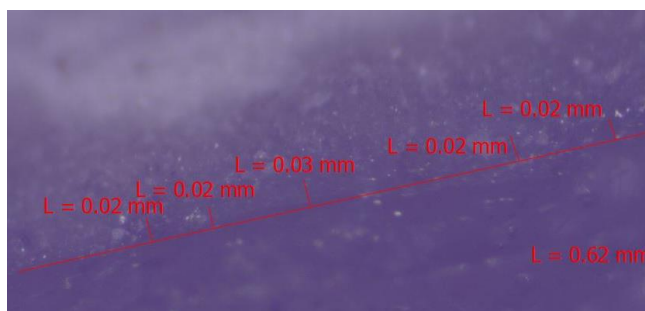
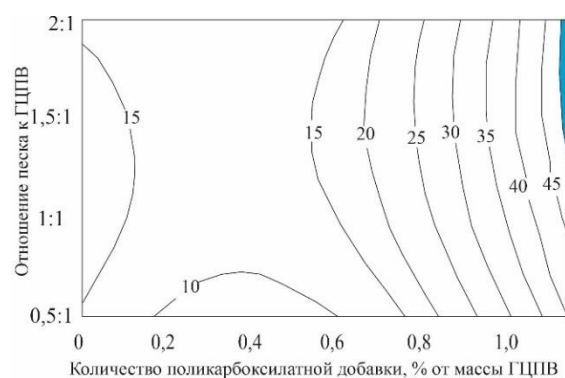


Рисунок 4.22 – Фотография поверхности образца ГЦПВ с поликарбоксилатной добавкой

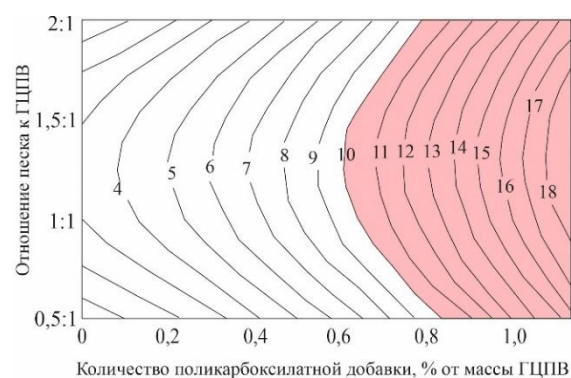
Видно, что глубина пор и трещин не превышает 0,04 мм (что меньше принятых в работе 0,06 мм). таким образом, использование добавок-модификаторов, влияющих на структуру гипсовых материалов, благоприятно влияет на процесс самоочищения (п.2.1.1).

4.2.3 Выбор оптимального состава смеси для фасадных плиток

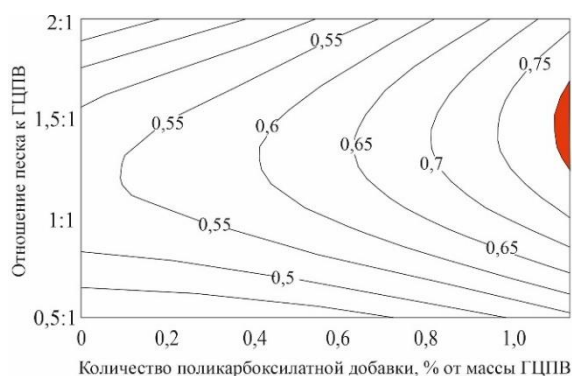
По результатам испытаний определены соотношения количества песка и добавки путем получения пересечения областей: морозостойкость не менее F50 (рис. 4.23 а), прочность на сжатие не менее 10 МПа (рис. 4.23 б), коэффициент размягчения не менее 0,8 (рис. 4.23 в).



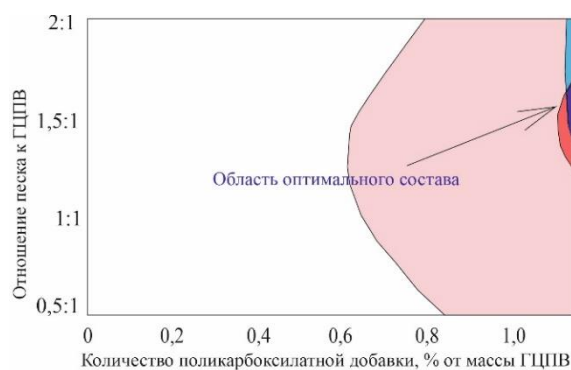
а) Морозостойкость, циклы



б) Прочность на сжатие, МПа



в) Коэффициент размягчения



г) Пересечение областей

Рисунок 4.23 – Оптимальные области характеристик прочности, морозостойкости и водостойкости

В полученной области пересечения (рис. 4.23 г) выбрано соотношение Песок/Вяжущее равное 1,5 и дозировка добавки 1% по массе вяжущего.

4.2.4 Свойства разработанной смеси для фасадных плиток

В табл. 4.11 приведен разработанный состав, а в табл. 4.12 свойства сухой строительной смеси для фасадных плиток. В качестве замедлителя добавлена лимонная кислота, концентрация подобрана из расчета сохранности смеси не менее 45 мин. Дополнительно определены деформации расширения, проведен контроль внешнего вида после длительного хранения и способность к самоочищению. Благодаря цементно-песчаной составляющей и добавкам-модификаторам

микрорельеф поверхности разработанного материала (обращенной к форме и открытой поверхности) достаточно ровный, глубина пор не превышает 0,04 мм.

Таблица 4.11 – Состав сухой смеси для фасадных плиток

Компоненты на 1 тонну готового продукта	Смесь для фасадных плиток
Красный строительный гипс, кг	220±1
Портландцемент 42,5Н, кг	130±1
Микрокремнезем МКУ-85, кг	46±1
Песок, кг	600±1
Поликарбоксилатная добавка Melflux 5581F, г	4000±2
Лимонная кислота Е-338, г	220±2

Таблица 4.12 – Свойства сухой смеси для фасадных плиток

Характеристики	Смесь для фасадных плиток
Нормальная густота	26%
Средняя плотность	
28 суток	1680±10 кг/м ³
Предел прочности при сжатии	
1 суток	1,6±0,2 МПа
28 суток	18,3±1,0 МПа
Водопоглощение	
7 суток	14±0,5 %
28 суток	11±0,5 %
Коэффициент размягчения	0,8-0,85
Марка по морозостойкости	F50
Деформации расширения	
28 суток	0,4 мм/м
6 месяцев	0,3 мм/м
Внешний вид после твердения в течение 6 месяцев	Без дефектов
Способность к самоочищению (Краситель Родамин Б/Метиленовый синий)	
2 суток	62,0±1,0 % / 20,8±1,0 %
28 суток	61,8±1,0 % / 20,6±1,0 %
6 месяцев	61,9 ±1,0 % / 20,5±1,0 %

Таким образом, разработана сухая смесь для фасадных плиток, позволяющая получить прочный, водостойкий, морозостойкий отделочный материал, обладающий способностью к самоочищению.

Также вяжущее типа ГЦПВ на основе строительного красного гипса возможно использовать для других отделочных материалов, разработка сухой отделочной штукатурной смеси на его основе описана в следующем пункте.

4.3 Разработка состава отделочной фасадной штукатурной смеси материала на основе строительного красного гипса

Принято решение использовать данные по полученному составу сухой смеси для фасадных плиток, таким образом начальный состав для модификации является составом, разработанным в п.4.1.

Для отделочной штукатурной смеси решено использовать оптимальную концентрацию водоредуцирующей добавки MELFLUX 5581 F равную 1% от массы вяжущего и концентрацию добавки-замедлителя – лимонной кислоты равную 0,01% от массы гипсового компонента (строительного красного гипса).

При этом штукатурный раствор должен иметь меньшую подвижность, большую водоудерживающую способность, высокую адгезию к бетонным поверхностям. Для обеспечения данных свойств рабочий состав смеси, разработанной в п.4.1, дополнен несколькими компонентами.

4.3.1 Оптимизация состава сухой смеси для получения необходимых свойств

Для снижения подвижности смеси, а также для обеспечения большей экономической эффективности в разработанном ранее (п.4.1) составе увеличена доля песка. Положительный эффект увеличения доли песка заключается в уменьшении подвижности смеси, т.е. обеспечении комфортного нанесения отделочного состава на вертикальную поверхность. Также увеличение доли песка уменьшает стоимость материала, т.к. уменьшается концентрация вяжущего, т.е. концентрация дорогостоящих компонентов – портландцемента, микрокремнезёма и водоредуцирующей добавки. Негативный эффект в увеличении доли песка может заключаться в уменьшении способности к самоочищению из-за того, что наличие большой доли песка в смеси может привести к попаданию песка на поверхность, вытесняя компоненты вяжущего, а именно фотокаталитически активные соединения. Также существует предельное количество песка, не приводящее к

снижению прочности материала из-за достаточного покрытия вяжущим поверхности мелкого заполнителя и скрепления его частиц между собой. В табл. 4.13 приведены результаты по изменению подвижности и способности к самоочищению у образцов, содержащих разное количество песка.

Таблица 4.13 – Влияние отношения песок/вяжущее на подвижность и способность к самоочищению

Номер состава	Отношение песок/вяжущее	Подвижность смеси	Способность к самоочищению, %
1	2,0	14,0 см	32,11
2	2,5	13,5 см	30,43
3	3,0	12,0 см	26,37
4	3,5	10,0 см	19,80
5	4,0	8,5 см	18,70

При увеличении отношения песок/вяжущее более 3 заметно снижается способность к самоочищению, поэтому выбрана максимальная концентрация песка без потери способности к самоочищению Песок/Вяжущее равное 3:1.

Для обеспечения достаточной водоудерживающей способности проведен эксперимент по подбору концентрации эфиров целлюлозы. Данная добавка показала свою эффективность в обеспечении высокой водоудерживающей способности. Результаты эксперимента приведены в табл. 4.14.

При концентрации добавки более 0,05 % достигается водоудерживающая способность 98 %, это показатель высококачественных штукатурных смесей, поэтому принята концентрация добавки эфиров целлюлозы равная 0,05 % от массы всех компонентов.

Таблица 4.14 – Влияние концентрации добавки эфиров целлюлозы на водоудерживающую способность штукатурного раствора

Номер состава	Концентрация добавки – эфиров целлюлозы, %	Водоудерживающая способность, %
1	0,0	89,4
2	0,025	96,2
3	0,05	98,0
4	0,1	98,6

Следующим шагом оптимизации состава отделочной штукатурной смеси стал подбор концентрации добавки-модификатора – редиспергируемого порошка для обеспечения требуемой прочности сцепления с основанием.

В табл. 4.15 приведены результаты эксперимента по подбору концентрации РПП.

Таблица 4.15 – Влияние концентрации добавки РПП на прочность сцепления с основанием и открытую пористость

Концентрация РПП, % от массы вяжущего	Прочность сцепления с бетонным основанием, МПа	Открытая пористость, %
0	0,28	19,9
5	0,67	18,1
10	1,08	15,2

Добавка РПП значительно улучшает прочность сцепления с основанием, обеспечивает требуемые показатели, для разрабатываемого состава отделочной штукатурной смеси допустимы концентрации РПП в интервале 5-10% от массы вяжущего компонента.

Также известно, что данная добавка положительно влияет на морозостойкость материала, т.к. уменьшает открытую пористость, особенно при использовании концентрации РПП 10 %. Ожидается положительное влияние на морозостойкость материала, поэтому выбрана концентрация 10% вследствие достаточно средних показателей по морозостойкости не модифицированного состава.

4.3.2 Свойства разработанной сухой штукатурной смеси

Приведен оптимальный состав (табл. 4.16) и свойства (табл. 4.17) сухой штукатурной смеси, определены все требуемые характеристики качества сухой штукатурной смеси. Глубина пор материала не превышает 0,04 мм.

Таблица 4.16 – Состав разработанной сухой штукатурной смеси

Компоненты на 1 тонну готового продукта	Сухая штукатурная смесь
Красный строительный гипс, кг	135±1
Портландцемент 42,5Н, кг	80±1
Микрокремнезем МКУ-85, кг	30±1
Песок, кг	740±1
Поликарбоксилатная добавка Melflux 5581F, г	2460±2
Лимонная кислота Е-338, г	140±2
Эфир целлюлозы Mecellose 22512, г	490±2
Редиспергируемый порошок DLP212, г	12310±2

Таблица 4.17 – Свойства разработанной сухой штукатурной смеси

Характеристики	Сухая штукатурная смесь
Нормальная густота	32%
Средняя плотность 28 сут	1880±10 кг/м ³
Предел прочности при сжатии	
1 суток	1,3±10 МПа
28 суток	10,3±1,0 МПа
Водопоглощение	
7 суток	11±0,5 %
28 суток	10±0,5 %
Коэффициент размягчения	0,8-0,85
Марка по морозостойкости	F35
Марка по морозостойкости контактной зоны	Fкз25
Деформации расширения	
28 суток	0,3±0,02 мм/м
6 месяцев	0,3±0,02 мм/м
Внешний вид после твердения в течение 6 месяцев	Без дефектов
Способность к самоочищению (Краситель Родамин Б/Метиленовый синий)	
2 суток	61,0±1,0 % / 19,8±1,0 %
28 суток	60,8±1,0 % / 19,6±1,0 %
6 месяцев	60,9±1,0 % / 19,5±1,0 %
Водоудерживающая способность	98±0,5 %
Прочность сцепления с основанием	1,1±0,1 МПа
Коэффициент паропроницаемости	0,09-0,10 мг/(м*ч*Па)

Таким образом, разработана сухая штукатурная смесь, позволяющая получить прочный, водостойкий, морозостойкий отделочный материал, обладающий способностью к самоочищению.

4.4 Исследование свойств и способности к самоочищению разработанных материалов под действием климатических факторов

Для большего понимания поведения разработанных составов в практических условиях составы смеси для фасадных плиток и отделочной штукатурной смеси были исследованы под влиянием морозной агрессии.

Изготовленные образцы из оптимального состава смеси для фасадных плиток были подвержены 75 циклам замораживания и оттаивания в водонасыщенном состоянии. У исходных образцов, после 5 циклов, 10 циклов и далее каждые 10 циклов была определена способность к самоочищению методом родамин-теста. Получены фотографии поверхности образцов с помощью оптического микроскопа. Определено количество фотокаталитически активных соединений (элементов титана и железа) на поверхности образцов с помощью электронной микроскопии.

Результаты исследования самоочищающейся способности оптимального состава смеси (п. 4.1) для фасадных плиток приведены на рис. 4.24.

Прочностные характеристики образцов до 50 циклов замораживания-оттаивания сохраняются. Иной характер кривой способности к самоочищению: при воздействии морозной агрессии способность к самоочищению снижается, до участка 20-30 циклов замораживания-оттаивания идет плавное снижение способности к самоочищению, после характер уменьшения становится резче. Схожий вид с кривой самоочищения имеют кривые содержания фотокаталитически активных соединений титана и железа на поверхности исследуемых образцов. Концентрация этих соединений начинает значительно уменьшаться на участке 20-30 циклов замораживания-оттаивания.

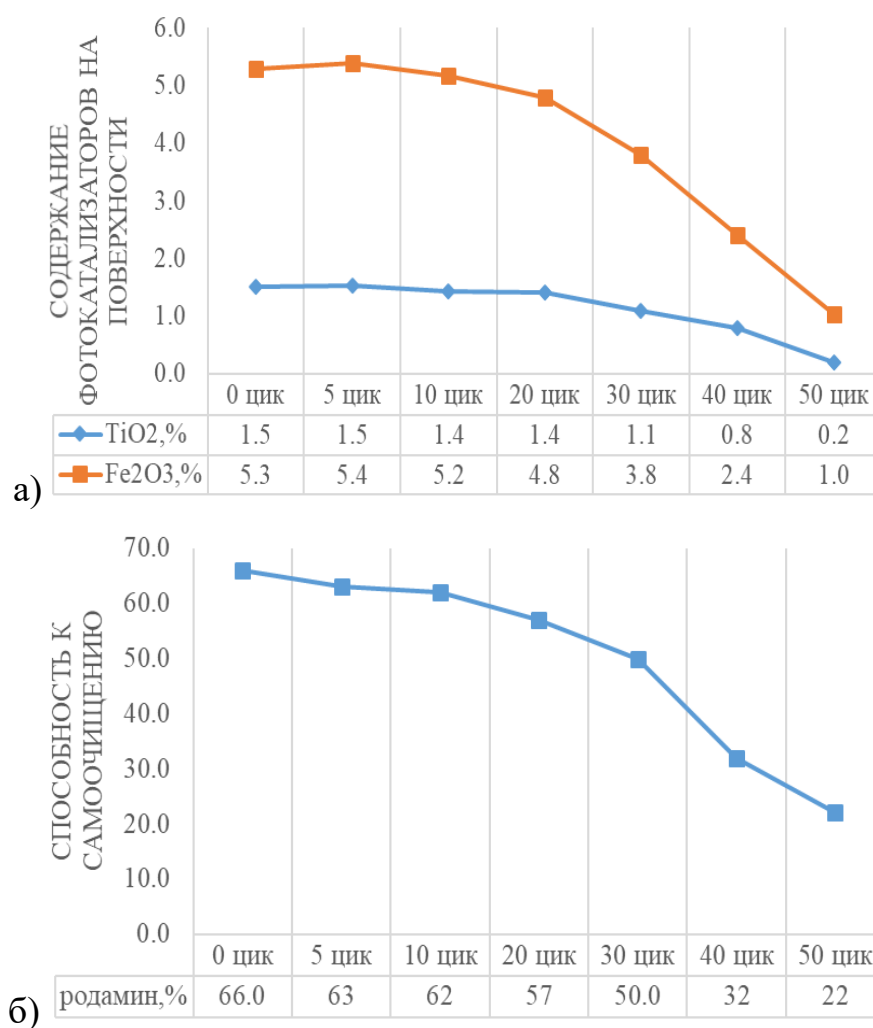


Рисунок 4.24 – Результаты изменения концентрации фотокаталитически активных соединений на поверхности образцов (а) и способности к самоочищению (б) разработанного состава для плиток под действием морозной агрессии

По микрофотографиям поверхности исходных образцов, образцов после 5 и 50 циклов замораживания-оттаивания наблюдается заметное разрушение микроструктуры поверхности (рис. 4.25).

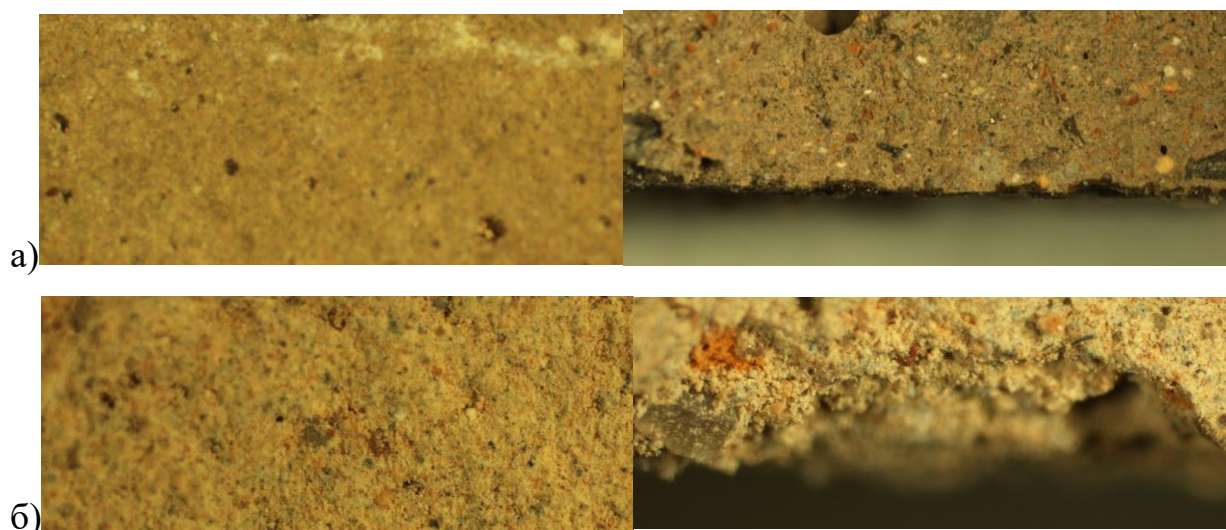


Рисунок 4.25 – Микрофотографии поверхности (х60) образцов после 5 циклов (а) и 50 циклов (б) замораживания-оттаивания

Самоочищение образцов из разработанного состава отделочной штукатурной смеси были также исследованы более подробно. Результаты изменения способности к самоочищению до 25 циклов воздействия мороза приведены на рис. 4.26. Изменение самоочищения имеет схожий характер с результатами состава для фасадных плиток.

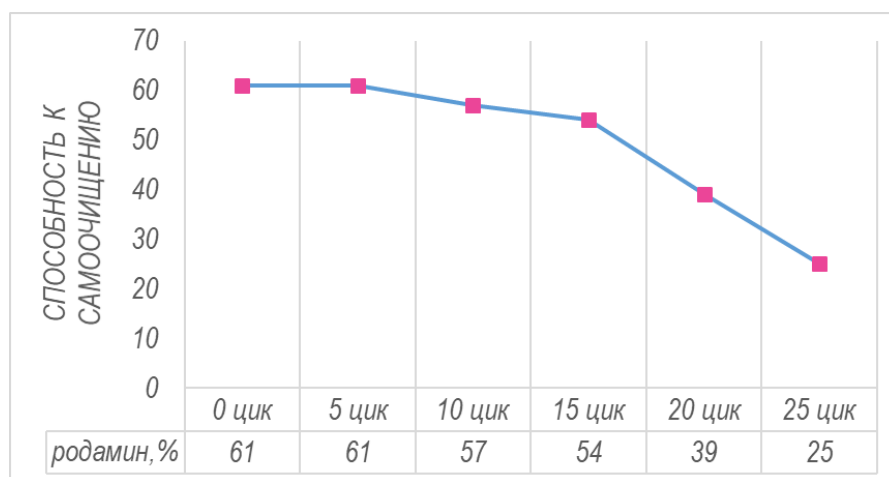


Рисунок 4.26 – Результаты изменения способности к самоочищению разработанного штукатурного состава под действием морозной агрессии

Общая прочность материала, сохраняющаяся до 25 или 50 циклов воздействия мороза, не обеспечивает сохранности поверхности микроструктуры

материала – целостность необходимой для обеспечения самоочищения. Воздействие замороженной воды приводит к поверхностным разрушениям, из-за чего увеличивается шероховатость поверхности за счет разрушения слабых соединений (в основном, гипсовых), а также вымывания соединений без химических связей с матрицей материала (соединений титана и железа).

Таким образом, для обеспечения процесса самоочищения под влиянием климатических факторов – замораживания и оттаивания недостаточно обеспечивать необходимую морозостойкость по стандартным требованиям, т.к. морозостойкость материала отличается от сохранения необходимой микроструктуры поверхности, отвечающей за способность к самоочищению.

У разработанных материалов на основе красного гипса – состава для фасадных плиток и состава отделочной штукатурной смеси способность к самоочищению сохраняется до 0,5-0,6 от циклов, соответствующих марке по морозостойкости.

Исходя из полученных результатов изучения процесса самоочищения под воздействием мороза, требуется тщательная защита разработанных материалов от замораживания в водонасыщенном состоянии, т.е. качественное устройство водосточных труб и желобов, а также архитектурные решения, в которых отсутствует прямое намокание участков отделки самоочищающимися материалами. Для разработанных материалов «опасен» осенне-весенний период, когда возможны сильные дожди и малые отрицательные температуры, соответственно замораживание в водонасыщенном состоянии. Согласно модели Пауэрса-Брунауэра открытые поры и трещины менее 0,04 мм (рис.4.22) и средний размер пор в материале менее 3 мкм (рис.4.4) обеспечивают безопасную пористость, в которой вода не будет замерзать при малых отрицательных температурах.

Выводы по главе 4

1. Разработанный состав ГЦПВ включает портландцемент, строительный красный гипс и пуццолановую добавку (микрокремнезем как показавший наибольшую пуццолановую активность для максимального связывания свободного гидроксида кальция при гидратации цемента для предотвращения образования этtringита) в оптимальном соотношении (красный строительный гипс – 55%, портландцемент 42,5Н – 33%, микрокремнезем МК-85 – 12%). 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. Добавление цементно-пуццолановой части уплотняет структуру конечного материала, микрорельеф поверхности получается достаточно ровным с глубиной по не более 0,06 мм.

2. Разработанный состав сухой строительной смеси для фасадных плиток включает разработанное ГЦПВ на основе красного гипса, мелкий заполнитель, добавки – пластификатор и замедлитель в оптимальном соотношении (отношение песок/ГЦПВ 1,5 и концентрация поликарбоксилатной добавки 1% по массе вяжущего), что обеспечивает прочность не менее 18 МПа, марку по морозостойкости F50 и коэффициент размягчения не менее 0,8

– Введение поликарбоксилатной добавки с целью водоредуцирования позволило снизить водо-твердое отношение, получить высокую прочность, водостойкость и морозостойкость.

– Увеличение доли мелкого заполнителя (вяжущее:песок до 1:3) снизило расход вяжущего в смеси, но не ухудшило способность к самоочищению, при этом позволило получить достаточные прочностные характеристики, в том числе необходимую марку по морозостойкости.

– Замедлитель лимонная кислота позволяет увеличить сохраняемость смеси для комфортного процесса формования.

3. Разработанный состав для сухой штукатурной смеси отличается от состава для плиток тем, что имеет большее количество мелкого заполнителя без потери способности к самоочищению (соотношение вяжущее:песок составило 1:3) и добавки-модификаторы – средневязкий эфир целлюлозы (0,05% от массы всех компонентов) и релаксационный порошок (РП) (10 % от массы вяжущего), что обеспечивает высокую водоудерживающую способность 98 %, прочность сцепления с бетонным основанием не менее 1 МПа и марку по морозостойкости F35 за счет формирования низкой открытой пористости.

4. Установлено значительное снижение способности к самоочищению образцов в процессе морозной агрессии. Способность к самоочищению на требуемом уровне сохраняется только до 30 циклов замораживания-оттаивания (0,6 циклов соответствующей марки по морозостойкости) у отделочной смеси для плиток и до 15 циклов замораживания-оттаивания (0,5 циклов соответствующей марки по морозостойкости) у штукатурной смеси. Причиной падения способности к самоочищению являются, во-первых, микроразрушение структуры поверхности, происходящее вследствие морозной агрессии, во-вторых, «вымывание» фотокаталитически активных соединений с разрушенной поверхности образцов.

ГЛАВА 5. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗРАБОТАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1 Технико-экономическая эффективность разработанных материалов

Для определения технико-экономической эффективности использования красного гипса, как источника фотокаталитически активных соединений, для получения самоочищающихся отделочных материалов произведен сравнительный расчет стоимости сырья (табл. 5.1, 5.2) разработанных материалов (смеси для плит и штукатурной смеси) в двух случаях:

- с использованием коммерческих компонентов (строительного гипса и наноразмерного диоксида титана в модификации анатаза);
- с использованием отходов производства – красного гипса.

Таблица 5.1 – Расчет стоимости по сырью смеси для фасадных плиток на основе красного гипса по сравнению с использованием коммерческих компонентов

Компоненты	Состав материала на 1 т готового продукта	Цена за тонну компонента, руб	Стоимость компонента на 1 т готовой продукции, руб	Стоимость компонентов при использовании чистых компонентов, руб/т	Стоимость компонентов при использовании отхода, руб/т
Красный строительный гипс, кг	220	2 000	440	–	440
Портландцемент 42,5Н, кг	130	5 500	715	715	715
Микрокремнезем МКУ-85, кг	46	30 000	1 380	1 380	1 380
Песок, кг	600	500	300	300	300
Поликарбоксилатная добавка Melflux 5581F, г	4 000	160 000	640	640	640
Лимонная кислота Е-338, г	220	70 000	15	15	15
Строительный гипс Г-2, кг	220	2 000	440	440	–
Анализ Anhuifitech Material, г	15 840	700 000	11 088	11 088	–
Итоговая стоимость материалов, руб/т				14 578.40	3 490.40

Таблица 5.2 – Расчет стоимости по сырью штукатурной смеси на основе красного гипса по сравнению с использованием коммерческих компонентов

Компоненты	Состав материала на 1 тонну готового продукта	Цена за тонну компонента, руб	Стоимость компонента на 1 тонну готовой продукции, руб	Стоимость компонентов при использовании чистых компонентов, руб/т	Стоимость компонентов при использовании отхода, руб/т
Красный строительный гипс, кг	135	2 000	270	–	270
Портландцемент 42,5Н, кг	80	5 500	440	440	440
Микрокремнезем МКУ-85, кг	30	30 000	900	900	900
Песок, кг	740	500	370	370	370
Поликарбоксилатная добавка Melflux 5581F, г	2 460	160 000	394	394	394
Лимонная кислота Е-338, г	140	70 000	10	10	10
Эфир целлюлозы Mecellose 22512, г	490	220 000	108	108	108
Редиспергируемый порошок DLP212, г	12 310	160 000	1 970	1 970	1 970
Строительный гипс Г-2, кг	135	2 000	270	270	–
Анализ Anhui Fitech Material, г	9 800	700 000	6 860	6 860	–
Итоговая стоимость материалов, руб/т				11 320.80	4 460.80

В расчетах взята средняя стоимость сырья – портландцемент, микрокремнезем, песок и добавки-модификаторы структуры. Стоимость изъятия красного гипса из шламонакопителей принята равной стоимости извлечения природного гипсового сырья открытым способом, технология переработки природного гипса и красного гипса на строительный гипс совпадает. Стоимость фотокатализатора – диоксида титана анатазной модификации взята наименьшей при больших объемах закупок на регулярной основе не менее 1 раз в квартал у производителя Anhui Fitech Material (Китай).

Таким образом, использование красного гипса – как источника фотокаталитически активных соединений, экономически выгодно, т.к. снижает стоимость сырья в 2,5-4,1 раза по сравнению с использованием коммерческих фотокатализаторов.

5.2 Технология производства разработанных материалов

Основные этапы технологии получения строительного красного гипса представлены на рис. 5.1. Все этапы возможно провести на предприятии с традиционной технологией получения строительного гипса. Предварительное измельчение до состояния мелких кусков шламу красного гипса не требуется. Для термообработки подойдут печи кипящего слоя или гипсоварочные котлы. Для помола красного гипса подойдут традиционные шаровые и вибрационные мельницы.



Рисунок 5.1 – Этапы технологии получения строительного красного гипса.

Основные этапы производства разработанных материалов с использованием красного гипса приведены на рис. 5.2-5.3.

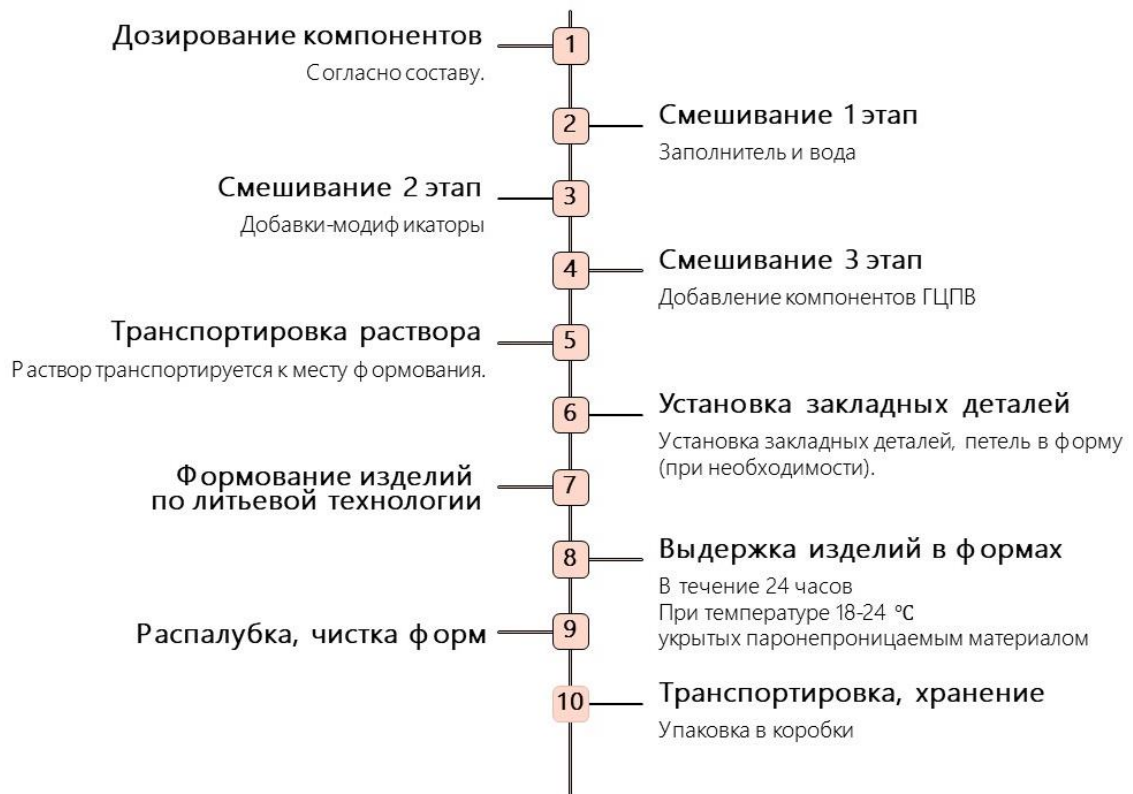


Рисунок 5.2 – Этапы технологии производства фасадной плитки с использованием красного гипса

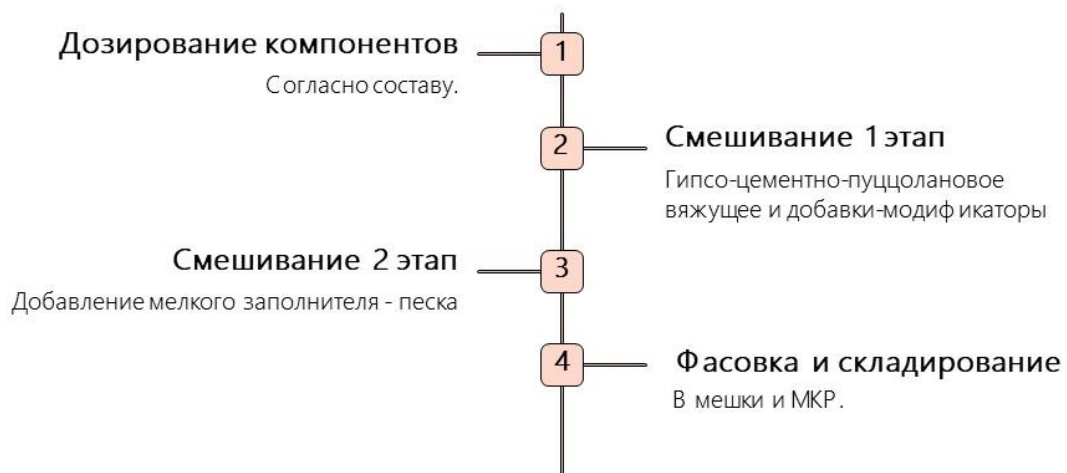


Рисунок 5.3 – Этапы технологии производства штукатурной смеси с использованием красного гипса

Таким образом, технология производства отделочных материалов с использованием отходов производства не требует значительной реорганизации существующих производств отделочных материалов и сухих смесей.

5.3 Внедрение результатов работы

Разработанные материалы прошли успешную апробацию, выпущены опытные партии на ведущих предприятия города Челябинска. На предприятии ООО «СИБ» выпущена опытная партия самоочищающейся штукатурной смеси ЧелСИ-ДЕКОР DM17 с использованием вяжущего на основе красного гипса в количестве 1 т (Приложении 1). Выпущенная партия использована при ремонте производственного здания на территории предприятия.

На предприятии ООО «Бетотек» выпущена опытная партия сухой штукатурной смеси с функцией самоочищения на гипсо-цементно-пущолоановом вяжущем в количестве 0,5 т (Приложении 2). Выпущенная партия использована для отделки железобетонных изделий для объекта индивидуального жилого строительства в Челябинской области по адресу: Красноармейский район, пос. Петровский (Университетское), ул. Садовая, д.2.

Технические условия «Смеси сухие строительные самоочищающиеся на гипсо-цементно-пущолоановом вяжущем на основе красного гипса» утверждены и используются ООО «Бетотек» (Приложении 3).

Результаты работы используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистрантов по направлениям «Строительство», а также аспирантов по направлению «Техника и технология строительства» (Приложение 4).

Выводы по главе 5

1. Использование красного гипса, как источника фотокаталитических соединений, для получения самоочищающихся строительных материалов снижает стоимость сырья в 2,5 раза и более.
2. Технология материалов на основе ГЦПВ с использованием красного гипса не требует значительной реорганизации существующих технологических линий. Технология получения строительного красного гипса схожа с технологией получения строительного гипса.
3. Разработанные материалы на основе красного гипса успешно прошли апробацию на существующих производствах г. Челябинск, а также внедрены в учебный процесс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 прочностными характеристиками (18 МПа, F50, коэффициент размягчения 0,8)

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

9. Выявлено значительное влияние морозной агрессии на способность самоочищения вследствие разрыхления поверхности при морозной агрессии, требуемый уровень самоочищения для материалов на основе красного гипса обеспечивается только до 0,5-0,6 циклов, соответствующих марки 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Self-Cleaning Cement-Based Building Materials / Lapidus A. // Buildings. – 2022. – Вып. 12. – № 5.
2. Self-Cleaning Concretes: An Overview / Topçu ilker B. // Journal of Cement Based Composites. – 2020. – Вып. 1. – № 2. – С. 6 – 12.
3. Self-cleaning materials: Concepts, properties and applications / Neves J.C., Mohallem N.D.S., Viana M.M. // Revista Virtual de Quimica. – 2021. – Вып. 13. – № 2.
4. Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials / Benedix R. // Lacer. – 2000. – Вып. 5. – № 7.
5. Titanium dioxide based self-cleaning smart surfaces: A short review / Padmanabhan N.T., John H. // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. – Вып. 8. – № 5.
6. Characterization and land application of red gypsum: A waste product from the titanium dioxide industry / Fauziah I., Zauyah S., Jamal T. // Science of the Total Environment. – 1996. – Вып. 188. – С. 2–3.
7. Fujishima A., Zhang X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches / Fujishima A., Zhang X. // Comptes Rendus Chimie. – 2006. – Вып. 9. – С. 5–6.
8. Photocatalysis: A promising route for 21st century organic chemistry / Palmisano G. // Chemical Communications. – 2007. – № 33. – С. 3425–3437.
9. Recent Progress in Self-Cleaning Materials with Different Suitable Applications / Chermahini S.H. // American Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2018. – Вып. 11. – № 2.
10. Falikman V.R. Nanocoatings in modern construction / Falikman V.R. // Nanotechnologies in Construction. Center for New Technologies Nanostroitel. – 2021. – Вып. 13. – № 1. – С. 5–11.
11. Self-cleaning and colour-preserving efficiency of photocatalytic concrete: case study of the Jubilee Church in Rome / Cardellicchio L. // Building Research and Information. – 2020. – Вып. 48. – № 2.

12. Challenges and Opportunities of Using Titanium Dioxide Photocatalysis on Cement-Based Materials / Castro-Hoyos A.M., Rojas Manzano M.A., Maury-Ramírez A. // Coatings. – 2022. – Вып. 12. – № 7. – С. 1–21.

13. Патент № 2789568 Российская Федерация, МПК C04B 28/04 (2006.01), Состав бетонной смеси для самоочищающихся камней бетонных стеновых лицевых и самоочищающийся камень бетонный стеновой лицевой: N 2022113194: заявлено 17.05.2022: опубл. 06.02.2023 / Строкова В.В., Антоненко М.В., Огурцова Ю.Н., Губарева Е.Н., Неровная С.В., Сивальнева М.Н., Нелюбова В.В. — 7 с.

14. Патент № 2594031 Российская Федерация, МПК C04B 22/00 (2006.01), C04B 14/30 (2006.01), C04B 28/04 (2006.01), C04B 40/00 (2006.01), C04B 111/20 (2006.01) Смесь строительных материалов, а также способ ее получения и применения: N 2014125059/03: заявлено 15.11.2012: опубл. 10.08.2016 / Кром В., Бендер Ю., Шайдт К. — 5 с.

15. Патент № 2818617 Российская Федерация, МПК C04B 14/30 (2006.01), Искусственный камень из бетонной смеси с эффектом активного самоочищения поверхности в наружной среде воздуха для производства стеновых панелей: N 20141250593: заявлено 16.10.2023: опубл. 03.05.2024 / Валовик И.А., Маркченко Д.В., Банин Д.К. — 5 с.

16. Self-Cleaning Materials : Lotus Leaf-Inspired Nanotechnology / Forbes P., Rubner M. // Sci Am. — 2008. — №8.

17. The rigorous derivation of Young, Cassie-Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon / Whyman G., Bormashenko E., Stein T. // Chem Phys Lett. — 2008. — Вып. 450. — № 4–6.

18. Physics and applications of superhydrophobic and superhydrophilic surfaces and coatings / Drelich J., Marmur A. // Surf Innov. — 2014. — Вып. 2. — № 4.

19. A review of self-cleaning photocatalytic surface: Effect of surface characteristics on photocatalytic activity for NO / Li F. // Environmental Pollution. 2023. — Вып. 327.

20. One-pot synthesis of superhydrophobic photothermal materials with self-healing for efficient ice removal / Li Y. // *Appl Surf Sci.* — 2022. — Вып. 600.
21. Супергидрофобное антиобледенительное покрытие для бетона: монография / Кожухова М., Соболев К., Строкова В. // LAP LAMBERT. — 2016. — С. 145.
22. The icephobicity comparison of polysiloxane modified hydrophobic and superhydrophobic surfaces under condensing environments / Wang Y. // *Appl Surf Sci.* — 2016. — Вып. 385.
23. Durability of hydrophobic/icephobic coatings in protection of lightweight concrete with waste aggregate / Barnat-Hunek D., Góra J., Widomski M.K. // *Materials.* — 2021. — Вып. 14 — № 1.
24. Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity / Nishimoto S., Bhushan B. // *RSC Advances.* — 2013. — Вып. 3. — № 3.
25. TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry / Folli A. // *Cem Concr Res.* — 2012. — Вып. 42. — № 3.
26. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии // Фотокатализ: Вопросы терминологии. / Пармон В.Н., Замираев К.И. // Новосибирск: Наука. — 1991. — С. 7–17.
27. Self-cleaning building materials: The multifaceted effects of titanium dioxide / Paolini R. // *Constr Build Mater.* — 2018. — Вып. 182.
28. Photocatalysis on small particle TiO₂ catalysts. reaction intermediates and reaction mechanisms / Anpo M. // *Research on Chemical Intermediates.* — 1989. — Вып. 11. — № 1.
29. Артемьев, Ю.М. Введение в гетерогенный фотокатализ: учебное пособие / Артемьев, Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук. — Петерб. ун-та. СПб, 1999.
30. Characteristic of an innovative TiO₂/FeO composite for treatment of azo dye / Huang C. // *Sep Purif Technol.* 2007. — Вып. 58. — № 1.

31. Ilmenite (FeTiO_3) as low cost catalyst for advanced oxidation processes / García-Muñoz P. // J Environ Chem Eng. — 2016. — Вып. 4. — № 1.
32. Synthesis and characterization of SiO_2 - TiO_2 nanoparticles and their effect on the strength of self-cleaning cement composites / Shchelokova E.A. // Constr Build Mater. — 2021. — Вып. 283.
33. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH / Ruales-Lonfat C. // Appl Catal B. — 2015. — Вып. 166–167.
34. Which phase of iron oxyhydroxides (FeOOH) is more competent in overall water splitting as a photocatalyst, goethite, akaganeite or lepidocrocite? A DFT-based investigation / Huang Z. // Comput Mater Sci. — 2019. — Вып. 169.
35. Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: A review / Jiang L. // Applied Catalysis B: Environmental. Elsevier B.V. — 2017. — Вып. 217. — С. 388–406.
36. Synthesis and characterization of zinc/iron oxide composite nanoparticles and their antibacterial properties / Gordon T. // Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. 2011. — Вып. 374. — № 1–3.
37. Influence of Different Capping Agents on the Structural, Optical, and Photocatalytic Degradation Efficiency of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles / Mbuyazi T.B., Ajibade P.A. // Nanomaterials. — 2023. — Вып. 13. — № 14.
38. Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: A review / Ahmed S. // Water Air Soil Pollut. — 2011. — Вып. 215 — № 1–4.
39. A review on “self-cleaning and multifunctional materials” / Ragesh P. // J Mater Chem A Mater. — 2014. — Вып. 2. — № 36. — С. 14773–14797.
40. TiO_2 -based photocatalytic cementitious composites: Materials, properties, influential parameters, and assessment techniques / Hamidi F., Aslani F. // Nanomaterials. — 2019. — Вып. 9. — № 10.

41. Photocatalysis on titanium oxide catalysts - Approaches in achieving highly efficient reactions and realizing the use of visible light / Anpo M. // *Catalysis Surveys from Japan*. — 1997. — Вып. 1 — № 2.
42. Principles and test methods for the determination of the activity of photocatalytic materials and their application to modified building materials / Amrhein K., Stephan D. // *Photochemical and Photobiological Sciences*. Royal Society of Chemistry. — 2011. — Вып. 10. — № 3. — С. 338–342.
43. Техническое регулирование фотокаталитических строительных материалов / Пустовгар А.П., Веденин А.Д., Нефедов С.В. // *Интернет-вестник ВолГАСУ*. — 2014. — № 2 (33).
44. Перспективы производства и применения самоочищающихся строительных материалов в России / Строкова В.В., Евстратов А.А., Огурцова Ю.Н., Кожухова М.И. // *Наукоемкие технологии и инновации*. — 2014. — Том.3 — С.342—346.
45. К вопросу оценки способности к самоочищению фотокаталитических строительных материалов / Лабузова М.В. // *Белгород*. — 2018. — С.195-196.
46. Photocatalytic degradation of soot deposition: Self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials / Smits M. // *Chemical Engineering Journal*. — 2013. — Вып. 222. — С. 411–418.
47. Synthesis and Evaluation of Properties of an Additive Based on Bismuth Titanates for Cement Systems / Samchenko S. V. // *Materials*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). — 2023. — Вып. 16. — № 18.
48. Durability of self-cleaning TiO₂ coatings on fired clay brick façades: Effects of UV exposure and wet & dry cycles / Graziani L. // *Build Environ*. — 2014. — Вып. 71. — С. 193–203.
49. Using dyes for evaluating photocatalytic properties: A critical review / Rochkind M., Pasternak S., Paz Y. // *Molecules*. MDPI AG. — 2015. — Вып. 20. — № 1. — С. 88–110.

50. Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania / Yan X. // Chem Phys Lett. — 2006. — Вып. 429. — № 4–6.
51. Dye decolorization test for the activity assessment of visible light photocatalysts: Realities and limitations / Bae S. // Catal Today. — 2014. — Вып. 224.
52. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review / Reza K.M., Kurny A., Gulshan F. // Applied Water Science. — 2017. — Вып. 7. — № 4.
53. Characteristics and efficiency of photocatalytic cementitious materials: Type of binder, roughness and microstructure / Jimenez-Relinque E. // Cem Concr Res. Elsevier Ltd. — 2015. — Вып. 71. — С. 124–131.
54. Enhanced photocatalytic activity for degrading Rhodamine B solution of commercial Degussa P25 TiO₂ and its mechanisms / Qin X. // J Hazard Mater. — 2009. — Вып. 172. — № 2–3.
55. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR / Hurum D.C. // Journal of Physical Chemistry B. — 2003. — Вып. 107. — № 19.
56. Benchmarking the Photocatalytic Self-Cleaning Activity of Industrial and Experimental Materials with ISO 27448:2009 / Peeters H., Lenaerts S., Verbruggen S.W. // Materials. MDPI. — 2023. — Вып. 16. — № 3.
57. Effect of industrial wastes on self-cleaning properties of concrete containing anatase-TiO₂ / Ünal S., Canbaz M. // Revista de la Construcción. — 2022. — Вып. 21. — № 3.
58. Photocatalytic activity of TiO₂ in different types of cements and mortars / Vila-Gómez J., Lloris-Cormano J., López-Tendero M. // 13th International Congress on the Chemistry of Cement. — 2011. — № 10.
59. Артемьев, Ю.М. Введение в гетерогенный фотокатализ. / Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук // Издательство Санкт-Петербургского университета. — 1999. — 303 с.

60. Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Materials / Anderson C., Bard A.J. // J. Phys. Chem. B. — 1997. — Вып. 101. — С. 2611–2616.
61. The effect of SiO_2 on TiO_2 - SiO_2 composite film for self-cleaning application / Zhang M. // Surfaces and Interfaces. — 2019. — Вып. 16.
62. Перспективная добавка на основе системы TiO_2 - Bi_2O_3 для цементных композитов / Козлова И.В., Дударева М.О. // Строительные материалы. — 2023. — № 11. — С. 100-103.
63. Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ / Anderson C., Bard A.J. // J. Phys. Chem. B. — 1996. — Вып. 38.
64. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications / Wu W. // Science and Technology of Advanced Materials. Institute of Physics Publishing. — 2015. — Вып. 16. — № 2.
65. Preparation and characterization of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ binary mixed oxides and its photocatalytic properties / Pal B., Sharon M., Nogami G. // Mater Chem Phys. — 1999. — Вып. 59. — № 3.
66. Preparation and photocatalytic activity of iron-modified titanium dioxide photocatalyst / Lezner M., Grabowska E., Zaleska A. // Physicochemical Problems of Mineral Processing. — 2012. — Вып. 48. — № 1.
67. Application of the $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ material for the photocatalytic decomposition of salicylic acid gave improved activity relative to TiO_2 -only materials / Anderson C., Bard A.J. // J. Phys. Chem. B. — 1998. — Вып. 96.
68. Synthesis and Photo-Catalytic Activity of Nanoparticles with Structure “Core/Shell”: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \times \text{SiO}_2 \times \text{TiO}_2$ / Chenchik D.I., Jandosov J.M. // Eurasian Chemico-Technological Journal. — 2017. — Вып. 19. — С.191–195.
69. Composite of nano-goethite and natural organic luffa sponge as template: Synergy of high efficiency adsorption and visible-light photocatalysis / Wu Y. // Inorg Chem Commun. Elsevier B.V. — 2018. — Вып. 98. — С. 115–119.

70. The impact of nanometric Fe_2O_3 on the magnetic, electronic, and photocatalytic behavior of $\text{TiO}_2\text{xFe}_2\text{O}_3$ heterostructures / Synowiec M. // Appl Surf Sci. — 2023. — Вып. 608.

71. Superparamagnetic Iron Oxide as Photocatalyst and Adsorbent in Wastewater Treatment – A Review / Shahrodin N.S.Md. // Micro and Nanosystems. — 2019. — Вып. 12. — № 1.

72. Photocatalytic water splitting over Pt-loaded TiO_2 (Pt/TiO_2) catalysts prepared by the polygonal barrel-sputtering method / Matsubara K. // Appl Catal B. — 2019. — Вып. 254.

73. Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO_2 catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature / Zhang C., He H., Tanaka K. // Appl Catal B. — 2006. — Вып. 65. — № 1–2.

74. Crystal Engineering of TiO_2 for Enhanced Catalytic Oxidation of 1,2-Dichloroethane on a Pt/TiO_2 Catalyst / Zhang N. // Environ Sci Technol. — 2023. — Вып. 57. — № 17.

75. Effect of TiO_2 Calcination Pretreatment on the Performance of Pt/TiO_2 Catalyst for CO Oxidation / Cai J. // Molecules. 2022. Вып. 27, № 12.

76. Titania-Morphology-Dependent Pt- TiO_2 Interfacial Catalysis in Water-Gas Shift Reaction / Zhang Y. // ACS Catal. — 2023. — Вып. 13 — № 1.

77. Варианты синтеза фотокаталитически активной добавки для цементных систем / Козлова И.В., Земскова О.В., Самченко С.В., Дударева М.О. // Техника и технология силикатов. — 2023. — Т. 30. — № 3. — С. 206-216.

78. Exploring the Surface Chemistry for the Stabilization of Bismuth Titanate Fine Particle Suspensions in Cement Systems / Samchenko S. V. // Nanotechnologies in Construction. Center for New Technologies Nanostroitel. — 2023. — Вып. 15. — № 5. — С. 397–407.

79. Methodological Substantiation of the choice for a stabilizer for bismuth titanate fine particles suspensions / Samchenko S. V. // Nanotechnologies in Construction. Center for New Technologies Nanostroitel. — 2023. — Вып. 15. — № 2. — С. 97–109.

80. Destruction of Some Dyes on Composite Photocatalysts Based on $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Oxides / Avdin V.V. // Bulletin of the South Ural State University series "Chemistry." — 2020. — Вып. 12. — № 3. — С. 98–107.
81. Properties of photocatalytic composite material based on silica raw materials / Labyzova M. // Bulletin of Belgorod State Technological University named after. V. G. Shukhov. — 2018. — Вып. 3. — № 8. — С. 85–92.
82. Фотокаталитическая активность композиционного материала, полученного методом золь-гель осаждения TiO_2 на кремнеземный носитель / Строкова В.В. // Вестник технологического университета. Белгород. — 2020. — Вып. 23. — № 10. — С. 5–9.
83. Антоненко М.В. Мелкозернистый бетон с полифункциональной анатаз-кремнеземной добавкой для самоочищающихся изделий: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Антоненко Марина Вячеславовна; Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова. — Белгород, 2021. — 200 с.
84. An important phenomenon in $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ photocatalyst: Ion-inter-doping / Luo H. // Solid State Sci. — 2021. — Вып. 113.
85. Photocatalytic degradation of methyl blue using $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite ceramics / Li R. // J Alloys Compd. — 2015. — Вып. 643.
86. Synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ heterogeneous composites by the sol-gel process and their photocatalytic activity / Bouziani A., Park J., Ozturk A. // J Photochem Photobiol A Chem. — 2020. — Вып. 400.
87. Sulfated $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ synthesized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst / Smith Y.R. // Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. — 2010. — Вып. 367. — № 1–3.
88. Beneficiation of titania by sulfuric acid pressure leaching of Panzhihua ilmenite / Jia L. // Hydrometallurgy. — 2014. — Вып. 150.
89. Ilmenite (FeTiO_3) as low cost catalyst for advanced oxidation processes / García-Muñoz P. // J Environ Chem Eng. — 2016. — Вып. 4. — № 1.

90. Powders of iron(III)-doped titanium dioxide obtained by direct way from a natural ilmenite / Torres-Luna J.A., Sanabria N.R., Carriazo J.G. // Powder Technol. — 2016. — Вып. 302.
91. Anatase TiO_2 enrichment from Bangka ilmenite (FeTiO_3) and its photocatalytic test on degradation of Congo red / Sariman S., Krisnandi Y.K., Setiawan B. Anatase // Advanced Materials Research. — 2013. — Вып. 789.
92. Applied mineralogical studies on Australian sand ilmenite concentrate with special reference to its behaviour in the sulphate process / Chernet T. // Miner Eng. — 1999. — Вып. 12. — № 5.
93. Photocatalytic and self-cleaning activity of colored mortars containing TiO_2 / Diamanti M. V. // Constr Build Mater. — 2013. — Вып. 46.
94. Progress on extending the light absorption spectra of photocatalysts / Wang Z. // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2014. — Вып. 16. — № 7.
95. Effect of metal-doping of TiO_2 nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes / Khairy M., Zakaria W. // Egyptian Journal of Petroleum. — 2014. — Вып. 23. — № 4.
96. Preparation, photocatalytic activity, and mechanism of nano- TiO_2 Co-doped with nitrogen and iron (III) / Cong Y. // Journal of Physical Chemistry C. — 2007. — Вып. 111. — № 28.
97. Photocatalytic NO removal of concrete surface layers intermixed with TiO_2 / Guo M.Z., Poon C.S. // Build Environ. — 2013. — Вып. 70.
98. Photocatalytic behavior of colored mortars containing TiO_2 and iron oxide based pigments / Laplaza A. // Constr Build Mater. Elsevier Ltd. — 2017. — Вып. 144. — С. 300–310.
99. Synthesis of TiO_2 nanopowders from red gypsum using EDTA as complexing agent / Borhan M.Z., Nee T.Y. // J Nanostructure Chem. — 2015. — Вып. 5. — № 1.
100. Бархатов, В.И. Отходы производств и потребления – резерв строительных материалов / В.И. Бархатов, И.П. Добровольский, Ю.Ш. Капкаев //

Челябинск: Издательство Челябинского государственного университета. — 2017—477 С.

101. Resource utilization of strongly acidic wastewater and red gypsum by a harmless self-treatment process / Ju J. // *Process Safety and Environmental Protection*. — 2023. — Вып. 172.

102. From industrial waste to new ceramic material: The case of red gypsum muds in the TiO_2 industry / Marian N.M. // *Ceram Int.* — 2023. — Вып. 49. — № 10.

103. Spontaneous ecological recovery of vegetation in a red gypsum landfill: *Betula pendula* dominates after 10 years of inactivity / Zapata-Carbonell J. // *Ecol Eng. Elsevier B.V.* — 2019. — Вып. 132. — С. 31–40.

104. Strength and microstructure characteristics of red-bed weathered residual soil stabilized by Titanium Gypsum-Cement / Huang K. // *Constr Build Mater.* — 2023. — Вып. 403.

105. Use of waste gypsum for trench backfill / Rahman M.W., Ghataora G.S. // *International Journal of Geotechnical Engineering*. — 2011. — Вып. 5. — № 4.

106. Synthesis of anhydrite from red gypsum and acidic wastewater treatment / Chen Q. // *J Clean Prod.* — 2021. — Вып. 278.

107. Red gypsum utilization and acidic wastewater treatment based on metal self-enrichment process/ Wu H. // *Science of the Total Environment. Elsevier B.V.* — 2019. — Вып. 691. — С. 9–15.

108. Evaluation of the use of TiO_2 industry red gypsum waste in cement production Gazquez M.J. // *Cem Concr Compos.* — 2013. — Вып. 37. — № 1. — С. 76–81.

109. Патент № 2703644 Российская Федерация, МПК C01F 11/46 (2006.01), Способ получения гипсового вяжущего из гипсосодержашего шлама: N 2019118370: заявлено 13.06.2019: опубл. 21.10.2019 / Добровольский И.П., Бархатов В.И., Капкаев Ю.Ш., Головачев И.В. — 5 с.

110. Utilization of waste red gypsum in autoclaved aerated concrete preparation / Cai Q. // *Constr Build Mater. Elsevier Ltd.* — 2021. — Вып. 291.

111. Production of “green” concrete using red gypsum and waste / Hughes P.N. // Proceedings of the Institution of Civil Engineers: Engineering Sustainability. — 2010. — Вып. 163. — № 3.
112. Preparation of sulfoaluminate cementitious material using harmful titanium gypsum: material properties and heavy metal immobilization characteristics / Li J. // Waste Dispos Sustain Energy. — 2020. — Вып. 2. — № 2.
113. Properties and hydration behavior of Ti-extracted residues-red gypsum based cementitious materials / Zhang J. // Constr Build Mater. — 2019. — Вып. 218.
114. Gypsum blocks produced from TiO_2 production by-products / Zhang Y. // Environmental Technology (United Kingdom). — 2016. — Вып. 37. — № 9.
115. Бурьянов А.Ф. Гипс, его исследование и применение от П.П. Будникова до наших дней // Строительные материалы. — 2005. — № 9. — С. 40.
116. Гипс в малоэтажном строительстве / А. В. Ферронская, В. Ф. Коровяков, И. М. Баранов [и др.]. — М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов. — 2008. — 240 с.
117. Эффективные гипсовые материалы для устройства межкомнатных перегородок / Бурьянов А.Ф. // Строительные материалы. — 2008. — № 8. — С.30.
118. Механоактивация материалов для строительства. Гипс / Кузьмина В.П. // Строительные материалы. — 2007. — № 9. — С. 52.
119. Применение отходов гипсовых вяжущих в производстве стеновых блоков / Недосеко И.В., Пудовкин А.Н. // В сборнике: современные технологии композиционных материалов. Материалы IV Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием. отв. редактор: У.Ш. Шаяхметов. — 2019. — С. 77-80.
120. Гипсовые и гипсошлаковые композиции на основе природного сырья и отходов промышленности/ Недосеко И.В. // Строительные материалы. — 2012. — С.44-47.

121. Гипсошлаковые композиции из отходов промышленности в строительных технологиях / Мирсаев Р.Н. // Строительные материалы. — 2010. — С. 4–6.

122. Долговечность гипсовых материалов, изделий и конструкций / А. В. Ферронская. — М.: Стройиздат. — 1984. — 256 с.

123. Гипсовые вяжущие и изделия : (технология, свойства, применение) / А. В. Волженский, А. В. Ферронская. — М.: Стройиздат. — 1974. — 328 с.

124. Гипсоцементнопуццолановые вяжущие, бетоны и изделия / под ред. лауреата Ленинской премии, д-ра техн. наук, проф. А.В. Волженского. — М.: Стройиздат. — 1971. — 318 с.

125. Модифицирующее усиление твердения прессованных строительных гипсовых нанокompозитов / Халиков Р.М. // Нанотехнологии в строительстве. — 2019. — Вып. 11. — № 5. — С. 549–568.

126. Научно-технические предпосылки эффективного использования гипсовых материалов в строительстве / Коровяков В.Ф., Бурьянов А.Ф. // Жилищное строительство. — 2015. — С. 38–40.

127. Микроструктура гипсового вяжущего повышенной водостойкости / Козлов Н.Г. // Строительные материалы. — 2014. — С. 72–75.

128. Гипсовые вяжущие и изделия: (технология, свойства, применение) / А. В. Волженский, А. В. Ферронская. — М.: Стройиздат. — 1974. — 328 с.

129. Сагдатуллин Д.Г. Высокопрочное гипсоцементнопуццолановое вяжущее: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Сагдатуллин Динар Габбасович; Казанский государственный архитектурно-строительный университет. — Казань, 2010. — 210 с.

130. Шимко, П. Д. Теория статистики: учебник и практикум для вузов / П. Д. Шимко. — Москва : Издательство Юрайт. — 2024. — 254 с.

131. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский ; АН. М. : Наука. — 1976. — 279 с.

132. Кожевников А.Ф. Исследование и разработка технологии переработки отходов производства диоксида титана - гидролизной серной кислоты и сульфатов железа: диссертация на соискание кандидата технических наук / Кожевников Александр Федорович. — Челябинск. — 1983. — 178 с.

133. Технологическая оценка минерального сырья. Методы исследования/под ред. П.Е. Остапенко // М.: Недра. — 1990. — 264 с.

134. Кожина, Л.Ф. Железо и его соединения: свойства и методы определения / Л.Ф. Кожина, И.В. Косырева // Саратов. — 2017. — Вып. 60.

135. Self-cleaning ability of gypsum-cement-pozzolan binders based on thermally processed red gypsum waste of titanium oxide manufacture / Sotiriadis K., Chernykh T.N., Kiykp P.I. // Journal of Building Engineering. — 2024. — Вып. 87.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. АКТ ВЫПУСКА (ООО «СМЕСИ И БЕТОН»)



Общество с ограниченной ответственностью
«Смеси и бетон»

*Производство сухих строительных смесей, ЖБИ, товарного
 бетона и растворов*

454091, г. Челябинск, ул. Кирова, д. 159, офис 901, ИНН 7453345158 КПП 745301001 ОГРН
 1227400005700



Исполнительный директор
 ООО «СИБ»

Ворошилов И.А.

М02 2024г.

АКТ

выпуска опытной партии самоочищающейся
 штукатурной смеси ЧелСИ-ДЕКОР DM-17
 с использованием вяжущего на основе красного гипса

г.Челябинск

«15» мая 2024г.

Комиссия в составе: **представители от ООО «СИБ»**

директор по производству В.П.Плесовских

представители от (НИУ) ЮУрГУ

д-р техн. наук, доцент, Т.Н.Черных

инженер П.И.Кийко

участвовала в выпуске опытной партии самоочищающейся декоративной
 штукатурной смеси, разработанной Кийко П.И. в количестве 1 т., на
 действующей линии по производству сухих смесей.

Выпущенная продукция соответствует требованиям ГОСТ 33083-2014 и
 обладает способностью к самоочищению. Предлагаемый состав представляет
 значительный технико-экономический эффект для предприятия. Разработанный
 состав принят к внедрению, продукция будет производиться при наличии
 соответствующих заказов со стороны потребителя.

Представители от ООО «СИБ»

директор по производству

В.П.Плесовских

Представители от (НИУ) ЮУрГУ

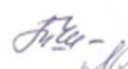
д-р техн. наук, доцент

Т.Н.Черных

инженер

П.И.Кийко

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. АКТ ВЫПУСКА (ООО «БЕТОТЕК»)

	Россия, 454081, г. Челябинск ул. Героев Танкограда, д. 51 "П", телефон: +7 (351) 219-00-53 www.betotek.ru
УТВЕРЖДАЮ Директор ООО «БЕТОТЕК»  А.В. Башков « 3 » 09 2024г.	
АКТ выпуска опытной партии смеси сухой штукатурной с функцией самоочищения на смешанном гипсо-цементно-пущолоановом вяжущем для наружных работ г. Челябинск « 3 » 09 2024г.	
Комиссия в составе: представители от ООО «БЕТОТЕК» главный технолог В.И.Вакилов представители от (НИУ) ЮУрГУ д-р техн. наук, доцент, Т.Н.Черных инженер П.И.Кийко	
участвовала в выпуске опытной партии смеси сухой штукатурной с функцией самоочищения на смешанном гипсо-цементно-пущолоановом вяжущем для наружных работ с использованием вяжущего на основе красного гипса на действующей производственной линии в количестве 0,5 т. Растворная штукатурная смесь на ее основе использована для отделки железобетонных стеновых панелей.	
Выпущенная продукция соответствует марке Смесь сухая штукатурная с функцией самоочищения на смешанном гипсо-цементно-пущолоановом вяжущем для наружных работ, Однослойный штукатурный раствор КП III, F50 ТУ 58 000-003-94811710-2024. Предлагаемый состав представляет значительный технико-экономический эффект для предприятия. Разработанный состав принят к внедрению, продукция будет производиться при наличии соответствующих заказов со стороны потребителя.	
Представители от ООО «БЕТОТЕК» Главный технолог Представители от (НИУ) ЮУрГУ д-р техн. наук, доцент инженер	 В.И.Вакилов  Т.Н.Черных  П.И.Кийко
	
Юридический адрес: Россия, 454112, г. Челябинск, пр. Победы, д. 288, офис 103 «А» р/с 40702810172190018568 в ОАО «Челябинское ОСБ № 8597 Калининское ОСБ № 8544»; к/с 30101810700000000602; ИНН: 7448082827; КПП: 744801001; БИК 047501602; ОГРН 1067448055454.	

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ТИТУЛЬНЫЙ ЛИСТ ТУ (ООО «БЕТОТЕК»)

ООО "БЕТОТЕК"

ОКПД-2 23.61.12. Код ОКС 91.100.30

УТВЕРЖДАЮ
Директор
ООО "БЕТОТЕК"
« » 2024 г. Башков А.В.



**СМЕСИ СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ
САМООЧИЩАЮЩИЕСЯ ШТУКАТУРНЫЕ
НА ГИПСО-ЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОМ ВЯЖУЩЕМ
НА ОСНОВЕ КРАСНОГО ГИПСА**

Технические условия
ТУ 58 000-003-94811710 -2024

Дата введения
« » 2024 г.

РАЗРАБОТАНЫ
Инженер
 Кийко П.И.
Профессор кафедры строительных мате-
риалов и изделий
 Черных Т.Н.

Челябинск
2024 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4. СПРАВКА О ВНЕДРЕНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ

УТВЕРЖДАЮ

Ректор федерального государственного
автономного образовательного учрежде-
ния высшего образования «Южно-
Уральский государственный универси-
тет (национальный исследовательский
университет)»



А.Р. Вагнер

« » 2024 г.

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы

Кийко Полины Игоревны

Материалы кандидатской диссертации П.И. Кийко «Фасадные самоочищающиеся материалы на основе гипсо-цементно-пуццоланового вяжущего с применением красного гипса» используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистрантов по направлениям «Строительство», а также аспирантов по направлению «Техника и технология строительства», по дисциплинам «Строительные материалы», «Состояние и перспективы развития производства строительных материалов», «Современные материалы и системы в строительстве» в ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ)

Зав.кафедры СМий
к.т.н., доцент

А.О. Орлов