DOI 10.48076/2413-9890.2023-103-05
УДК 691.5

Пушкарьова К. К.

Терещенко Л. В.

**Пушкарьова К. К.**, доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри будівельних матеріалів КНУБА,
Київський національний університет будівництва і архітектури,
Повітрофлотський пр., 31, м. Київ, Україна, 03680
✉ pushkarova.kk@knuba.edu.ua ✆ +38 (067) 174 68 06
ORCID ID: 0000-0001-7640-8625
**Терещенко Л. В.**, аспірант,
асистент кафедри будівельних матеріалів КНУБА,
Київський національний університет будівництва і архітектури,
Повітрофлотський пр., 31, м. Київ, Україна, 03680
✉ tereshchenko.lv@knuba.edu.ua ✆ +38 (066) 541 40 85
ORCID ID: 0000-0001-9860-2226

**Kateryna Pushkarova**, Doctor of Technical Sciences,
Professor, Head of the Department of building materials KNUCA,
Kyiv National University of Construction and Architecture,
Povitroflotsky ave., 31, Kyiv, Ukraine, 03680
✉ pushkarova.kk@knuba.edu.ua ✆ +38 (067) 174 68 06
ORCID ID: 0000-0001-7640-8625
**Larysa Tereshchenko**, PhD student,
assistant of the Department of building materials KNUCA,
Kyiv National University of Construction and Architecture,
Povitroflotsky ave., 31, Kyiv, Ukraine, 03680
✉ tereshchenko.lv@knuba.edu.ua ✆ +38 (066) 541 40 85
ORCID ID: 0000-0001-9860-2226

# ОЦІНКА ВПЛИВУ НАНОКАРБОНАТНИХ ДОБАВОК НА ЗДАТНІСТЬ ЦЕМЕНТНИХ СИСТЕМ ДО САМООЧИЩЕННЯ

## ASSESSMENT OF THE EFFECT OF NANOCARBONATE ADDITIVES ON SELF-CLEANING CAPACITY OF CEMENT SYSTEMS

**Анотація.** Проаналізовано процеси самоочищення цементних систем, в тому числі й процеси фотокаталізу, що виникають при потраплянні світла на поверхні матеріалів, що містять фотокаталізатори. В більшості проведених досліджень для створення фотокаталітичного ефекту як фотокаталізатор найчастіше використовують діоксид титану ($TiO_2$) як поширений напівпровідниковий матеріал, що має три кристалічні структури – анатаз, рутил і брукіт. Тип анатазу ширше використовується, оскільки є більш фотокаталітично активним ніж інші модифікації $TiO_2$. В якості фотокаталізаторів можливе застосування й інших напівпровідникових матеріалів, таких як SiC, $WO_3$, $Fe_2O_3$, GaP, GaAs, CdSe, CdS, але їх фотокаталітична активність менша. Також окрім окремих сполук застосовують системи InP-CdS чи ZnTe-CdS, які проводять легування $TiO_2$ атомами вуглецю, сірки, азоту. Розглянуто результати досліджень, що спрямовані на пошуки інших шляхів підвищення здатності цементних систем до самоочищення, наприклад, за рахунок підвищення щільності цементного каменю. Проведено дослідження ефективності включення нанокарбонатної добавки для ущільнення структури цементних систем з метою отримання цементних систем, здатних до самоочищення. Підтверджено, що використання нанокарбонатних матеріалів дозволяє отримати будівельні матеріали, здатні до самоочищення, завдяки формуванню електрогетерогенних контактів, що сприяє отриманню цементних систем з покращеними експлуатаційними властивостями, зокрема, здатністю до самоочищення.
**Ключові слова:** цементні системи, самоочищення, фотокаталіз, щільність цементного каменю, нанокарбонатні добавки, електрогетерогенні контакти.
**Abstract.** Self-cleaning processes of cement systems, including photocatalysis processes that occur when light hits the surface of materials containing photocatalysts, are analyzed. In most of the conducted studies, titanium dioxide ($TiO_2$) is used as a photocatalyst as a common semiconductor material with three crystal structures - anatase, rutile and brookite — as a photocatalyst. The anatase type is more widely used because it is more photocatalytically active than other $TiO_2$ modifications. Other semiconductor materials can be used as photocatalysts, such as SiC, $WO_3$, $Fe_2O_3$, GaP, GaAs, CdSe, CdS, but their photocatalytic activity is lower. Also, in addition to individual compounds, InP-CdS or ZnTe-CdS systems are used, which dope $TiO_2$ with carbon, sulfur, and nitrogen atoms. The results of research aimed at finding other ways to increase the ability of cement systems to self-cleaning, for example, by increasing the density of cement stone, are considered. A study of the effectiveness of the inclusion of a nanocarbonate additive for compacting the structure of cement systems was conducted in order to obtain cement systems capable of self-cleaning. It has been confirmed that the use of nanocarbonate materials makes it possible to obtain building materials capable of self-cleaning due to the formation of electro-heterogeneous contacts, which contributes to obtaining cement systems with improved operational properties, in particular, the ability to self-clean.
**Keywords:** cement systems, self-cleaning, photocatalysis, density of cement stone, nanocarbonate additives, electro-heterogeneous contacts.

### Постановка проблеми

Сучасний розвиток промисловості все більше віддаляє нас від світу, де під дією світла відтворюється природа, до світу штучних матеріалів, які повинні бути інертними до дії світла для забезпечення стабільності властивостей в часі. Але, коли ми говоримо не тільки про конструкційні чи захисні функції цементних систем (бетонів чи розчинів), а і про естетичні якості, то виникає проблема збереження зовнішнього вигляду поверхонь конструкцій в умовах забрудненого середовища.

Зміна кольору будівельних матеріалів на основі білого чи кольорового цементу переважно відбувається через накопичення на поверхні цих матеріалів пилу, бруду та органічних речовин, що мають забарвлення.

### Аналіз останніх досліджень та публікацій

Саме фотохімічні реакції в будівельних матеріалах можуть забезпечити отримання цементних систем (розчинів чи бетонів), здатних до самоочищення [1]. Як підтвердив практичний досвід, при використанні таких цементних систем в якості оздоблювальних матеріалів, значно зменшуються затрати при експлуатації будинків та споруд, що пов'язані з очищенням фасадів.

Показовим прикладом використання нанотехнологій у будівельній практиці є церква Dives in Misericordia (Рисунок 1), зведена у Римі у 2003 році за проектом відомого американського архітектора Річарда Мейєра та реалізована за участю італійської компанії Centro Technico di Gruppo. Білосніжна

Рис. 1. Церква Dives in Misericordia, Рим, 2003 рік

будівля зі збірного залізобетону та скла вирішена у стилі постмодернізму та складається з трьох вигнутих конструкцій, що нагадують мушлі або пелюстки квітки. Згідно із задумом автора проекту, білі стіни церкви повинні були якнайдовше зберігати чистоту, що потребувало застосування особливих технологій.

Для вирішення даних завдань спеціалісти компанії вибрали цемент, виготовлений за новою технологією: до його складу входять наночастинки діоксида титана ($TiO_2$). Завдяки фотокаталізу поверхня з такого цементу може самоочищуватися. Відбувається це наступним чином. Коли сонячні промені потрапляють на стіни будівлі, діоксид титану, що входить до їхнього складу, діє як каталізатор і прискорює хімічну реакцію. Забруднення різного походження – бактерії, спори бактерій, пліснява, якими покриті стіни будь-якої будівлі в присутності каталізатора розкладаються на воду, кисень і солі [2].

Також вченими доведено ефективність використання у будівельних облицювальних матеріалах діоксиду кремнію, наночастки якого вступають в реакцію з молекулами основного матеріалу, внаслідок чого пил та бруд не накопичуються на поверхні, а відштовхуються від неї й змиваються водою, тобто поверхня самоочищується [3].

Дослідження, що були проведені в приміщеннях, говорять про те, що, і непряме сонячне світло активує процес фотокаталізу [4]. Але питання безпечності застосування фотокаталітичних матеріалів всередині приміщення не має однозначної відповіді через ризик можливого впливу на здоров'я людей побічних продуктів, що утворюються в результаті неповного фотоокислення [5].

Гетерогенний фотокаталіз, заснований на опроміненні напівпровідникового фотокаталізатора в контакті з рідким або газоподібним середовищем. структура напівпровідників характеризується заповненою зоною провідності та порожньою валентною зоною, що розділені забороненою зоною енергії. Поглинання фотону з енергією, що дорівнює або перевищує енергію забороненої зони, переміщує електрон із валентної зони в зону провідності, залишаючи дірку в валентній зоні. Дірка у валентній зоні може окислювати молекули-донори електронів, адсорбовані на поверхні, тоді як електрон у зоні провідності може відновлювати молекули-акцептори. (Рисунок 2) [6].

Італійський вчений Луіджі Кассар проводив дослідження ефективності цього методу для цементних систем шляхом додавання відповідної кількості $TiO_2$ до систем на основі білого цементу, щоб надати цементному каменю фотокаталітичних властивостей. Для дослідження можливості самоочищення, отримані зразки просочували розчином фенантрохінону і в результаті отримували однорідні жовті поверхні. Після впливу УФ-опромінення на поверхні зразків стало можливим швидке очищення поверхні. В рамках європейського проекту PICADA було проведено дослідження двох цементних систем – штукатурки на основі цементу, вапна та піску та мінеральної фарби на основі цементу та наповнювачів. До складу обох систем було введено нанорозмірні частинки $TiO_2$.

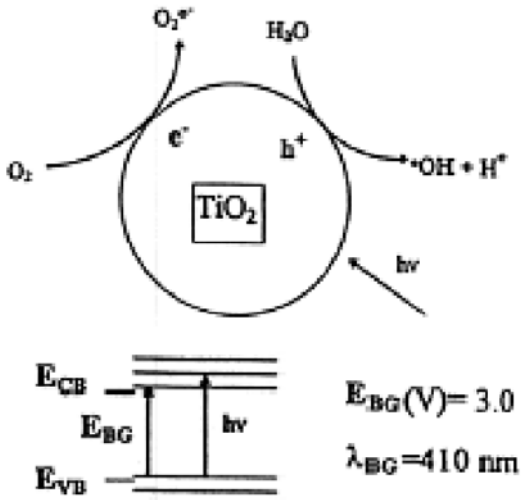


Рис. 2. Процес фотоактивації $TiO_2$

Ефект самоочищення визначали шляхом спостереження за швидкістю фотокаталітичного розкладання органічного барвника родаміну В за допомогою калориметричних вимірювань. В результаті виявилось, що під дією штучного світла протягом доби зразки відновили своє забарвлення на 65% [7,8].

В більшості проведених досліджень для створення фотокаталітичного ефекту в якості фотокаталізатора найчастіше використовують саме діоксид титану ($TiO_2$) який має три поліморфні модифікації, а відповідно може існувати у вигляді анатазу, рутила і брукіту. Тип анатазу ширше використовується, оскільки є більш фотокаталітично активним ніж інші модифікації $TiO_2$. В якості переваг $TiO_2$ можна розглядати хімічну стабільність, високу активність порівняно з іншими металооксидними фотокаталізаторами, сумісність з мінеральними в'яжучими речовинами, ефективність при слабкому зовнішньому опромінюванні [9].

В якості фотокаталізаторів можливе застосування й інших напівпровідникових матеріалів, таких як SiC, $WO_3$, $Fe_2O_3$, GaP, GaAs, CdSe, CdS, але, незважаючи на їх меншу заборонену зону, їх фотокаталітична активність менша.

У випадку, коли $TiO_2$ використовують разом з інертними підкладками, наприклад цеолітом, діоксидом кремнію, активованим вуглецем, за рахунок збільшеної активної поверхні та рівномірного розподілу $TiO_2$, швидкість самоочищення збільшується. Групою вчених проведено дослідження, які показали, що оксихлорид вісмуту (BiOCl) має кращі фотокаталітичні властивості, ніж $TiO_2$. Це підтвердили й інші науковці, які встановили, що BiOCl демонструє швидку фотоактивну реакцію на видиме світло. Для підтвердження можливості застосування BiOCl у складі будівельних матеріалів, були проведені дослідження на композитних гранулах BiOCl (Рисунок 3) [10].

## Постановка завдання

Однією з проблем при використанні фотокаталітичних систем, здатних до самоочищення, є збереження їх властивостей впродовж тривалого часу експлуатації. [11]. Для збереження фотокаталітичних властивостей та зниження вилуговування цементних систем, в їх складі має бути обмежено вміст органічних домішок. Окрім того, у відкритих порах бетону може накопичуватись бруд, що заважатиме проходженню процесів фотокаталізу. В той же час, на сьогодні є дослідження, відповідно до яких діоксид титану визнано шкідливою добавкою яка накопичується в людському організмі при її вдихання та не виводиться з нього.

Підвищення щільності цементного каменю є ще одним шляхом до отримання цементних систем, здатних до самоочищення. Аналіз існуючих досліджень показав ефективність застосування тонкодисперних мінеральних добавок, при цьому найбільша ефективність спостерігається при використанні високодисперсних карбонатних добавок [12].

## Мета роботи

Дослідження ефективності включення нанокарбонатної добавки до забарвлених цементних систем, та визначення її впливу на міцність, ступінь ущільнення та оцінка здатності до самоочищення таких систем.

## Основний матеріал і результати

З метою дослідження ефективності включення нанокарбонатної добавки, що буде сприяти модифікуванню структури цементних систем, було проведено дослідження щодо впливу такої добавки на міцність та ступінь ущільнення отриманої цементної матриці.

Дослідження проведено на цементних системах на основі білого портландцементу Cimsa (Туреччина) з вмістом трикальцієвого алюмінату (C3A) 11,5 %, пігментованих синтетичним неорганічним пігментом українського виробництва та пластифікованих полікарбоксилатним пластифікатором Melflux 1641 F німецького виробництва BASF.

Нанокарбонатна добавка, яку використовували для покращення експлуатаційних характеристик даних цементних систем представлена дисперсією «Enrich C 50» виробництва Норвежської фірми «Nordcalk». Основні характеристики нанокарбонатної добавки наведено в Таблиці 1.

Для визначення ефективності дії нанокарбонатної добавки, її вводили в цементну систему у вигляді дисперсії з різним дозуванням.

Результати досліджень, які наведено на Рисунку 4 засвідчують, що модифікування зазначених цементних систем нанокарбонатною добавкою покращує їх міцнісні характеристики, що супроводжується ущільненням структури цементного каменю.

За результатами досліджень ми можемо зробити висновок, що на 7 добу тверднення найбільш ефективним є введення 3,5% нанокарбонатної добавки, а у віці 3 та 28 діб найкращі результати отримуємо при її дозуванні в кількості 4,5 %.

Таблиця 1.

Характеристика нанокарбонатної добавки у вигляді дисперсії «Enrich C 50»

| Технічні характеристики | «Enrich C 50» |
|---|---|
| Зовнішній вигляд | Біла дисперсія |
| Вміст сухої речовини, % | 50 |
| Середня густина, г/см3 | 1,45 |
| Ph дисперсії | 7–9 |
| Розмір частинок дисперсії<br>d50%, nm<br>d90%, nm | <br>130<br>300 |

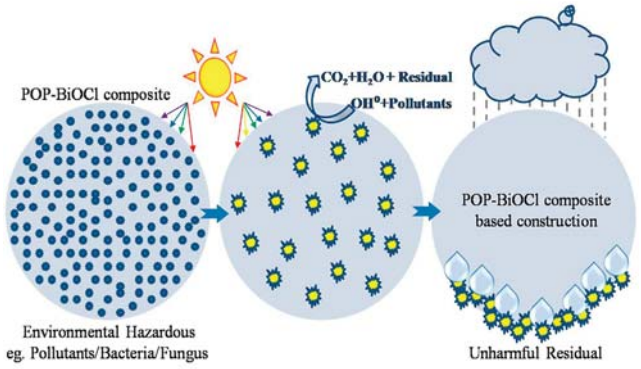


Рисунок 3. Процес самоочищення за допомогою композитних гранул BiOCl

При дослідженні впливу розміру частинок карбонатних добавок на процеси гідратації було встановлено, що дрібніші розміри частинок мають більшу поверхневу енергію, що забезпечує додаткові зони зародження для утворення та розвитку гідросилікатів кальцію, тобто проявляється ефект нуклеації [13, 14]. Використання нанокарбонатної добавки з питомою поверхнею, більшою від цементу, призводить до зростання поверхні всієї системи з відповідним збільшенням об'єму фізично зв'язаної води в суміші, що сприяє покращенню її реологічних властивостей та ущільненню затверділої цементної системи. Завдяки цьому зменшується об'єм пустот між зернами клінкеру. При твердненні такої системи, карбонат кальцію активізує реакції гідратації з утворенням гідрокарбоалюмінатів кальцію і етрингіту, що утворюється внаслідок протікання топохімічних реакцій та прискорення пуцоланової реакції в неклінкерній частині, внаслідок чого отримуємо цементні системи з покращеними експлуатаційними властивостями [15].

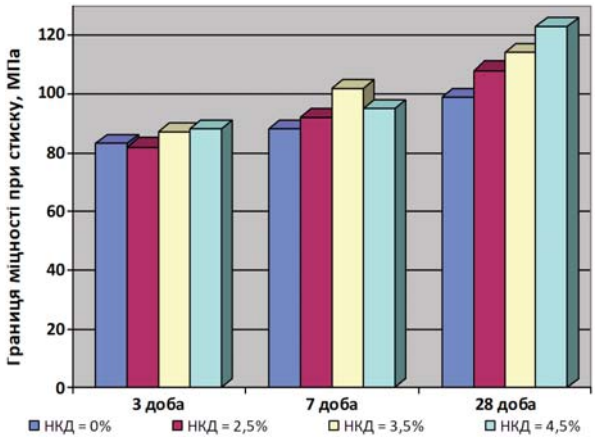


Рис. 4. Вплив нанокарбонатної добавки (НКД) на міцність цементних систем

В продуктах гідратації цементних систем з нанокарбонатною добавкою утворюються електрогетерогенні контакти між позитивно і негативно зарядженими поверхнями дисперсних частинок, що сприяє підвищенню щільності таких цементних систем. При підвищенні щільності зменшується й кількість поверхневих пор, в яких накопичується бруд в процесі експлуатації. Разом з цим, карбонатні добавки утворюють активні центри у вигляді зосереджених електричних зарядів на поверхні – основні і кислотні центри Льюїса і Брестенда, на яких при взаємодії поверхні з водним середовищем або з повітряним з природною вологістю, іони водню зв'язуються з поверхнею слабо і легко можуть бути відірвані від неї разом з часточками бруду та пилу, що осіли на поверхні [16].

Попередні дослідження показують ефективність введення нанокарбонатних добавок до цементних систем в яких спостерігається підвищення міцності, ступеню ущільнення та здатності системи до самоочищення. Але для можливості детального дослідження впливу нанокарбонатної добавки на здатність системи до самоочищення необхідна методика, яка б дозволила оцінити такий вплив при дії різних атмосферних чинників, враховуючи численні викиди промисловості.

## Висновки та перспективи подальших розроблень

Таким чином, використання в цементних системах нанокарбонатних матеріалів дозволяє отримати будівельні матеріали, здатні до самоочищення, завдяки формуванню щільної структури та активних центрів, що сприяє отриманню цементних систем з покращеними експлуатаційними властивостями, зокрема, здатністю до самоочищення.

Подальші дослідження можуть бути спрямовані на дослідження здатності таких цементних систем до самоочищення та на оптимізацію їх складу для досягнення кращих експлуатаційних характеристик.

Для цього потрібна розробка методики, яка б включала дослідження стану цементних систем та її здатності до самоочищення при тривалій дії різних факторів, що призводять до її забруднення: різних атмосферних чинників, викидів промислових підприємств, що містяться в атмосфері, дії морської води, частинки якої міститься у повітрі та інших видів забруднюючих речовин.

**Література:**

1. L. Cassar, A. Beeldens, N. Pimpinelli, G. L. Guerrini. Photocatalysis of cementitious materials. International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials 8–9 October 2007, Florence, Italy.
2. Маланок В.Я. Особливості використання нанотехнологій у дизайні середовища. The world of science and innovation. Abstracts of I International Scientific and Practical Conference London, United Kingdom, 2020, p. 335–342.
3. Сігова В.І., Крот Г.В. Нанотехнолгії у будівництві та архітектурі. Науковий часопис НПУ імені М.П. Драгоманова. Педагогічні науки: реалії та перспективи. Випуск 31, 2012, с. 245–249.
4. Leone MF (2011) Nanotechnology for Architecture. Innovation and Eco-Efficiency of Nanostructured Cement-Based Materials. J Architec Eng Technol 1:101. doi:10.4172/2168-9717.1000102;
5. Auvinen J, Wirtanen L. The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality. Atmospheric Environment 2008, 42(18), p. 4101–12.
6. Luigi Cassar Cementitious materials and photocatalysis. Prague; 2008, p. 1–7.
7. Cassar L. Photocatalysis of cementitious materials: clean buildings and clear air. MRS Bulletin 2004; 29(5), p. 328–31.
8. Vallee F, Ruot B, Bonafous L, Guillot L, Pimpinelli N, Cassar L, et-al. Cementitious materials for self-cleaning and depolluting facade surfaces. In: Kashino N, Ohama Y, eds. RILEM Int. Symp. On environment-conscious materials andsystems for sustainable developments. Japan; 2004, p. 245–354.
9. Jun Chen, Chi-sun Poon. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications / Building and Environment 44 (2009), p. 1899–1906.
10. V.P. Singh, Deepika Mishra, E.N. Kabachkov, Yu.M. Shul'ga, Rahul Vaish. The characteristics of BiOCl/Plaster of Paris composites and their photocatalytic performance under visible light illumination for self-cleaning. Materials Science for Energy Technologies. 2020, p. 299-307.
11. Motohashi K, Inukai T. Self-cleaning performance evaluation of commercial photocatalyst coating materials through 5 years outdoor exposure. In: Baglioni P, Cassar L, eds. RILEM Int. Symp. On photocatalysis, environment and construction materials. Italy; 2007, p. 307–313.
12. Штарк Й., Бернд В. Цемент та вапно / Пер. з нім. А. Тулаганова під ред. П. Кривенко. – К.: Оранта, 2008, 480 с.
13. J. Camiletti, A.M. Soliman, M.L. Nehdi. Effects of nano- and micro-limestone addition on early-age properties of ultra-high-performance concrete. Mater. Struct. 2013, 46, p. 316–326.
14. Пушкарьова К.К., Гадайчук Д.Р., Кушнєрова Л.О., Мазур В.О., Іонов Д.С. Кристалохімічні аспекти процесу гідратації мінералу C3S в присутності нанокарбонатних добавок// Зб. Наук.праць «Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка», № 60 (ISSN 2413-7693), 2019, Київ, с. 34–44.
15. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження в будівництво / [Р.Ф. Рунова, В.І. Гоц, М.А. Саницький та ін.] – К.: "ЕксОб", 2008, 360 с.;
16. Плугін А.А. Гідроізоляційні цементні композити проникної дії / А.А. Плугін, Т.О. Костюк, О.Ю. Прощин, Д.О. Бондаренко, О.А. Плугін, О.С. Борзяк, В.А. Артюнов – Харків: Колегіум, 2018, 268 с.