

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА»**

**На правах рукописи**



**БАЛИЦКИЙ ДМИТРИЙ АНДРЕЕВИЧ**

**БИОМИНЕРАЛИЗУЮЩИЙ СОСТАВ КАК МОДИФИЦИРУЮЩИЙ  
КОМПОНЕНТ РЕМОНТНЫХ СМЕСЕЙ**

**Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия**

**Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Строкова Валерия Валерьевна**

**Белгород 2024**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА</b> .....	12
1.1 Особенности проектирования ремонтных составов с учетом сродства структур .....	12
1.2 Общие сведения о биотехнологическом подходе повышения эксплуатационных характеристик строительных материалов.....	19
1.3 Влияние компонентов биоминерализующего состава на свойства бетонной смеси.....	33
1.4 Выводы.....	40
<b>2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ</b> .....	42
2.1 Объекты исследований.....	42
2.1.1 Бактерии, используемые для карбонатной биоминерализации в бетоне.....	42
2.1.2 Прекурсоры микробной карбонатной биоминерализации .....	43
2.1.3 Сырьевые компоненты для получения цементобетона.....	47
2.2 Методы исследований .....	48
2.2.1 Методы оценки жизнедеятельности бактерий.....	48
2.2.2 Методы исследования свойств минеральных сырьевых компонентов.....	49
2.2.3 Методы исследования физико-механических свойств цементного раствора, цементного камня и мелкозернистого бетона .....	50
2.3 Выводы.....	53
<b>3 ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ БИМИНЕРАЛИЗУЮЩЕГО СОСТАВА НА ЦЕМЕНТНУЮ СИСТЕМУ</b> .....	55
3.1 Дизайн исследования для проведения сегментированного эксперимента .....	55

3.2 Исследование продуцирующей способности микроорганизмов рода <i>Vacillus</i> в системе «бактериальная культура – питательный раствор» .....	58
3.3 Влияние прекурсоров на свойства цементного теста .....	63
3.4 Свойства цементного камня в системе «вяжущее – биоминерализующий раствор».....	71
3.5 Прогнозирование прочности цементной матрицы, модифицированной биоминерализующим составом.....	78
3.6 Выводы.....	83
<b>4 ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ «ВЯЖУЩЕЕ – БИОМИНЕРАЛИЗУЮЩИЙ СОСТАВ – РЕЦИКЛИРОВАННЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ».....</b>	<b>87</b>
4.1 Дизайн исследования для проведения сегментированного эксперимента .....	87
4.2 Влияние биоминерализующего состава на физико-механические характеристики цементного камня в модельной системе «вяжущее – биоминерализующий состав – рециклированный заполнитель» .....	90
4.3 Оптимизация гранулометрического состава рециклированного заполнителя для ремонтных смесей.....	104
4.4 Сравнительная оценка кинетики набора и расчёт прогнозируемой прочности цементного камня .....	109
4.5 Изменение фазового состава и микроструктуры цементного камня в зависимости от фракционного состава заполнителя при введении биоминерализующего состава.....	113
4.6 Феноменологическая модель структурообразования в системе «вяжущее – биоминерализующий состав – рециклированный заполнитель» .....	120
4.7 Выводы.....	122

<b>5 ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ БИОМИНЕРАЛИЗУЮЩЕГО СОСТАВА КАК КОМПОНЕНТА РЕМОНТНЫХ СМЕСЕЙ.....</b>	<b>125</b>
5.1 Технология получения ремонтных смесей с биоминерализующим компонентом.....	125
5.2 Технико-экономическое обоснование эффективности ремонтных смесей с биоминерализующим составом .....	134
5.3 Финансовая поддержка и апробация диссертационного исследования .....	142
5.4 Выводы.....	143
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>146</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>149</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ.....</b>	<b>167</b>
Приложение А. Титульный лист стандарта организации СТО 02066339-057-2023 «Биоминерализующий состав для модификации ремонтной смеси» .....	168
Приложение Б. Титульный лист стандарта организации СТО 02066339-073-2024 «Ремонтные смеси с биоминерализующим компонентом».....	169
Приложение В. Акт апробации результатов научно-исследовательской работы по применению ремонтных смесей с биоминерализующим компонентом.....	170
Приложение Г. Справка о внедрении результатов научно- исследовательской работы в учебный процесс .....	171

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Ремонтные составы на современном строительном рынке представлены широким ассортиментом продукции и предназначены как для устранения дефектов, снижающих архитектурную выразительность зданий, так и для восстановления начальных свойств бетона. Создание новых высокоэффективных составов для ремонта с заданными техническими свойствами и повышение эффективности существующих, базируется на принципах обеспечения прочности структур ремонтного состава и базового материала. При этом длительная эксплуатация бетона приводит к изменению его исходного минерального состава в сторону повышения доли карбонатов, как результат взаимодействия продуктов гидратации цемента с  $\text{CO}_2$  воздуха.

С другой стороны, использование бактериальных культур, способных вызывать индукцию карбоната кальция, является одной из перспективных природоподобных технологий, позволяющих проводить самозалечивание цементобетонной матрицы за счет биокарбонатизации.

С учетом необходимости расширения ассортимента ремонтных составов, возможности участия бактерий в процессах карбонатизации, а также потенциала процессов биокарбонизации в среде цементного камня, задача разработки ремонтной смеси (РС) с использованием биоминерализующего состава как модифицирующего компонента, позволяющего пролонгировать процесс восстановления за счет эффекта самозалечивания дефектов бетонных поверхностей, является весьма актуальной.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках: гранта РФФИ № 18-29-12011 и государственного задания Минобрнауки РФ № FZWN-2023-0006 с использованием оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

**Степень разработанности темы.** Исследования, проводимые на протяжении последних десятилетий, как российскими, так и зарубежными авторами, убедительно показывают, что применение микробной карбонатной биоминерализации (МКБ) в ремонтных работах зданий, сооружений и памятников

архитектуры приводит к восстановлению материалов за счет упрочнения его структуры, герметизации капиллярно-порового пространства в результате биогенного осаждения кристаллов карбоната кальция. Проводятся исследования по подбору эффективных компонентов биоминерализующего раствора, их рациональных концентраций; разработке способов введения бактериальных культур и прекурсоров с минимизацией их продуцирующих возможностей; изучаются процессы самозалечивания в различных условиях эксплуатации. Однако остаются недостаточно изученными вопросы влияния компонентов биоминерализующих составов на: физико-химические процессы, протекающие как в среде цементного теста, так и твердеющего цементного камня; физико-механические характеристики ремонтных составов.

**Цель работы.** Разработка научно обоснованного технологического решения, обеспечивающего применение биоминерализующего состава как модифицирующего компонента для получения ремонтных смесей.

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

- разработка биоминерализующего состава (БС) и исследование характера влияния его компонентов на свойства цементного раствора и камня;
- исследование влияния БС и его компонентов на физико-механические характеристики цементного раствора и камня в модельных системах «вяжущее – биоминерализующий состав»;
- разработка рецептуры ремонтных смесей с использованием в качестве модифицирующего компонента биоминерализующего состава, а также рециклированного заполнителя (РцЗ);
- обоснование способа использования ремонтных смесей и изучение их свойств;
- подготовка нормативной документации для реализации теоретических и экспериментальных исследований. Апробация работы.

**Научная новизна работы.** Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение ремонтных смесей на цементной основе с эффектом микробной карбонатной биоминерализации за счет

использования в качестве модифицирующего компонента биоминерализующего состава (БС), вводимого с водой затворения. Установлены рациональные концентрации биоминерализующего состава в системе «вяжущее – биоминерализующий состав – рециклированный наполнитель», не оказывающие негативного влияния на процессы гидратации цемента и продуцирующую способность бактерий. Показано, что реакции преципитации карбоната кальция, приводящие к улучшению характеристик, как самой ремонтной смеси, так и контактной зоны, обеспечивают сходство структур с насыщенной вторичным кальцитом ремонтной поверхностью и эффект самовосстановления.

Установлены закономерности влияния модифицирующей добавки биоминерализующего состава на свойства и процессы структурообразования ремонтных смесей. Введение БС в диапазоне от 2 до 10 % приводит к: снижению нормальной плотности цементного теста на 3–9 %; замедлению начала схватывания на 16–34 %; снижению среднего значения начальной скорости твердения (при введении 8 % БС) на 9 % и коэффициента торможения гидратации на 2 %; повышению прочности на сжатие цементного камня при оптимальной концентрации БС на 8 %. Рециклированный наполнитель, как дополнительный источник карбоната кальция, в зависимости от его содержания, обеспечивает повышение прочности на сжатие на 6–27 %. С уменьшением крупности РцЗ прослеживается тенденция увеличения содержания кальцита в биоминерализованной цементной матрице от 13 до 24 %. Смывы из разломов по закрытым трещинам показали увеличение количественного содержания штаммов *Bacillus pumilus* на 35 % по сравнению с образцами с БС без РцЗ. Рациональные составы модифицированной РС, характеризуются увеличением прочности на сжатие на 4–12 %, адгезии к ремонтируемой поверхности на 36–69 % по сравнению с составом без БС.

Предложена феноменологическая модель структурообразования ремонтной смеси в системе «вяжущее – биоминерализующий состав – рециклированный наполнитель», при применении технологии МКБ. Поверхность карбонизованного рециклированного наполнителя ремонтного состава, а также вторичные карбонаты

ремонтируемой поверхности (РП), выступают подложкой для роста биокарбонатов, являясь дополнительным источником ионов кальция. Тем самым, контактная зона между РС и РП, помимо продуктов гидратации, включает биогенные кристаллические новообразования, колюматирующие контракционные и капиллярные поры в процессе продуцирующей деятельности бактерий, пролонгируя процессы структурообразования в эксплуатационный период.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Дополнены теоретические представления о процессах микробной карбонатной биоминерализации при использовании биоминерализующего состава в качестве модифицирующего компонента ремонтных смесей. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что введение биоминерализующего раствора в ремонтный состав на цементной основе приводит к продуцированию кристаллов карбоната кальция бактериальной культурой *Bacillus pumilus* с последующим упрочнением контактной зоны между РС и реликтовой бетонной поверхностью.

Разработаны ремонтные смеси, содержащие (по массе вяжущего): 8 % БС (D-глюкоза – 10 г/л, пептон – 30 г/л,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  – 20 г/л,  $\text{CaCl}_2$  – 20 г/л, бактериальный инокулят  $5 \times 10^6$  кл/мл), 5 %, 10 %, 20 % РцЗ, вода затворения – 24 %. Для инъектирования трещин использован заполнитель фракций 0,16–0,315, 0,315–0,63 в соотношении 47/53; для заполнения полостей – 0,16–0,315, 0,315–0,63, 0,63–1,25, 1,25–2,5 в соотношении 19/21/26/34 соответственно. Разработанные составы обеспечивают получение ремонтных растворов с прочностью на сжатие 52–60 МПа; прочностью сцепления с основанием 1,4–2,2 МПа; сохранением продуцирующей способности штаммов *Bacillus pumilus*.

Предложена технология получения ремонтных смесей, включающая приготовление биоминерализующего состава, вводимого с водой затворения не ранее 36 часов и не позднее 72 часов с момента его приготовления, непосредственно перед затворением ремонтных составов.

**Методология и методы исследования.** Методологическая основа работы базируется на системном подходе, основанном на комплексном анализе теоретических и экспериментальных результатов, включающих лабораторные и

натурные исследования системы «вяжущее – биоминерализующий состав – рециклированный наполнитель». Для определения рационального состава биоминерализующей среды и дозировок прекурсоров проанализирована жизнеспособность бактерий с помощью оптической микроскопии и камеры Горяева. Оценка продуцирующей способности бактерий производилась по изменению уровня рН в среде и уреазному тесту с использованием агара Кристенсена.

Изучение физико-механических свойств модифицированной биоминерализующим составом и ее компонентами цементной матрицы осуществлялось по стандартным методикам и включало оценку сроков схватывания, нормальную плотность и прочностные характеристики материала. Прогнозирование прочности исследуемых составов производилось по методике расчета на основе теории переноса, разработанной Рахимбаевым Ш.М.

Для установления характера влияния рециклированного наполнителя и биоминерализующего состава на формирование структуры цементной матрицы были проведены исследования внутренней поверхности разрушенных образцов с помощью оптической и растровой микроскопии. Фазовый состав новообразований оценивали с помощью РФА. Свойства ремонтных смесей оценивали согласно ГОСТ 33762–2016 и ГОСТ Р 56378–2015.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

– обоснование и экспериментальное подтверждение технологического решения, обеспечивающего получение ремонтных смесей на цементной основе с эффектом микробной карбонатной биоминерализации за счет использования в качестве модифицирующего компонента биоминерализующего состава, вводимого с водой затворения;

– характер влияния биоминерализующего состава и его компонентов, в количествах, необходимых для преципитации биокарбонатов, на процессы структурообразования цементной системы;

– закономерности влияния модифицирующей добавки с биоминерализующим эффектом и рециклированного наполнителя на свойства и

процессы структурообразования ремонтных смесей;

– состав и технология получения ремонтных смесей с биоминерализующим компонентом;

– технологическая схема и рекомендации по производству ремонтных смесей с биоминерализующим эффектом.

**Степень достоверности полученных результатов** обеспечивается: комплексом экспериментальных исследований с учетом требований методик и методов, регламентированных нормативными документами, при использовании современного высокотехнологичного оборудования и сопоставлением результатов, полученных другими авторами.

**Апробация результатов исследований.** Основные положения диссертационной работы были представлены на: X, XII Международном молодежном форуме с международным участием «Образование. Наука. Производство» (Белгород, 2018, 2020); XV Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2018); Наука и инновации в XXI веке: актуальные вопросы, открытия и достижения (Пенза, 2019); Международной конференции «Высокие технологии и инновации в исследованиях и производстве (HIRM-2020)» (Красноярск, 2020); Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения) (Сыктывкар, 2020); Международной научной конференции «Строительство и архитектура: теория и практика инновационного развития» (САТРИД-2020) (Нальчик, 2020); VII Международном симпозиуме «Биокосные взаимодействия в природных и антропогенных системах» (Санкт-Петербург, 2022); Всероссийской (национальной) научно-практической конференции Высшей школы САФУ (Архангельск, 2019, 2024).

**Внедрение результатов исследований.** С целью внедрения результатов работы разработаны стандарты организации на биоминерализующий состав для модификации ремонтных смесей и ремонтные смеси с биоминерализующим компонентом. Апробация в натуральных условиях осуществлялась при проведении ремонтных работ на объектах в зоне малоэтажной застройки Белгородского района.

Теоретические и экспериментальные положения диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Строительство» и «Материаловедение и технологии материалов».

**Публикации.** Основные положения работы изложены в 16 публикациях, в том числе: 6 статей в российских журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ; 4 работы в изданиях, индексируемых в базе данных Scopus.

**Личный вклад.** Автором проведено теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение технологического решения, обеспечивающего получение ремонтного состава с биоминерализующим эффектом для восстановления повреждений бетона. Выполнен комплекс экспериментальных исследований, последующая обработка и анализ полученных результатов. Принято участие в апробации результатов работы.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа включает введение, пять глав, заключение, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 171 странице машинописного текста, включающего 36 таблиц, 45 рисунков, список литературы из 153 источников, 4 приложения.

## 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Одним из перспективных направлений в науке является использование природоподобных технологий, а именно микробной карбонатной биоминерализации в производстве и эксплуатации строительных материалов. Использование микроорганизмов с учетом их ферментативной активности позволяет синтезировать бетонные изделия с возможностью самовосстановления, что положительно влияет на эксплуатационные качества и повышает долговечность конструкций [1–3]. Так же, в настоящее время остро встает вопрос ограниченности природных ресурсов при производстве строительных материалов, при этом, из-за высокого уровня урбанизации появилась проблема утилизации строительных отходов, появившихся в результате техногенных и природных катастроф, сносе зданий. Одним из возможных способов применения бетонного лома является технология рециклинга, в частности использование отходов в качестве заполнителя. Эта технология имеет ряд преимуществ перед использованием классических заполнителей, а именно: доступность и дешевизна, высокие показатели прочности, обусловленные процессами гидратации во время эксплуатации. Значительный интерес представляет разработка ремонтного состава на основе вяжущего, заполнителя из строительного лома и биоминерализующего компонента. Данный состав способен повысить эксплуатационные свойства за счет средства структур материала требующего восстановления, вводимого рециклированного компонента и биоминерализующего состава, продуцирующего кристаллизацию карбонатов кальция.

### 1.1 Особенности проектирования ремонтных составов с учетом средства структур

Закон средства структур бетона – это принцип, согласно которому характеристики и свойства компонентов бетонной смеси должны быть

соразмерными и соответствовать друг другу, чтобы обеспечить оптимальное качество бетона. Этот закон базируется на взаимосвязи между цементом, водой затворения, заполнителями и модифицирующими добавками, а также между размерами и формами частиц компонентов [4–5]. В контексте строительного материаловедения закон сродства или подобия структур базового и скрепляемого материалов, предполагает, что если две или несколько систем имеют одинаковую микроструктуру, то их свойства будут схожи, даже если это разные материалы.

Этот закон часто используется при проектировании бетонных конструкций, так как позволяет предсказать поведение бетона на основе знания свойств других материалов с такой же микроструктурой, что позволяет обеспечить прочность, устойчивость, долговечность и другие необходимые свойства бетонной конструкции, улучшить качество и надежность строительных материалов, а также минимизировать риск разрушений в процессе эксплуатации [6–8].

Однако, следует помнить, что существует множество других факторов, влияющих на свойства бетона, поэтому применение закона сродства структур должно быть обосновано. Взаимосвязь между прочностью бетона и его совокупными характеристиками, такими как состав, плотность и размер зерен заполнителя, влияет на конечные свойства материала, что важно для проектирования рациональных составов. Говоря о законе сродства структур в строительном материаловедении, можно выделить несколько основных аспектов [9]:

1. Сходство свойств: компоненты бетона, такие как вяжущее и заполнители, должны обладать схожими физико-химическими свойствами для обеспечения хорошей адгезии и формирования однородной структуры;

2. Влияние на прочность и долговечность: рациональное сочетание материалов способствует повышению прочности и долговечности бетона, так как совместимые компоненты минимизируют риск возникновения трещин и дефектов.

3. Оптимизация состава: закон сродства структур помогает в разработке оптимальных рецептов бетона, что позволяет добиться необходимых эксплуатационных характеристик, таких как морозостойкость и устойчивость к

коррозии.

Минералогическое сродство характеризуется во взаимодействии между различными минералами, входящими в состав компонентов бетона, таких как цемент, заполнители и добавки. Оно влияет на физические и химические свойства бетона, его прочность, устойчивость к коррозии и долговечность. Ключевыми аспектами минералогического сродства являются [10]:

1. Сочетаемость минералов: вещества с подобным составом и строением имеют сходные свойства. В процессе формирования цементного камня формирование и рост новообразований происходит на кристаллических компонентах бетонной смеси, выступающих в качестве подложек для кристаллизации, что обеспечивает упрочнение контактной зоны продуктов гидратации с заполнителем/наполнителем и, как следствие приводит к росту прочности композита в целом.

2. Реакции между компонентами: взаимодействия между минералами цемента и водой при твердении, а также между различными заполнителями, наполнителями и добавками.

3. Устойчивость к агрессивным средам: минералы могут повышать устойчивость бетона к химическим воздействиям.

Физическое сродство структур в строительном материаловедении связано с взаимодействием физических свойств материалов и их совместимостью в конструкциях, что включает в себя [7]:

1. Механические свойства: устойчивость к нагрузкам, прочность и жесткость материалов.

2. Теплопроводность: влияние на теплоизоляцию и энергоэффективность зданий.

3. Влагостойкость: способность материалов противостоять воздействию влаги и предотвращение коррозии.

4. Устойчивость к температурным изменениям: способность материалов сохранять свои свойства при колебаниях температуры.

Правильное понимание сродства помогает оптимизировать состав бетона

для достижения желаемых характеристик и долговечности, разработке качественных и надежных материалов.

Композиционный материал может быть не долговечен по нескольким причинам [5]:

1. Качество сырьевых материалов: использование низкокачественных компонентов или нерациональные пропорции, приводящие к снижению прочностных характеристик.

2. Воздействие внешних факторов: влага, химические вещества, температурные колебания и механические нагрузки ускоряют разрушение.

3. Укладка материала: неправильная технология укладки и ухода за бетоном может вызвать образование трещин и другие повреждения.

4. Коррозия арматуры, приводящая к разрушению бетона.

5. Усталость материала: под воздействием циклических нагрузок бетон со временем может терять свои свойства.

Своевременное выявление повреждений позволяет предотвратить дальнейшее его распространение и снизить затраты на ремонт.

Наиболее наглядным примером необходимости соблюдения закона сродства структур является соответствие проектируемых или используемых ремонтных, кладочных, декоративных и других типов составов, наносимых на готовые бетонные поверхности. При несоблюдении параметров сродства долговечность и эффективности таких составов будет значительно снижена.

В рамках данной работы рассмотрены вопросы проектирования ремонтных составов, о которых и пойдет речь в дальнейшем.

Применение ремонтных смесей является основным способом заделки дефектов и повреждений как поверхности, так и объема строительных материалов. Ремонтные составы могут быть различных типов, включая эпоксидные, полиуретановые, цементные и т.д. составы. Эпоксидные смеси обеспечивают отличную адгезию и устойчивость к химическим веществам, что делает их идеальными для глубоких трещин. Полиуретановые смеси обладают эластичностью и способны компенсировать движения в конструкции. Цементные

составы просты в использовании и подходят для поверхностного ремонта. При этом, несмотря на эффективности ремонтных составов на полимерной основе, с точки зрения средств структур повышенный интерес представляют смеси на цементной основе [11].

Разработка и применение ремонтных смесей осуществляется в зависимости от размера повреждений и условий эксплуатации. В связи с этим, используя законы средств структур, исследователи, ремонтные составы оптимизируют, включая следующие ключевые моменты: использование качественных сырьевых компонентов бетона, рациональное водоцементное соотношение; использование вторичных (рециклированных) заполнителей. Оптимизация составов ремонтных смесей с учетом этих аспектов способствует созданию эффективных и устойчивых технологических решений [12].

С точки зрения базового минерального состава эксплуатируемых бетонов, для ремонта и реконструкции которых предназначена основная масса ремонтных составов, одним из продуктов вторичной минерализации, обусловленной взаимодействием продуктов гидратации с углекислым газом, является карбонат кальция в своей наиболее устойчивой полиморфной модификации – кальцит. Его наличие в системе цементного камня позволяет говорить о возможности и эффективности применения процессов карбонатной биоминерализации, в совокупности с компонентами ремонтного состава на цементной основе, в качестве инициаторов процессов самозалечивания или самовосстановления бетонной матрицы. В контексте средств структур, вторичные карбонаты эксплуатируемого бетона будут являться как матрицей для роста новообразований, так и дополнительным источником кальция для продуцирования бактерий [13].

Следствием вышесказанного является то, что в качестве заполнителя в таких ремонтных составах с инициаторами биокарбонизации, логично использовать также материал, содержащий как элементы бетонной матрицы (цементный камень), так и карбонаты. Таким материалом является рециклированный продукт или, иначе говоря, бетонный лом [14–23].

В виду того, что заполнитель играет ключевую роль в свойствах бетона, от крупности которого зависит прочность, долговечность, плотность, морозостойкость, размер, форма и вид, его подбираются с учетом необходимых характеристик для конкретных условий эксплуатации строительных конструкций.

Согласно п. 3.3.7 ГОСТ 54098–2010 «Ресурсосбережение. Вторичные материальные ресурсы. Термины и определения» к вторичному строительному сырью относят отходы производства и потребления, а также продукция их первичной переработки, предназначенному для использования в производстве строительных материалов. С точки зрения технологического процесса получения вторичного строительного сырья переработка первичных отходов называется рециклингом. Техногенез подразумевает использование лома строительных материалов, потерявших функциональное назначение как конструктивный элемент, но сохранивший свойства композиционной матрицы, в циклах «материал – производство продукции – потребление продукции – отходы – вторичное сырье» [24].

Ссылаясь на закон сродства структур, наиболее схожим по физико-химическим различиям из вторичных заполнителей является бетонный лом. Минимизация разнородности структур и генетическое сходство рециклированного заполнителя (РцЗ), входящего в состав ремонтных смесей, с матрицей базового материала обеспечивает повышение адгезии и прочности. Увеличение площади контакта между зернами заполнителя и матрицей ремонтируемого материала за счет развитой рельефности поверхности РцЗ приводит к улучшению физико-механических показателей и устойчивости бетона к воздействию внешней факторов.

При использовании бетонного лома необходимо учитывать срок его службы, условия набора базовой прочности, содержание крупного или мелкого заполнителя, а также принять во внимание наличие негидратированных частиц клинкера, которые при многократном измельчении и гидратации образуют новую структуру [18, 23].

При введении рециклированного заполнителя в композиционную систему

следует учитывать следующие требования [14, 16, 20]:

1. Заполнитель должен иметь однородный размер и подходящую форму для обеспечения плотной упаковки и минимизации пустот.

2. Наличие на зернах заполнителя пылевидных и глинистых примесей создают на поверхности зёрен плёнку, препятствующую эффективному сцеплению РцЗ с цементным камнем, что негативно сказывается на прочности и долговечности бетона.

3. Заполнитель должен обладать достаточной прочностью, чтобы выдерживать нагрузки и не разрушаться под воздействием деформационных нагрузок.

4. Заполнитель должен иметь оптимальную плотность для достижения необходимых характеристик бетона.

5. Заполнитель должен быть условно «инертным», не оказывающим негативного влияния на компоненты состава, но при этом активным по отношению к реакциям гидратации, обеспечивая роль подложки для формирования новообразований и монолитизацию контактной зоны «вяжущее – заполнитель».

Рециклированный заполнитель из бетонного лома получается путем переработки старого бетона, который измельчается и отсеивается согласно гранулометрическому составу. К преимуществам использования рециклированного заполнителя из бетонного лома относят [17]:

1. Экономия ресурсов: сокращение потребности в добыче природных заполнителей.

2. Снижение затрат: уменьшение расходов на утилизацию строительных отходов.

3. Снижение воздействия на окружающую среду: минимизация выделения углекислого газа в результате работы строительных заводов.

В исследованиях отечественных и зарубежных исследователей указывается, что применение рециклированных заполнителей в сочетании с микробной карбонатной биоминерализацией представляет собой перспективное направление

в строительной отрасли, которое значительно улучшает характеристики бетона.

Говоря о законе сродства структур, можно отметить, что он касается взаимосвязей между различными элементами и их структурными характеристиками. В контексте материаловедения этот закон описывает как компоненты, обладающие схожими физико-химическими свойствами, взаимодействуют между собой, что влияет на прочность, стабильность и долговечность материалов.

В строительной отрасли этот закон помогает в проектировании ремонтных смесей, где важно учитывать сочетание вяжущих веществ, заполнителей и добавок для достижения оптимальных характеристик. Правильное применение закона сродства структур способствует улучшению качества и надежности строительных материалов.

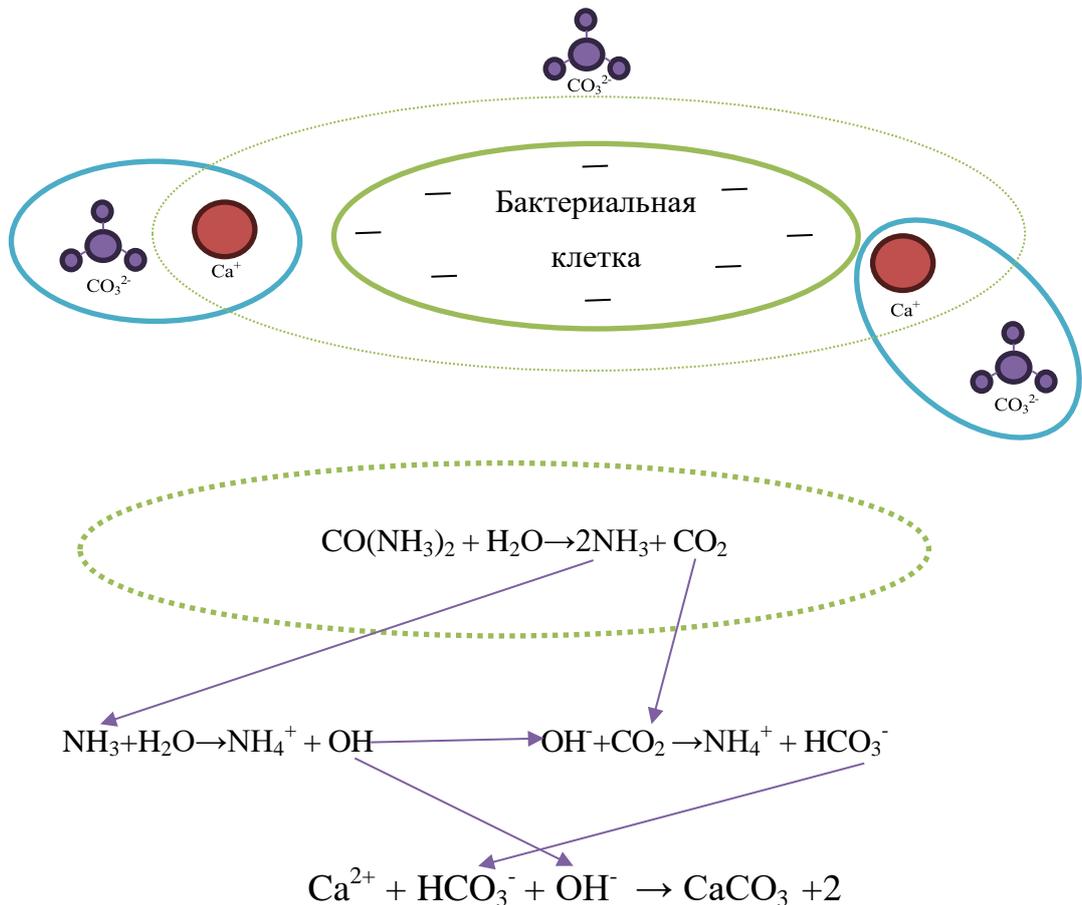
## **1.2 Общие сведения о биотехнологическом подходе повышения эксплуатационных характеристик строительных материалов**

Одной из главных задач в современном материаловедении является повышение долговечности материалов и конструкций путем разработки новых материалов с заданными свойствами, а также обработка уже эксплуатируемых материалов и конструкций. В последнее время все чаще поднимается вопрос о внедрении природоподобных технологий в строительную индустрию, в частности, использование микробной карбонатной биоминерализации.

Бетон на основе портландцемента представляет собой широко используемый материал. На его долговечность влияют механические физические, химические факторы, вызывающие деструктивные процессы. Механические факторы обусловлены ударным воздействием, истиранием, эрозией. К физическим факторам относятся: попеременное изменение температуры окружающей среды [25, 26], усадка, растрескивание. Химические факторы обуславливаются агрессивным воздействием внешней среды (попадание на поверхность конструкций сульфатов, кислот, щелочей, хлоридов). В процессе

эксплуатации в образующиеся дефекты попадают агенты (влаги, соли, кислоты, щелочи), ускоряющие процессы разрушения бетонного изделия [26, 27]. Традиционные методы ремонта имеют ряд недостатков, заключающихся в ограничениях эксплуатации ремонтируемых объектов строительства, физико-химической разнородности ремонтного состава и базового материала основания [28]. В этой связи применение методов микробной карбонатной биоминерализации является перспективной разновидностью природоподобных технологий.

Микробная карбонатная биоминерализация (МКБ) – это процесс, при котором микроорганизмы способствуют образованию кальцита. Данный процесс инициируется метаболической активностью карбонатогенных бактерий по уреазному пути и включает следующие этапы (рисунок 1.1) [2988]:



**Рисунок 1.1** – Биохимический путь синтеза кальция при МКБ

1. Метаболическая активность: бактерии метаболизируют органические вещества, выделяя углекислый газ, что приводит к увеличению концентрации

ионов кальция;

2. Изменение pH: увеличение концентрации углекислого газа снижает pH, что способствует осаждению кальцита из биоминерализующего раствора;

3. Осаждение минералов: в результате ферментативных процессов кристаллические новообразования осаждаются в среде или на поверхности подложки, консолидируя композиционную матрицу.

МКБ находит применение в строительстве для улучшения прочностных характеристик, восстановления и самозалечивания поврежденных материалов, тем самым повышая долговечность бетона.

Анализ научной литературы позволили выделить перспективные направления развития исследований в области МКБ, применяемой в строительном материаловедении:

1. Выбор компонентов: подбор сырья и разработка рациональных составов строительного материала, подлежащего модифицированию (вяжущее, заполнители, добавки, бактерии, прекурсоры, питательная среда);

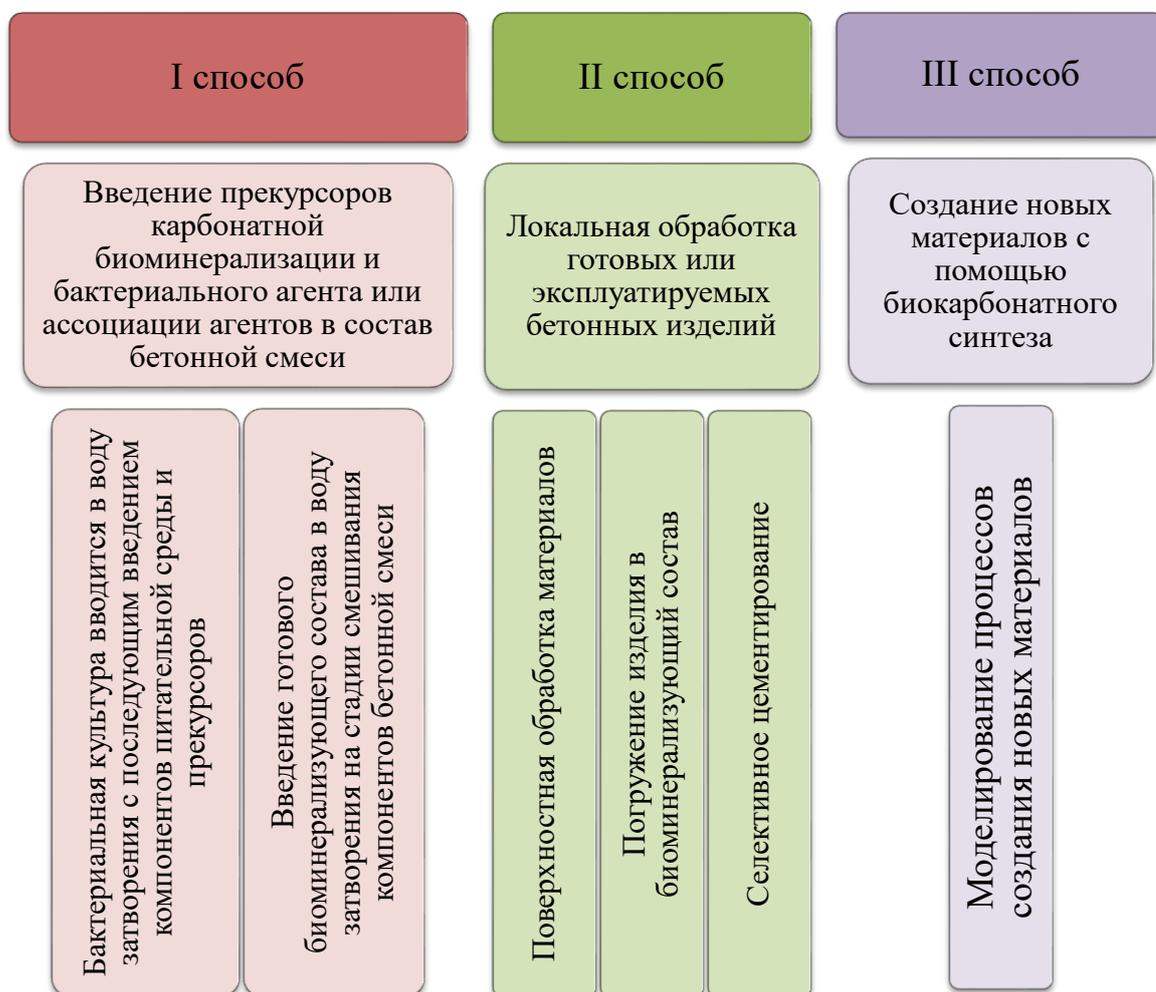
2. Введение рециклированных заполнителей: использование переработанных материалов, которые являются дополнительным источником ионов кальция для стимулирования кристаллообразования;

4. Контроль pH: поддержание оптимального уровня pH, способствующего ферментативной активности микроорганизмов и эффективной минерализации.

Совокупность сырьевых компонентов (прекурсоры, питательная среда, бактериальный инокулят), индуцирующих микробную карбонатную биоминерализацию, в данной работе позиционируется как **биоминерализующий состав**.

Особенность применения микробной карбонатной биоминерализации заключается в сложности структуры строительного материала, представляющего собой сочетание различных сырьевых компонентов, которые физически и химически взаимодействуют друг с другом. Ввиду этого разграничены пути введения прекурсоров карбонатной минерализации и бактериального агента или ассоциации агентов в состав бетонной смеси. На основании проведенного обзора

исследований, посвященных использованию микробной карбонатной биоминерализации (таблица 1.1), можно выделить 3 основных способа введения бактериального инокулята в цементную систему (рисунок 1.2) [13].



**Рисунок 1.2** – Способы введения бактериальных культур и прекурсоров

I способ: введение прекурсоров карбонатной биоминерализации и бактериального агента или ассоциации агентов в состав бетонной смеси.

Согласно I способу существует два метода введения бактериальной культуры, компонентов питательной среды и прекурсоров биоминерализации:

1. Бактериальная культура вводится в воду затворения с последующим введением компонентов питательной среды и прекурсоров.

2. Введение уже готового биоминерализующего состава в воду затворения на стадии смешивания компонентов бетонной смеси.

**Таблица 1.1 – Прекурсоры карбонатной минерализации, бактериальные агенты или ассоциации агентов, применяемые в составе бетонной смеси, и способы их введения [13]**

Наименование бактериального агента	Концентрация бактериальной добавки	Прекурсоры инициации кристаллизации	Состав строительного материала	Физико-механические свойства материалов	Морфология биоиндуцированных новообразований	Ссылка на источн.
<b>1. Введение бактериальной культуры в воду затворения с добавленными в нее прекурсорами</b>						
<i>Bacillus</i>	30×10 <sup>5</sup> кл/мл	пептон 5 г/л + дрожжевой экстракт 3 г/л + 2(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> )·Са 80 г/л + (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> СО 20 г/л	Цементобетонная смесь (портландцемент 429,31 кг/м <sup>3</sup> + вода 193,19 кг/м <sup>3</sup> + заполнитель 10 мм 965,95 кг/м <sup>3</sup> + песок 792,08 кг/м <sup>3</sup> ). Смесь для геополимербетона (вода 33,33 кг/м <sup>3</sup> + заполнитель 10 мм 1233,32 кг/м <sup>3</sup> + песок 530 кг/м <sup>3</sup> + зола-уноса 290 кг/м <sup>3</sup> + модификатор РОFA 123,33 кг/м <sup>3</sup> + раствор гидроксида натрия 47,62 кг/м <sup>3</sup> + раствор силиката натрия 119,05 кг/м <sup>3</sup> + пластификатор 6,67 кг/м <sup>3</sup> ).	Прочность на сжатие на 90 сутки – 30 МПа (прирост 12%)  Прочность на сжатие на 90 сутки – 32 МПа (прирост 22%). Меньшая потеря веса образцов в 5% растворе Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	–	[44]
<i>Bacillus subtilis</i>	50% по массе при OD <sub>600</sub> 0,107; 0,20; 0,637; 1,221	–	Портландцемент ASTM Type-1 + песок 0,075–4,75 мм + щебень фракция 12,5 мм (1:2,57:2,71) Портландцемент ASTM Type-1 + песок 0,075–4,75 мм + щебень фракция 12,5 мм (1:2,68:2,04). Портландцемент ASTM Type-1 + песок 0,075–4,75 мм + щебень фракция 12,5 мм (1:1,28:1,73)	Бетон с OD <sub>600</sub> 0,637 оказался наиболее эффективным в увеличении плотности	–	[45]
<i>Bacillus sphaericus</i>	10 и 20 мл	NH <sub>4</sub> Cl 0,2 г/л + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0,02 г/л + CaCl <sub>2</sub> 0,225 г/л + KCl 0,2 г/л + MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0,2 г/л	Портландцемент + песок Мкр 3,2 + крупный заполнитель 12,5 и 20 мм	Увеличение прочности на сжатие на 30,84% для 10 мл и на 31,11% для 20 мл через 28 суток. Увеличение прочности на разрыв на растяжение на 5%.	–	[46]
<i>Bacillus pumilus</i>	1,5×10 <sup>8</sup> кл/мл, 12×10 <sup>8</sup> кл/мл, 24×10 <sup>8</sup> кл/мл	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> СО 20 г/л + СаСl <sub>2</sub> 2,8 г/л + питательный бульон 3 г/л + NH <sub>4</sub> Cl 10 г/л + NaHCO <sub>3</sub> 2,12 г/л	Портландцемент класса 42,5 Особенности технологии: часть образцов отверждается в растворе с прекурсорами, другая часть содержит прекурсоры в составе смеси. Температура твердения 28°С	Максимальный прирост прочности на сжатие на 7 сутки на 23,8% при введении в состав бетона с бактериальным агентом прекурсоров инициации кристаллизации.	–	[47]
<i>Bacillus pumilus</i>	1,5×10 <sup>8</sup> кл/мл, 12×10 <sup>8</sup> кл/мл, 24×10 <sup>8</sup> кл/мл	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> СО 20 г/л + СаСl <sub>2</sub> 2,8 г/л + питательный бульон 3 г/л + NH <sub>4</sub> Cl 10 г/л + NaHCO <sub>3</sub> 2,12 г/л	Портландцемент класса 42,5 Особенности технологии: часть образцов отверждается в растворе с прекурсорами, другая – содержит прекурсоры в составе смеси. Температура твердения 28°С	Максимальный прирост прочности на сжатие на 7 сутки на 23,8% при введении в состав бетона с бактериальным агентом прекурсоров инициации кристаллизации.	–	[47]
<i>Bacillus sp.</i>	5×10 <sup>6</sup> кл/мл 5×10 <sup>7</sup> кл/мл	Питательный бульон 8 г/л + (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> СО 2% + СаСl <sub>2</sub> 25 мМ	Портландцемент + песок + крупный заполнитель (1:1,32:3,29). Особенности технологии: твердение образцов	Снижение пористости на 50%, уменьшение водопоглощения, максимальный прирост прочности на	–	[48]

	$5 \times 10^8$ кл/мл		бетонной смеси, в составе которой инициаторы биоминерализации, осуществлялось в питательной среде	сжатие был при концентрации $5 \times 10^7$ кл/мл – на 40%.		
<i>Bacillus subtilis</i>	$1,82 \times 10^{10}$ кл/мл	10 г/л пептона + 5 г/л дрожжевого экстракта	Портландцемент класс 42,5 294 кг/м <sup>3</sup> + известняковый наполнитель (плотность 3,09 и 2,7 г/см <sup>3</sup> ) 57 кг/м <sup>3</sup> + пластификатор MC Power-Flow 3140 2,1 кг/м <sup>3</sup>	В бактериальных образцах наблюдались явления самоцементации трещин шириной 400 мкм через 44 дня.	Игольчатые кристаллы	[49]
<i>Bacillus megaterium</i>	$5 \times 10^7$ КОЕ / мл.	Питательный бульон 8 г/л + NaCl 5 г/л + 2% (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO + 25 мМ CaCl <sub>2</sub>	Портландцемент + песок с Мкр 2,89 + измельченный известняк 29,5 мм (1: 1,54: 2,86) + зола-уноса	При концентрации золы-уноса в растворах 10%, 20% и 40% увеличивалась прочность на сжатие на 19%, 14% и 10% соответственно по сравнению с контролем. Водопоглощение снижено более чем в 3 раза.	–	[50]
<i>Sporosarcina pasteurii</i>	$10^8$ кл/мл $10^9$ кл/мл	Среда NH <sub>4</sub> – YE: 20 г дрожжевого экстракта + 10 г (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,13 М трис-буфер (pH 9,0) + 20 г агара. NB среда: 3 г питательного бульона + 20 г (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO + 10 г NH <sub>4</sub> Cl + 25,2 мМ NaHCO <sub>3</sub> .	Цемент : песок (1:3).	Прочность на сжатие увеличивается с ростом концентрации клеток от $10^8$ до $10^9$ кл/мл на 4,9% для бактерий, выращенных в среде NB и на 4% для бактерий, выращенных в среде NH <sub>4</sub> – YE, что свидетельствует о не существенном влиянии среды на эффективность кальцификации.	–	[51]
<b>2. Смешение бактериальной культуры с прекурсорами, с последующим добавлением в воду затворения</b>						
<i>Bacillus sp. CT5</i>	–	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 2% + CaCl <sub>2</sub> 25 мМ	Портландцемент + песок + гравий 10–20 мм (1: 1,82: 3,24)	Увеличение прочности на сжатие на 35%, повреждение образцов, выдержанных в сульфатном растворе через 365 дней не визуализируется.	–	[52]
<i>Bacillus megaterium</i>	10% от массы	Пептон 5 г/л + питательный бульон 1,5 г/л + дрожжевой экстракт 1,5 г/л + NaCl 5 г/л + 2% (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO + 25 мМ CaCl <sub>2</sub>	Грунт : песок (1:1) + цемент 7%. Особенности технологии: в течение твердения образцов (28 суток) поверхность обрабатывали 30 мл раствором с прекурсорами путем распыления ежедневно.	Повышение прочности на 22%, снижение пористости на 44%.	Кристаллы кальцита	[53]
<i>Bacillus megaterium</i>	10, 20, 30, 40, $50 \times 10^5$ кл/мл	Глюкоза 10 г/л + K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 2,5 г/л + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 2,5 г/л + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 1 г/л + MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 0,2 г/л + FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 0,01 г/л + MnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 0,007 г/л	Цемент + вода + мелкий заполнитель + крупный заполнитель	При концентрации бактерий $30 \times 10^5$ кл/мл прочность на сжатие на 60 сутки – 40 МПа (прирост на 50%); на изгиб – 4,3 МПа (прирост на 53%). С увеличением концентрации бактерий прочность уменьшается.	–	[54]
<i>Bacillus coagulans</i>	$1,5 \times 10^8$ кл/мл, $12 \times 10^8$ кл/мл, $24 \times 10^8$ кл/мл	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 20 г/л + CaCl <sub>2</sub> 2,8 г/л + питательный бульон 3 г/л + NH <sub>4</sub> Cl 10 г/л + NaHCO <sub>3</sub> 2,12 г/л	Портландцемент 42,5 класса + песок Мкр 2,6 + щебень гранитный 20 мм + вода. Особенности технологии: температура твердения 30 °С.	Увеличение прочности на сжатие на 6,25% при концентрации $24 \times 10^8$ кл /мл	–	[55]
<i>Sporosarcina</i>	$5,5 \times 10^6$ кл/мл	Триптический соевый	Бетонная смесь.	Водопоглощение образцов с бактериями	–	[56]

<i>pasteurii</i>		бульон 30 г + (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 20 г + CaCl <sub>2</sub> 25 мМ	Особенности технологии: образцы бетонной смеси с бактериальной культурой помещены в раствор с прекурсорами на 28 суток.	(21,38%) на 6,03% выше, чем контрольных (21,24%). Прочность на сжатие – 42,13 МПа, что на 30,27% выше, чем контрольных образцов (32,34 МПа).		
<i>Bacillus mycoides</i> <i>Bacillus circulans</i>	2,4×10 <sup>10</sup> кл/мл	2(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> )·Ca 15 г/л	Портландцемент СЕМ I 52.5 N 145 г + кремнезем 25 г + песок 460 г + вода 125 мл + 2(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> )·Ca 15 г Портландцемент СЕМ I 52.5 N 145 г + кремнезем 25 г + песок 460 г + вода 125 мл + 2(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> )·Ca 15 г + диатомитовый порошок	Прочность на сжатие увеличивается на 21 сутки с 24,88 до 28,72 МПа (на 15,4%). Прочность на сжатие увеличилась на 21 сутки с 44,36 до 46,3 МПа (на 4,4%).	–	[57]
<i>Sporosarcina pasteurii</i> <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Бактериальная культура / цемент (0,47)	Питательный бульон 8,0 г/л + NaCl 5,0 г/л + 2% (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO + 25 мМ CaCl <sub>2</sub>	Портландцемент + песок с Мкр 2,89	Повышение прочности на сжатие на 28,15% по сравнению с контролем. Уменьшение водопоглощения в 6 раз.	–	[58]
<i>Bacillus subtilis</i> <i>Bacillus sphaericus</i>	2–5×10 <sup>7</sup> кл/мл	Питательный раствор Дика (пептон 3 г/л + (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 10 г/л + NaHCO <sub>3</sub> 2 г/л)	Цементный раствор	К 28 суткам твердения прочность на изгиб увеличивается при добавлении <i>B. sphaericus</i> до 11,5 МПа, что на 36% выше по сравнению с контролем, прочность на сжатие увеличивается до 108,3 МПа (на 37%).	–	[59, 60]
<i>Bacillus subtilis</i>	100×10 <sup>8</sup> кл/мл	Пептон 5 г/л + NaCl + 5 г/л + дрожжевой экстракт 2 г/л + МПБ 1 г/л	Портландцемент + песок Мкр 2,7+ крупный наполнитель фракцией 20 мм + питательный раствор 13 г/л	Прочность на сжатие на 28 сутки увеличивается до 43,55 МПа (на 14%), на изгиб до 4,11 МПа (на 25%). Прочность на сжатие на 28 сутки увеличивается до 46,68 МПа (на 20%), на изгиб до 3,88 МПа (на 17%).	Кристаллы в форме ромбоэдров	[61]
<i>Bacillus megaterium</i>						
<i>Enterococcus faecalis</i>	1% (2,1 л/м <sup>3</sup> ) 3% (6,3 л/м <sup>3</sup> ) 5% (10,5 л/м <sup>3</sup> )	Питательный бульон 25 мл + (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 10 мл	Портландцемент 420 кг/м <sup>3</sup> + крупный наполнитель 1,115 кг/м <sup>3</sup> + вода 207,9 л/м <sup>3</sup> + мелкий наполнитель 685 кг/м <sup>3</sup>	Максимальные значения физико-механических показателей продемонстрировали образцы с добавлением 3% <i>E. Faecalis</i> : прочность на сжатие на 23%, на изгиб – на 14%. Образцы с добавлением 5% <i>B. cereus</i> : увеличение прочности на сжатие на 13%, на изгиб – на 11%.	–	[62]
<i>Bacillus cereus</i>		Питательный бульон 25 мл + MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O				
<i>Bacillus subtilis</i> <i>Paenibacillus brevivacillus</i> <i>Bacillus methylotrophicus</i> <i>Paenibacillus dendritiformis</i> <i>Stenotrophomonas maltophilia</i> <i>Bacillus licheniformis</i>	1×10 <sup>4</sup> кл/мл, 1×10 <sup>6</sup> кл/мл	2(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> )·Ca	Портландцемент + песок + щебень 20 мм (1:1,54:2,86)	<i>B. subtilis</i> показал самую высокую прочность на сжатие (прирост 28,61%) цементного раствора при 10 <sup>4</sup> кл/мл по сравнению с другими ( <i>P. Brevivacillus</i> – 22,1%; <i>P. Dendritiformis</i> – 19,9%; <i>B. Methylotrophicus</i> – 16%; <i>B. Licheniformis</i> – 12,7%, <i>S. Maltophilia</i> – 9,6%).	–	[63]

<b>3. Смешение вяжущего с прекурсорами</b>						
<i>Bacillus megaterium</i> <i>Sporosarcina pasteurii</i> <i>Bacillus cohnii</i>	3×10 <sup>7</sup> кл/мл	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO + 2(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> )·Ca 1% на 100 г цемента	Цемент марки ОРС 43, речной песок Мкр 2,72 + щебень Мкр 12,5 мм (1:1,71:2,92). Особенности технологии: прекурсоры добавлены в вяжущее, с последующим затворением водой с инокулятом.	Прирост прочности на сжатие на 40%, на растяжение 46% регистрируется у образцов с <i>B. Megaterium</i> с добавлением C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> CaO <sub>6</sub>	–	[64]
<b>4. Добавление иммобилизованных бактериальных культур</b>						
<b>а) адсорбирование</b>						
<i>Bacillus subtilis</i>	7,6 л/м <sup>3</sup>	2(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> )·Ca – 18,7 кг/м <sup>3</sup> цементной смеси	Портландцемент 837 кг/м <sup>3</sup> + песок 1400 кг/м <sup>3</sup> Особенности технологии: бактериальные культуры адсорбированы в измельченном известняке.	Увеличение прочности на сжатие с 40,8 МПа (для контрольных образцов) до 41,6 МПа.	–	[65]
<i>Bacillus sphaericus</i>	1% от массы	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 1 или 3 % от массы + 12% раствор (3 г/л пептона + 2 г/л NaHCO <sub>3</sub> + дополнительно (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 10 г/л)	Портландцемент 3 или 5 % от массы песка + песок Мкр 2,8. Особенности технологии: осаждение бактерий на минеральном носителе – Al(OH) <sub>3</sub> с последующей фильтрацией и сушкой. Бактериальная добавка вводилась в состав карбонатного песка в количестве 1 масс. %.	Максимальный прирост прочности на сжатие на 14 сутки (14,6 МПа) при концентрации 5 % портландцемента и 1% Ca(OH) <sub>2</sub> .	–	[66]
<i>Bacillus sphaericus</i>	0,2 масс. %	–	Гипс Особенности технологии: осаждение бактерий на микроцеллюлозе с последующей фильтрацией и сушкой. Бактериальная добавка смешивалась с гипсом в количестве 0,2 масс. % и затворялась водой В/Т=0,56.	Максимальный прирост прочности на изгиб на 28 сутки на 23 %, прирост прочности на сжатие на 38%.	Кристаллические новообразования	[67]
<i>Sporosarcina pasteurii</i>	10 <sup>6</sup> кл/мл	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 20 г/л + CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 49 г/л	Портландцемент 405 кг/м <sup>3</sup> + песок 527 кг/м <sup>3</sup> + крупный заполнитель LWAC 456 кг/м <sup>3</sup> + мелкий заполнитель 152 кг/м <sup>3</sup> + вода 160 кг/м <sup>3</sup> + пластификатор 0,05кг/м <sup>3</sup> . Особенности технологии: крупный заполнитель пропитывали бактериальным инокулятом с прекурсорами в течение 6 суток с последующим добавлением в состав бетонной смеси.	Снижение водопоглощения образцов, пропитанных в течение 90 суток раствором мочевины с хлоридом кальция на 23% по сравнению с контролем. Увеличение прочности образцов, пропитанных раствором мочевины с хлоридом кальция в течение 90 суток на 21,5%, на 150 сутки – на 26,4%	–	[68]
<i>Rhodobacter capsulatus</i>	4,6×10 <sup>6</sup> кл/мл	Дрожжевой экстракт 1 г/л + динатрия сукцинат гексагидрат 1 г/л + этанол 1 мл/л + K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 0,5 г/л + MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 0,4 г/л + CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 0,005 г/л + NaCl 0,4 г/л	Портландцемент 35% + песок 2%+ зола-уноса 20% + гранулированный доменный шлак 45%. Особенности технологии: иммобилизация бактериальных культур с прекурсорами в вспученном вермикулите в течение 72 часов, замена 30% от объема заполнителя в бетонной смеси.	Максимальный прирост прочности на сжатие на 28 сутки 40,7 МПа по сравнению с контролем (38,9 МПа), прирост прочности на сжатие на 38%. Коэффициент прочности на сжатие на 28 сутки после выдержки образцов в 5% растворе серной кислоты – 1,02 по сравнению с контролем (0,97).	–	[69]
<i>Bacillus subtilis</i> <i>Bacillus sphaericus</i>	Абсорбент Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> со спорами бактерий 3 масс. %	Питательный раствор Дика (пептон 3 г/л + (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 10 г/л + NaHCO <sub>3</sub> 2 г/л)	Цементный раствор Особенности технологии: осаждение бактерий на минеральном носителе – Al(OH) <sub>3</sub> .	К 28 суткам твердения прочность на изгиб увеличивается до 14 МПа, что на 28% выше контроля, прочность на сжатие увеличивается до 93,2 МПа (на 33,5%); пористость снижается на 30,14%;	–	[59, 60, 70]

				коэффициент капиллярного водопоглощения уменьшается на 66%.		
<i>Sporosarcina pasteurii</i> <i>Bacillus subtilis</i> <i>Sporosarcina ureae</i>	10 <sup>4</sup> кл/мл 10 <sup>6</sup> кл/мл 10 <sup>8</sup> кл/мл	–	Цемент + цеолит; цемент + пемза	Наибольший прирост прочности (на 20,1%) зафиксирован у образцов с иммобилизованными бактериями <i>S. Pasteurii</i> в пемзе при концентрации клеток 10 <sup>6</sup> кл/мл на 270 сутки.	–	[71]
<i>Bacillus sphaericus</i> + <i>Bacillus licheniformis</i> (1:1) (совместное введение биокультур)	–	CaCl <sub>2</sub> 40 г/л + дрожжевой экстракт 2 г/л + (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 65 г/л	Портландцемент 16% + песок 4% + заполнитель 40% + вода. Особенности технологии: иммобилизация бактериальных культур наночастицами, полученным в процессе соосаждения 0,74 г Fe <sup>2+</sup> (FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O) и 1,17 г Fe <sup>3+</sup> (FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O).	Снижение водопоглощения с иммобилизованными бактериями.	Кристаллы кальцита	[72]
<b>б) инкапсулирование</b>						
<i>Bacillus sphaericus</i>	1×10 <sup>9</sup> кл/мл	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 20 г/л+ дрожжевой экстракт 20 г/л + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 12 г/л	Портландцемент СЕМ I 52.5N + песок (1:3) Особенности технологии: бактериальные культуры с прекурсорами инкапсулированы в гидрогель.	Закрытие трещины на 28 сутки шириной 0,2–0,3 мм, снижение водопоглощения на 68%.	–	[53]
<i>Bacillus sphaericus</i>	1, 2, 3, 4, 5% от массы	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 20 г/л + дрожжевой экстракт 20 г/л	Портландцемент + песок. Особенности технологии: бактериальные культуры введены в микрокапсулы из меламин, добавляемые в воду затворения. Добавление капсул с бактериями в количестве 0%, 1%, 2%, 3%, 4% и 5% в цемент (по массе).	При добавлении 1–5% капсулированных культур регистрируется снижение прочности на сжатие на 15–34% на 28 сутки и на 22–47% на 90 сутки, уменьшение водопоглощения на 20–30%. Закрытие трещины на 90 сутки при концентрации 5% бактериальных микрокапсул от массы раствора.	–	[73]
<i>Bacillus sphaericus</i>	0,5% или 1% от массы	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 20 г/л + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 11,8 г/л + дрожжевой экстракт 20 г/л	Портландцемент СЕМ I 52.5 N+ песок DIN EN 196-1 Norm Sand. Соотношение цемента и песка 1:3, В/Ц 0,5. Особенности технологии: бактериальные культуры инкапсулированы в гидрогель на основе альгината.	При добавлении 1% инкапсулированных культур снижение прочности на сжатие – на 23,4%, прочности на растяжение – на 30% за счет образования макропор капсулами. Доказана способность бактерий проявлять уреазную активность, биосовместимость капсул и бактерий.	–	[74]
<i>Bacillus pseudofirmus</i>	1,4×10 <sup>9</sup> кл/мл 3,2×10 <sup>9</sup> кл/мл 5,5×10 <sup>9</sup> кл/мл 8,6×10 <sup>9</sup> кл/мл 13×10 <sup>8</sup> кл/мл	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> в концентрациях 7,1; 5; 100 г/л	Цемент 450 г + песок 1080 г + вода 225 г Особенности технологии: бактериальные культуры с прекурсорами инкапсулированы в вспученный перлит	Закрытие трещин через 165 суток при концентрации бактерий 5,5×10 <sup>9</sup> и 8,6×10 <sup>9</sup> кл/мл	–	[75]

Согласно изученным данным при использовании первого метода происходит уменьшение пористости на 50 % и увеличение прочности на сжатие от 4,9 % до 40 %. При использовании второго метода происходит ранняя инициация продуцирования кристаллических новообразований, что приводит к снижению пористости на 44 %, а также увеличению прочности на сжатие от 4,4 % до 50 % [44-75].

II способ подразумевает собой локальную обработку готовых конструкций (в заводских условиях или в эксплуатируемый период) составами, состоящими из комбинации компонентов питательной среды, бактерий и прекурсоров, в следующих вариантах (рисунок 1.3) [13]:

1. Поверхностная обработка материалов:
  - а) распыление биоминерализующего состава [70, 78];
  - б) нанесение биоминерализующего состава сплошным покрытием [79];
2. Погружение изделия в биоминерализующий состав:
  - а) частичное погружение изделия [66];
  - б) полное погружение изделия [44–45, 66–67, 80–83];
3. Селективное цементирование [46, 47]:
  - а) введение биоминерализующего состава в трещины бетонных изделий;
  - б) внедрение в трещины пленок форполимера с инкорпорированными в него бактериями.



**Рисунок 1.3** – Методы локальной обработка бетонных изделий [13]

Согласно III методу существует возможность с помощью биокарбонатного синтеза моделировать процессы создания новых материалов. Например, в природе с помощью этого процесса в геологических условиях путем цементации песчинок образуются известковые песчаники с различным минеральным составом (карбонатные, кварцевые и т.д.). В лабораторных условиях аналогично геологическим процессам новые материалы получают следующим образом: наполнитель (мраморная крошка [46], кварцевый песок [50–52, 54–55, 76, 84]) пропитывают (перколяционная обработка) либо смешивают со смесью инокулята с прекурсорами карбонатизации, которые, в свою очередь, могут быть как в виде растворов, так и в иммобилизованном состоянии, в результате чего происходит карбонатная цементация сыпучего материала с формированием консолидированного композита.

Введение прекурсоров карбонатной минерализации и бактериального агента или ассоциации агентов в состав бетонной смеси осуществляют на различных стадиях производства (рисунок 1.4) [13]:

1. Введение бактериального инокулята (микробной монокультуры или бактериальной ассоциации) либо лиофилизата бактерий в воду затворения с разведенными прекурсорами, с последующим введением полученного раствора в вяжущее, после чего соединение с оставшимися компонентами бетонной смеси (наполнителем) [76–77, 81, 85, 86–87];

2. Смешение бактериального инокулята либо лиофилизата бактерий с прекурсорами, введение данного раствора в воду, последующее затворение полученным раствором вяжущего и смешение с наполнителем [53, 55, 57, 59–60, 67, 71, 73–74, 78, 82–83, 88];

3. Смешение вяжущего с сухими прекурсорами инициации карбонатной минерализации, добавление воды затворения, введение инокулята либо лиофилизата бактерий и, на последнем этапе – наполнителя [60];

4. Добавление иммобилизованных бактериальных культур в бетонную смесь, в состав которой входят питательные компоненты [70].

В зависимости от используемого способа иммобилизации, такое технологическое решение предлагается осуществлять:

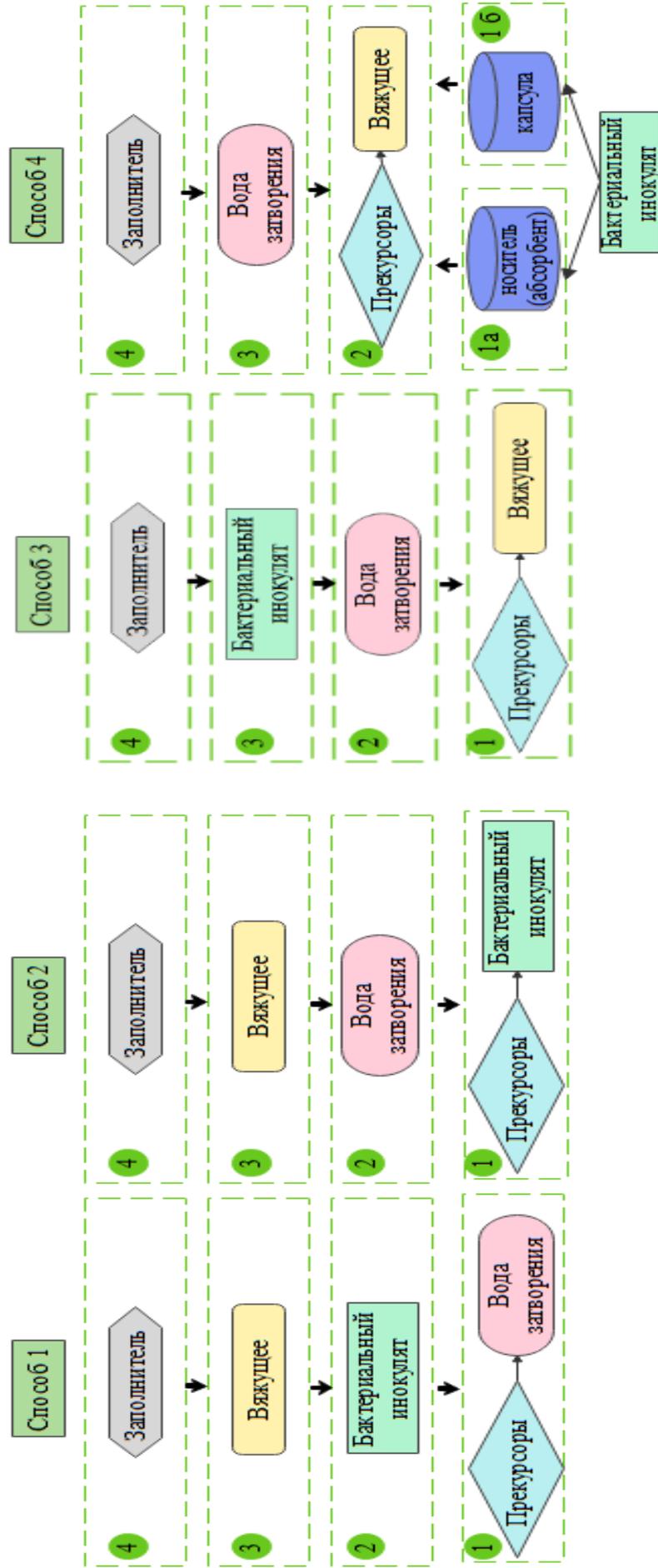


Рисунок 1.4 – Способы введения бактерий и прекурсоров в цементную систему

а) абсорбированием – иммобилизацией инокулята бактериальных культур в пористых материалах (носитель-абсорбент) с высокой сорбционной емкостью [44, 56, 57, 58, 61, 63–65, 80];

б) инкапсулированием – заключение инокулята или лиофилизата бактерий в капсулы, изготовленных из специальных материалов, таких как гидрогель, меламин, перлит и т.д. [68–69, 72, 75]. Эти капсулы вводятся в бетонную смесь и вскрываются за счет возникающих напряжений (растрескивание капсул) или повышения влажности (растворимая оболочка капсулы) при появлении трещин в эксплуатируемом бетоне.

Минеральный компонент, выступающий в качестве носителя на котором происходит иммобилизация микроорганизмов, может отличаться по размеру частиц, виду минерального сырья (оксид алюминия [56–57, 80, 61], микрокристаллическая целлюлоза [44], пемза, цеолит [56], керамзит [63], диатомит, гидрогель [75] и т.д.), своему исходному функциональному назначению в составе бетонной смеси (заполнитель, пуццолановая добавка, стабилизатор и т.д.). Иммобилизация в носителях-абсорбентах происходит за счет их высокой пористости и сорбционной емкости, что позволяет впитывать инокулят совместно с питательным раствором.

Процессы лизиса бактериальных клеток в строительном материале также влияют на степень кальцификации. Данные проблемы некоторыми авторами решены с помощью методов инкапсуляции в различные защитные материалы, с последующим высвобождением при определенных внешних условиях. Инкапсулирование бактериальных культур представляет собой сложный и трудоемкий процесс, но наиболее эффективный с точки зрения защиты бактерий от неблагоприятных условий окружающей среды бетонной смеси, цитотоксических веществ, предотвращает вымывание культуры, тем самым пролонгируя процессы карбонатной биоминерализации в строительных изделиях в эксплуатационный период. Данная разновидность технологии также требует проведения дополнительных исследований.

Лиофилизаты бактериальных культур не теряют эффективности фермента уреазы после применения циклов сублимационной сушки и регидратации. Это дает возможность эффективного и воспроизводимого участия бактерий в процессах структурообразования строительных материалов, при их введении в виде лиофилизата в состав бетонной смеси, где с учетом сухой биомассы получают известные диапазоны эффективности гидролиза и получения карбоната кальция.

Обобщая проанализированные исследования, можно отметить, что в большинстве статей отмечено улучшение прочностных характеристик в результате воздействия бактериальных культур на цементный камень или изделие при введении инициаторов микробной карбонатной биоминерализации в состав сырьевой смеси, что подтверждает эффективность биокальцификации. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о большом разбросе физико-механических показателей в зависимости не только от родовой принадлежности микроорганизмов, применяемых прекурсоров, но и от технологических условий (последовательность и способ введения компонентов, температурные условия, плотность системы, рН среды и т.д.). Кроме того, при практически идентичных составах и технологии у различных авторов приводятся крайне несопоставимые данные по получаемым характеристикам. В связи с этим несмотря на то, что потенциал данного типа технологии биокарбонизации рассматривается в различных направлениях науки, для его применения в промышленных масштабах при производстве строительных материалов требуется проведение комплексных междисциплинарных исследований.

Таким образом, микробиологическое самовосстановление – это инновационный подход к непрерывному ремонту микротрещин в бетоне, повышающий его долговечность и, таким образом, позволяющий снизить затраты на техническое обслуживание. Вышеупомянутые свойства делают бактерии рода *Bacillus* перспективными в применении микробной карбонатной биоминерализации.

### 1.3 Влияние компонентов биоминерализующего состава на свойства бетонной смеси

Концепция создания высокоэффективных бетонов подразумевает введение в составы не только заполнителей, цемента, воды, но и дополнительных добавок, влияющих на функциональное назначение материала. Для получения строительных и ремонтных растворов и изделий с заданными свойствами, в них вводят добавки различных видов и назначения. Прекурсоры биокarbonатной минерализации способны влиять на физико-химические свойства бетона как по отдельности, так и в составе вводимого биоминерализующего состава. При этом превышение количества вводимых компонентов, входящих в состав биоминерализующего раствора, может негативно влиять на процессы гидратации и набора прочности цементного камня.

Согласно ГОСТ 24211–2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия» п. 3.1 *добавка* – органическое или неорганическое вещество, вводимое в смеси в процессе их приготовления с целью направленного регулирования технологических свойств и/или строительно-технических свойств бетонов и растворов, и/или придания им новых свойств [89]. Такие добавки в зависимости от основного эффекта действия классифицируются на группы (рисунок 1.5): придающие бетонам и растворам специальные свойства, регулирующие свойства бетонных и растворных смесей, регулирующие свойства бетонов и растворов, минеральные добавки.

Ввиду того, что хлорид кальция и мочевины являются наиболее распространенными и эффективными прекурсорами микробной карбонатной биоминерализации, проанализирована выборка публикаций по влиянию  $\text{CaCl}_2$  и  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  на сырьевые компоненты и свойства модифицированных материалов в качестве монодобавок, либо как основной компонент в комплексных добавках в составе цементобетонных смесей (таблицы 1.2, 1.3).

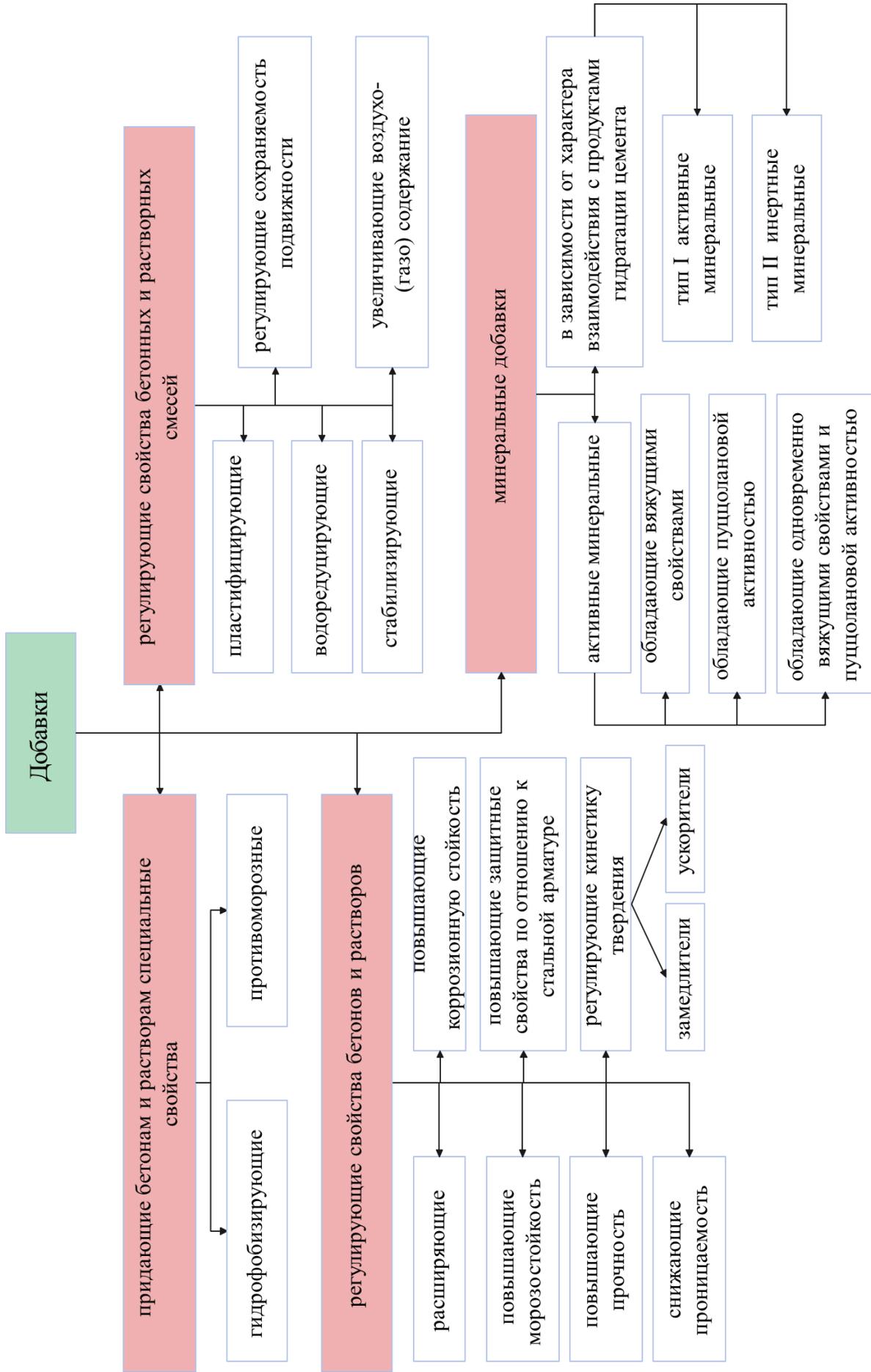


Рисунок 1.5 – Классификация добавок в зависимости от функционального назначения

**Таблица 1.2 – Применение CaCl<sub>2</sub>, вводимой в состав бетонов**

№ п/п	Содержание компонентов в бетоне								Дозировка CaCl <sub>2</sub>	Полученные результаты	Ссылка на источник
	Портландцемент		Заполнители			Добавки		Вода затворения			
	Марка	Кол-во	Песок		Щебень	Наименование	Кол-во				
		Модуль крупности	Кол-во	Фракция, количество							
1	ЦЕМ I 42,5 Н	280 кг/м <sup>3</sup>	2,5	550 кг/м <sup>3</sup>	фракция 5–20 1200 кг/м <sup>3</sup>	Зола	70 кг/м <sup>3</sup>	185 кг/м <sup>3</sup>	7 кг/м <sup>3</sup> (2 % от массы вяжущего)	Повышение прочности на 50 %	[90]
2	ЦЕМ 53 Б	–	2,62	–	–	–	–	В/Ц=0,3	5 и 10 мольные растворы	Более быстрый набор прочности	[91]
3	ЦЕМ I 42,5 Б	500 г	–	1500 г	–	Melflux	0,3 %	В/Ц=0,3	0,5 % и 1 %	Повышение прочности в первые часы на 30–50 %	[92]
4	ПЦ 500-Д0	Ц/П=1:2	Низкомодульный песок	–	–	–	–	В/Ц=0,45 В/Ц=0,60	0,5 %, 1 %, 2 %, 5 %	Повышение прочности на начальном этапе	[93]
5	ПЦ I 50	–	–	–	–	–	–	В/Ц=0,5	3 %	Повышение плотности системы	[94]
6	ПЦ II 52,5	20 г	–	–	–	–	–	В/Ц=0,45	0,12 г 0,24 г	–	[95]
7	ЦЕМ I 32,5Н	290 кг/м <sup>3</sup>	–	1:2,5	1:3,9	–	–	В/Ц=0,6	8 % от массы цемента	–	[96]
8	ЦЕМ I 42,5Н	500	–	1500	–	Melflux	0,3 %	В/Ц=0,38	0,5 %; 1 %	Набор 30 % прочности от марочной в первые сут.	[97]
9	ПЦ II 52,5	30 % масс	–	70 %	–	Доменный	70 %	В/Ц=0,5	1 % масс	Увеличение	[98]

№ п/п	Содержание компонентов в бетоне							Дозировка CaCl <sub>2</sub>	Полученные результаты	Ссылка на источник	
	Портландцемент		Заполнители			Добавки					Вода затворен ия
	Марка	Кол-во	Песок		Щебень	Наименова ние	Кол-во				
		Модуль крупности	Кол-во	Фракция, количество							
				масс		шлак	масс			прочности на сжатие	
10	ЦЕМ I 42,5	–	–	1:3	–	поликарбок силат	0,5 %; 1 %; 2 %	В/Ц=0,5	0,5 %; 1 %; 2 %	Увеличение прочности на сжатие	[99]

**Таблица 1.3** – Применение (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, вводимой в состав бетонов

№ п/п	Содержание компонентов в бетоне							Дозировка (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	Полученные результаты	Ссылка на источник	
	Портландцемент		Заполнители			Добавки					Вода затворен ия
	Марка	Кол-во	Песок		Щебень	Наименова ние	Кол-во				
		Модуль крупности	Кол-во	Фракция, количество							
1	–	530–566 кг	5	1325–1417 кг	–	–	–	192–255 кг	Водные растворы 40 %, 30 %, 20 % и 10 %.	Увеличение количества CaCO <sub>3</sub> в системе	[100]
2	ЦЕМ I 42,5	400	0–2; 2–4; 4– 8; 8–16 мм	30 %, 15 %, 20 %, 35 % по объему	16 мм; 485–662 кг	Суперпласт ификатор	0,5 %	В/Ц = 0,4	6 %	Повышение текучести и прочности	[101]
3	Цемент марки 200 и 500	–	–	Ц/П=1/3	–	–	–	В/Ц = 0,53	0,1-1,5 % от воды затворения	Увеличение текучести, прочности	[102]
4	–	350 кг	–	642,5 кг	430 кг	–	–	В/Ц = 0,5	1 %, 3 %, 5 %, 10 %	Продлевает карбонизацию, при концентрации 5 % увеличивается прочность	[103]

№ п/п	Содержание компонентов в бетоне							Дозировка (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	Полученные результаты	Ссылка на источник	
	Портландцемент		Заполнители			Добавки					Вода затворен ия
			Песок		Щебень	Наименова ние	Кол-во				
Марка	Кол-во	Модуль крупности	Кол-во	Фракция, количество							
5	ЦЕМ 0 42,5	–	–	–	–	–	–	–	от 0,5 до 3 %	Увеличение прочности	[104]
6	–	337,5– 390 кг/м <sup>3</sup>	–	756–936 кг/м <sup>3</sup>	1,60 мм; 667–818 кг/м <sup>3</sup>	Рисовая шелуха	90–130 кг/м <sup>3</sup>	В/Ц=0,3	22,5-130 кг/м <sup>3</sup>	Улучшение текучести	[105]
7	–	300 кг/м <sup>3</sup>	–	–	171–187 кг/м <sup>3</sup>	Суперпласт тификатор	7,05 кг/м <sup>3</sup>	86–162 кг/м <sup>3</sup>	48–144 кг/м <sup>3</sup>	Повышение текучести и долговечности	[106]
8	ЦЕМ I 42,5	400 кг	0–2; 2–4; 4– 8; 8–16 мм	44–622 кг	–	Суперпласт тификатор	0,5 %	160 кг	24 кг	Увеличение прочности относительно контрольных образцов	[107]
9	ЦЕМ I 42,5	400 кг	0–2; 2–4; 4– 8; 8–16 мм	478–613 кг	–	Суперпласт тификатор/ Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,5 % / 4,5 %; 9 %	В/Ц = 0,4	4,5 %; 9 %	Комбинированная добавка увеличивает прочность на 90 и 365 сутки на 108 % и 82 % соответственно	[108]
10	ЦЕМ II 42,5	–	–	–	–	Негашеная известь	1,3,5 %	–	1,3,5 %	Сохранение текучести при транспортировке	[109]

Использование комплексных добавок является более перспективным за счет способности влиять на несколько физико-химических характеристик исследуемого раствора, либо усиление влияния одной из добавок для достижения максимального эффекта.  $\text{CaCl}_2$  является наиболее распространенным ускорителем твердения, поскольку уменьшает начальные и конечные сроки схватывания. Этот процесс обусловлен влиянием хлорида кальция на одну из основных фаз портландцемента – трехкальциевого силиката, отвечающего за высокие показания ранней прочности системы.

Хлорид кальция, наиболее широко используемый ускоритель на основе хлорида в обычном бетоне, может значительно ускорить схватывание и затвердевание цементного теста.

Согласно приведенной выше классификации добавок для бетона хлорид кальция, который используется в биоминерализующем растворе в качестве прекурсора микробной карбонатной биоминерализации, относится к классу добавок регулирующих свойства бетонных смесей, а именно ускоряющих твердение. Чаще всего, хлорид кальция является основным компонентом в добавках-ускорителях твердения, за счет влияния на скорость гидратации трёхкальцевого силиката ( $\text{C}_3\text{S}$ ) и гидрата силиката кальция ( $\text{C-S-H}$ ) на ранних стадиях схватывания бетонной смеси. Не смотря на способность эффективно ускорять схватывание и твердение портландцемента, в больших концентрациях, хлоридные добавки способны негативно влиять на долговечность бетонных изделий [110].

После введения хлористого кальция в систему, благодаря термической реакции, активируются процессы ускоренного протекания гидратации, что в свою очередь приводит к высоким показателям ранней прочности готового изделия. Этот механизм основан на активации воды затворения в процессах гидратации, что сводит к минимуму испарение воды и образованию порового пространства, влияющего на прочностные характеристики. Согласно исследованиям,  $\text{CaCl}_2$  добавлялся в систему в количестве 0,5%, 1%, 2%, 3%, 5%, оптимальная дозировка

варьируется в пределах от 1 % до 3 %, добавление большего количества ускорителя твердения не приводит к заметному увеличению прочности на первые сутки, а также негативно влияет на стальную арматуру при ее использовании в системе (таблица 1.2).

Мочевина вводится отдельно или в комбинации с другими химическими добавками в бетонную смесь для увеличения её подвижности в удобоукладываемости в холодное время года при температуре до  $-10^{\circ}\text{C}$  [104].

Продление срока службы конструкции, возведенной в холодное время года, является одной из важнейших задач в строительстве, поскольку оно напрямую зависит от наличия дефектов, возникших при зимнем бетонировании. Некоторыми авторами было обнаружено, что мочевины улучшает способность сопротивления термическому растрескиванию и свойства бетона в холодных условиях, что направлено на повышение долговечности бетонных материалов и конструкций [103]. Текучесть бетонного раствора при добавлении карбамида повышается за счет понижения внутренней температуры гидратации, а повышение уровня pH производит тормозящий эффект на деструктивные процессы во время гидратации.

Мочевина используется в строительстве в качестве противоморозной добавки, за счет эндотермической реакции при добавлении карбамида к воде, что делает добавку перспективной к применению при зимней заливке. Она оказывает на бетонную смесь пластифицирующие свойства благодаря своим поверхностно-активным свойствам. Карбамид обеспечивает взаимодействие между алюмосиликатными новообразованиями с заполнителем за счет своей способности свободными электронами азота присоединять протоны водорода. Одним из продуктов реакции гидролиза мочевины является углекислый газ, который положительно влияет на процессы карбонизации цементной системы и повышает его долговечность. В исследованиях было выявлено мало информации об использовании мочевины в чистом виде, поскольку она может опустить температуру смеси до  $-10^{\circ}\text{C}$ . Наиболее рациональным является её использование в комплексе с нитрит-нитратом кальция и нитрат-нитрид-хлоридом кальция для

уменьшения температуры до  $-16^{\circ}\text{C}$  [104]. В исследованиях проверялось влияние мочевины на цементную систему, наиболее часто встречающиеся концентрации варьируются в пределах 0,5% до 6%. Максимальное положительный пластифицирующий эффект достигается при использовании 1% в чистом виде, увеличение концентрации является не рациональным, поскольку положительный эффект не увеличивается (таблица 1.3).

Углеводосодержащие добавки являются сильнейшими замедлителями твердения бетонных смесей, благодаря способности сорбироваться на поверхности цементного клинкера, образование слоя сахаров препятствует нормальному течению гидратация, откладывая сроки схватывания. При введении добавок на основе сахаров, стоит учитывать рациональные дозировки для придания оптимальных пластифицирующих свойств. Количество вводимого модификатора смеси варьируется в пределах 0,3%–0,5%, увеличение количества может привести к резкому замедлению твердения, что плохо отразится на прочностных характеристиках изделия [96].

Исходя из изученных литературных источников целесообразно подобрать оптимальные условия для получения ремонтного состава, минимизировав возможные негативные последствия от компонентов биоминерализующего состава на характеристики растворной смеси и затвердевшего ремонтного состава.

## 1.4 Выводы

1. Показано, что закон сродства структур основывается на том, что структура и свойства материалов, входящих в состав бетона, должны быть согласованы друг с другом для достижения оптимальных характеристик. Все компоненты (цемент, заполнители, вода, добавки) должны быть совместимы по своим физико-химическим свойствам. Структура бетона (пористость, распределение зерен и т.д.) должна обеспечивать максимальное сцепление между частицами и минимизировать количество пустот. Рациональное сочетание

компонентов увеличивает прочность, устойчивость к трещинообразованию и долговечность бетона.

2. Отмечено, что совмещение рециклированных заполнителей с технологией микробной карбонатной биоминерализации представляет собой перспективное направление в строительной отрасли, которое улучшает характеристики ремонтного состава и базового материала. Показано, что использование РцЗ является дополнительным центром зародышеобразования как подложка и источником ионов кальция как инициатор карбонатогенной активности бактерий.

3. Показано, что микробная карбонатная биоминерализация – это процесс, при котором микроорганизмы способствуют образованию карбонатных минералов, таких как кальцит. Этот процесс происходит через метаболическую активность микроорганизмов, которые выделяют углекислый газ, изменяя рН окружающей среды и способствуя осаждению карбонатов. Он находит применение в строительстве, например, для улучшения прочности бетона и ремонта трещин. Также этот метод используется в экологии для восстановления загрязненных территорий и контроля эрозии.

4. Проведен анализ влияния прекурсоров биоминерализации как монокомпонентных добавок на изменения свойства цементобетонных растворов. Показано, что введение хлорида кальция ускоряет процесс гидратации цемента, что приводит к более быстрому схватыванию и твердению бетона, повышает прочность бетона на сжатие и растяжение, особенно в раннем возрасте, уменьшает водоцементное соотношение, улучшает морозостойкость за счет снижения образования пор в бетоне. Мочевина широко применяется в качестве одного из компонентов комплексных противоморозных добавках в составе бетонных смесей при зимнем бетонировании, при этом она увеличивает текучесть раствора и прочность бетона.

## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные исследования выполнялись в лабораториях кафедры «Материаловедение и технологии материалов», Инновационного научно-образовательного и опытно-промышленного центра «Наноструктурированных композиционных материалов» (ИНО и ОПЦ НКМ), биолaborатории Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова с применением оборудования Центра коллективного пользования.

### 2.1 Объекты исследований

#### 2.1.1 Бактерии, используемые для карбонатной биоминерализации в бетоне

Бактериальный род *Bacillus* является приоритетным в исследованиях по причине широкого ареала распространения представителей данного рода, а также из-за высокой резистивности к физико-химическим изменениям окружающей среды и патогенным агентам. В качестве биологических агентов, вызывающих первичную стадию фазового перехода, в рамках работы использовались бактериальные штаммы: *Bacillus pumilus* (ВКМ В-23), *Bacillus megaterium* (ВКМ В-40), *Lysinibacillus sphaericus* (ВКМ В-509), *Sporosarcina pasteurii* (ВКМ В-513), полученные из Всероссийской коллекции микроорганизмов (ВКМ) Института биохимии и физиологии микроорганизмов им Г.К. Скрыбина Российской академии наук (ИБФМ РАН). Выбор был обоснован отсутствием патогенности и токсичности у этих бактерий согласно СП 1.3.2322–08 «Безопасность работы с микроорганизмами III–IV групп патогенности (опасности) и возбудителями паразитарных болезней» и их способностью продуцировать уреазу.

*Bacillus pumilus* (ВКМ В-23) – грамположительные аэробные спорообразующие палочки, имеют высокую устойчивость к изменениям окружающей среды. Используются в аграрном хозяйстве в качестве активного фунгицидного агента. Центральное расположение эллипсоидной споры.

*Bacillus megaterium* (ВКМ В-40) – палочковидные, грамположительные аэробные мезофильные спорообразующие бактерии рода *Bacillus*. Длина клетки до 4 мкм, диаметр 1,5 мкм. Широко используются как удобрение, поскольку является почвенным сапрофитом (разлагает органические соединения на более простые). Группы *Bacillus megaterium* встречаются цепочками соединёнными полисахаридами на клеточных стенках микроорганизмов. Благодаря спорообразованию *Bacillus megaterium* могут выживать в экстремальных условиях с резкими перепадами температур. Спора овальная в центре или на ближнем конце.

*Lysinibacillus sphaericus* (ВКМ В-509) представляет собой грамположительную, мезофильную бактерию палочковидной формы. Чаще всего встречается в почвах. Выделяет фермент уреазу, участвующую в осаждении карбоната кальция. Штамм имеет высокие показатели жизнедеятельности в щелочной среде (рН до 10) и в средах с высокой концентрацией мочевины (до 3 М). Образовывает эндоспоры, сохраняющие жизнеспособность бактерии в течение длительных периодов времени. В вегетативном состоянии активно используется как инсектицид.

*Sporosarcina pasteurii* (ВКМ В-513) – грамположительная бактерия, имеющая палочковидную форму. Известна прежде всего как как агент биологической цементации песка в природных условиях. Способна образовывать эндоспоры в условиях окружающей среды, чтобы увеличить свою выживаемость, благодаря этому выживает в щелочной среде при рН 11,2. Имеет размеры от 0,5 до 1,2 мкм в ширину и от 1,3 до 4,0 мкм в длину.

### **2.1.2 Прекурсоры микробной карбонатной биоминерализации**

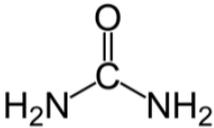
С целью стимуляции уреазной ферментативной активности бактерий и продуцирования кристаллов карбоната кальция применялись следующие **прекурсоры:**

- $\text{CaCl}_2$  «ЧДА» производства ЗАО «Вектон» (ТУ 6-09-4711-81) [111] (таблица 2.1);
- $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  «ЧДА» производства ООО ПО «УфаХимПроект» (ГОСТ 6691–77) [112] (таблица 2.2).

**Таблица 2.1** – Нормативные показатели  $\text{CaCl}_2$  «ЧДА»

Показатель	Значение
Химическая формула	$\text{CaCl}_2$
Структурная формула	$\text{Cl}-\text{Ca}-\text{Cl}$
Массовая доля хлористого кальция, %, не менее	97
Массовая доля калия и натрия, %, не более	0,5
Массовая доля щелочей в пересчете на $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , %, не более	0,1
Массовая доля магния, %, не более	0,1

**Таблица 2.2** – Нормативные показатели  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  «ЧДА»

Показатель	Значение
Химическая формула	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$
Структурная формула	
Массовая доля карбамида ( $\text{CH}_4\text{ON}_2$ ), %, не менее	9,98
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,003
Массовая доля остатка после прокаливания (в виде сульфатов), %, не более	0,01
Массовая доля сульфатов ( $\text{SO}_4$ ), %, не более	0,001
Массовая доля хлоридов ( $\text{Cl}$ ), %, не более	0,001
Массовая доля железа ( $\text{Fe}$ ), %, не более	0,0001
Массовая доля тяжелых металлов ( $\text{Pb}$ ), %, не более	0,0002
Массовая доля свободного аммиака ( $\text{NH}_3$ ), %, не более	0,005

Показатель	Значение
Массовая доля биурета, %, не более	0,1

Хлорид кальция (CaCl<sub>2</sub>) – белые кристаллы плотностью 2,15 г/см<sup>3</sup>, температура плавления 772 °С. Обладает высокими гигроскопическими свойствами. Растворимость (г на 100 г Н<sub>2</sub>O): 74 (20 °С) и 159 (100 °С). Является источником кальция для ферментативной активности бактериальных культур в процессе микробной карбонатной биоминерализации.

Мочевина (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) – белые кристаллы горького вкуса, температура плавления 180–182 °С (при быстром нагревании; при медленном – разлагается); умеренно растворима в воде, метаноле, пиридине, хорошо – в 50 %-ном водном пиридине. Мочевина используется в микробной карбонатной биоминерализации в качестве источника азота и углерода для бактерий. Она вызывает гидролиз мочевины с последующей секрецией фермента уреазы.

*Питательной средой* для роста бактериальных культур являлся раствор, имеющий в своем составе:

– пептон для бактериологических питательных сред сухой производства ООО НИЦФ, г. Санкт-Петербург (ТУ 9385-060-39484474-2009) [113] (таблица 2.3);

– D-глюкозу (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) производства ЗАО «Вектон» (ГОСТ 6038–79) [114] (таблица 2.4).

**Таблица 2.3** – Физико-химические показатели пептона

Показатель	ТУ 9385-060-39484474-2009	Фактически
Описание	Мелкодисперсный, однородный порошок бело-желтого цвета	Соответствует
Растворимость	1 г порошка полностью растворяется в 100 мл дистиллированной воды	1 г порошка полностью растворился в 100 мл дистиллированной воды

Показатель	ТУ 9385-060-39484474-2009	Фактически
	при перемешивании при температуре от 18 до 25 °С в течение 5 мин. Раствор имеет цвет от светло-желтого до желтого	при перемешивании при температуре от 18 до 25 °С в течение 5 мин. Раствор имеет светло-желтый цвет
Прозрачность	1 % раствор прозрачный	Соответствует
рН раствора	От 6,5 до 7	6,7
Общий азот, %	От 14 до 17	14
Белок	Не допускается	Отсутствует
Хлориды (натрия хлорид), %	Не более 1	Менее 1

**Таблица 2.4** – Физико-химические показатели D-глюкозы

Показатель	ГОСТ 6038–79	Фактически
Описание	Белый кристаллический порошок, сладкого вкуса	Соответствует
Массовая доля вещества	99	97,5
Растворимость	Легкорастворимый в воде, умеренно растворимый в спирте	Соответствует
Прозрачность	раствор прозрачный	Соответствует
рН раствора	6 г 0,1 М NaOH 0,15 мл	0,12 мл
Массовая доля влаги, %, не более	1	0,9
Массовая доля сульфатной золы, %, не более	0,1	0,04

**Условия подготовки прекурсоров.** Хлорид кальция растворяли в дистиллированной воде, исходя из пропорции 20 г/л, с последующим автоклавированием при 120 °С 20 мин. Гранулированная мочеви́на

предварительно подвергалась стерилизации в сухожаровом шкафу при температуре 100 °С в течение 20 мин с последующим растворением в стерильной дистиллированной воде с CaCl<sub>2</sub> исходя из пропорции 20 г/л.

### 2.1.3 Сырьевые компоненты для получения цементобетона

В качестве сырья техногенного происхождения для получения цементобетона использовались: некондиционный стеновой керамзитцементный блок (СКЦт) производства АО «Завод ЖБК-1» после 5–8 лет хранения, дробленный на щековой дробилке ЩД 10. Дробление производилось с целью исследования возможности использовать рециклированный бетонный лом в качестве заполнителя, являющегося альтернативной традиционным. Для исследования использовался следующий зерновой состав, мм: 0,315–0,63; 0,63–1,25; 1,25–2,5.

Образцы цементного камня с рециклированным заполнителем (РцЗ) из дробленного СКЦт, предназначенные для оценки степени карбонатной биоминерализации при использовании различных фракций, были получены на основе портландцемента типа ЦЕМ I (таблицы 2.5, 2.6), класса прочности 42,5, нормальнотвердеющий, производства ОА «Себряковцемент», г. Михайловка, Волгоградская обл. (ГОСТ 31108–2020 [115]).

**Таблица 2.5** – Минеральный состав цементного клинкера

Наименование минерала	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	прочее
Содержание, %	61,7	17,2	5,5	13,6	2

**Таблица 2.6** – Свойства цементного камня

Показатели	Значения
Класс прочности, МПа	42,5Н
Нормальная плотность, %	26,25

Показатели	Значения
Прочность в возрасте 2 суток, МПа	19,65
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	336
Начало схватывания, мин	70

## 2.2 Методы исследований

### 2.2.1 Методы оценки жизнедеятельности бактерий

Для получения накопительных культур бактериальные микроорганизмы *Bacillus pumilus* (ВКМ В-23), *Bacillus megaterium* (ВКМ В-40), *Lysinibacillus sphaericus* (ВКМ В-509), *Sporosarcina pasteurii* (ВКМ В-513) культивировались в жидкой питательной среде на основе пептона с добавлением глюкозы (10 г/л) как источник энергии для обеспечения биохимических процессов микроорганизмов посредством мембранопроникающего переноса.

**Идентификацию микробиологических культур** проводили на основании культурно-морфологических и физиолого-биохимических признаков.

**Подсчет клеток** при количественном учете микроорганизмов проводился методом оптической световой микроскопии в счетной камере Горяева. Под микроскопом, сфокусированным на сетку камеры Горяева, контролировалось равномерное распределение микроорганизмов на ней. По правилу подсчета Егорова учитывались клетки, находящиеся внутри квадрата и на его левой и верхней грани, находящиеся на правой и нижней гранях не принимались во внимание. Считали число клеток в 5 горизонтальных и 15 диагональных больших квадратах, после чего определяли число клеток (x) в 1 мл исследуемой взвеси по формуле 2.1 [116]:

$$x = \frac{a}{20} \cdot N \cdot k \cdot b, \quad (2.1)$$

где a – число клеток в 20 квадратах; N = 225 – число больших квадратов в камере Горяева; k – коэффициент, равный величине, обратной объему камеры Горяева

( $v=0,9 \text{ мм}^3 = 0,9 \times 10^{-3} \text{ мл}$ );  $b$  – разведение исходной взвеси микроорганизма.

Коэффициент, равный величине, обратной объему камеры Горяева рассчитывали по формуле 2.2:

$$k = \frac{1}{v} = \frac{1}{0,0009} = 1111, \quad (2.2)$$

где  $v$  – объем камеры Горяева.

С целью оценки жизнеспособности бактерий в образцах цементобетона производился высев смывов с внутренней части разлома образцов на агаризованную среду в чашки Петри. Культивирование посевов производилось в термостате при  $37^\circ \text{C}$  48 часов, после чего также проводился подсчет клеток.

### 2.2.2 Методы исследования свойств минеральных сырьевых компонентов

*Идеальная гранулометрическая кривая по Фуллеру* описывается следующим уравнением (2.3) [118]:

$$A = 100 \cdot \sqrt{\frac{d_i}{D}}, \% \quad (2.3)$$

где  $A$  – проход через сито с  $d$ , мм выраженный, масс. %;  $d_i$  – размер ячейки сита, мм;  $D$  – наибольший размер зерна в смеси, мм.

Состав определялся методом фазового *химического анализа* на автоматизированных рентгеновских дифрактометрах общего назначения ДРОН–3 и ДРОН–4–07. Съемка порошкообразных образцов производилась за счет угловых сканирующих устройств с диапазоном перемещения блоком детектирования от  $5$  до  $90^\circ$  и шагом перемещения углового блока детектирования от  $0,02$  до  $30^\circ$ . Результатом измерений является угловая зависимость коэффициента отражения рентгеновского излучения определенной длины волны от многослойной структуры, с последующим преобразованием программным обеспечением полученных данных в графики.

*Метод световой оптической микроскопии.* Стереоскопический микроскоп Ломо МСП-2 вариант 3 использовался для анализа шлифа поверхности образцов цементного камня, изучения крупного заполнителя в системе,

исследования контактных зон заполнителя с цементной матрицей, а также исследования морфологии индуцированных новообразований образований.

Для получения достоверных результатов исследования фотофиксация при микроскопических методах исследования осуществлялась в нескольких различных точках наблюдения.

*Метод сканирующей электронной микроскопии* высокого разрешения (микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU), включающий энергодисперсионный спектрометр (ЭДС) X-MAX 50 Oxford Instruments NanoAnalysis для электронно-зондового микроанализа, где источник электронов – Катод Шоттки высокой яркости для получения изображений высокого разрешения, высокой контрастности с низким уровнем шумов, применялся для исследования структурообразования цементной матрицы, характеристики микроморфологии синтезированных кристаллов и их агрегатов. Для получения микрофотографий сухие кристаллы новообразований фиксировались на проводящем двустороннем углеродном скотче с расположением на подставки для образцов; образцы цементного камня и бетона помещались на подставку для образцов без дополнительно применения скотча. Далее образцы напылялись хромом для отвода с поверхности кристаллов электрического заряда.

### **2.2.3 Методы исследования физико-механических свойств цементного раствора, цементного камня и мелкозернистого бетона**

*Изготовление образцов цементного камня.* Вяжущее и вода затворения первоначально смешивались в чаше при В/Ц=0,32 с последующим переносом в смеситель для дальнейшего перемешивания. Для достижения однородности смеси смеситель останавливали и переносили цементное тесто с краев в центр емкости кельмой. Общая продолжительность смешивания составила 3 минуты. Далее цементным тестом заполнялись формы с размерами ячеек 20×20×20 мм. Уплотнение смеси в формах производилось на вибрационном столе. Распалубка

осуществлялась по истечении 24 ч. С целью достижения нормативных значений прочности, образцы-кубы цементного камня были подвержены тепловлажностной обработке по режиму 1,5+6+1,5 ч при 60 °С, с последующим обеззараживанием ультрафиолетовым облучением с целью устранения воздействия иных микроорганизмов на результаты эксперимента. Временной интервал исследований всех проведенных экспериментов составлял 28 суток, для согласно набору нормируемой прочности бетона. Для каждого испытания заформовывалось по три образца. Для чистоты эксперимента образцы хранились в эксикаторе и отбирались каждый 3, 7, 14, 21, 28 сутки.

**Изготовление образцов цементобетона.** Для получения образцов мелкозернистого бетона применялся цемент ЦЕМ I 42,5Н производства ОА «Себряковцемент», г. Михайловка, Волгоградская область (ГОСТ 31108–2020 [119]). В качестве заполнителя использовался рециклированный заполнитель различных фракций, (АО «Завод ЖБК-1», Белгородская обл.); вода затворения, соответствующая ГОСТ 23732–2011 [120].

Цементное тесто укладывалось в формы с размерами ячеек 20×20×20 мм. Распалубка осуществлялась по истечении 24 ч. С целью достижения нормативных значений прочности, образцы-кубы цементного камня были подвержены тепловлажностной обработке по режиму 1,5+6+1,5 ч при 60 °С, с последующим обеззараживанием ультрафиолетовым облучением с целью устранения воздействия иных микроорганизмов на результаты эксперимента. Для каждого испытания заформовывалось по три образца. Для чистоты эксперимента образцы хранились в эксикаторе и отбирались для испытаний каждые 3, 7, 14, 21, 28 суток.

**Определение нормальной плотности и сроков схватывания** осуществлялось по ГОСТ 310.3–76 [121]. Испытания проводились на приборе Вика при помощи пестика (измерение нормальной плотности) и иглы (сроки схватывания). Для проведения испытаний вяжущее смешивалось с водой затворения в чаше в течении 5 минут, далее смесь перемещалась в кольцо прибора Вика за один прием и встряхивалось 5–6 раз, остатки теста срезались с верхних краев кольца.

Нормальная густота определялась путем высвобождения стержня прибора с установленным пестиком, через 30 секунд проводилось измерения по шкале погружения, нормальной считается густота при которой пестик не доходит до основания на 5–7 мм. Измерение сроков схватывания происходило каждые 10 минут, путем погружения иглы в смесь, начальным значением является время добавления воды к вяжущему, а окончанием считается момент, когда игла погружается в смесь на 1–2 мм.

**Измерение прочности образцов** производится по ГОСТ 10180–2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» [122]. При испытании на сжатие образцы-кубы помещаются на нижнюю плиту прессы и подводят верхнюю плиту к опорной грани образца. Нагружение на образец производится при постоянной скорости до полного разрушения.

**Определение водопоглощения бетона** осуществлялось в соответствии с ГОСТ 12730.3–2020 «Бетоны. Метод определения водопоглощения» [123]. Водопоглощение бетона  $W_M$  по массе определяют по формуле 2.8:

$$W_M = \frac{m_c - m_B}{m_c} \cdot 100\%, \quad (2.8)$$

где  $m_c$  – масса высушенного образца, г;  $m_B$  – масса водонасыщенного образца, г.

Погрешность при исследовании должна составлять не более 0,1 %. Для определения водопоглощения образцы помещались в емкость с водой с температурой 20 °С согласно ГОСТ 23732 [120], таким образом, что уровень воды в емкости выше верхнего уровня образцов на 50 мм. Цементный камень размещался на пластиковую сетку для доступа жидкости со всех сторон. После выдержки в жидкости цементный камень взвешивали через 24 часа, предварительно вытерев образцы влажной тканью.

**Реотехнологические характеристики** исследовались согласно ГОСТ 10181-2014 [124]. Раствор заливается в предварительно протертый влажной тканью конус на половину объема и уплотняется 15 штыкованиями металлической штыковкой, затем наполняют раствор с небольшим избытком и уплотняют 10 штыкованиями, излишки срезаются. После встряхивания на столике 30 раз за  $30 \pm 5$

секунд, после этого штангенциркулем измеряют диаметр основания конуса и измеряется диаметр расплыва конуса, исходя из полученных данных количество вводимой воды в раствор уменьшается или увеличивается.

**Определение прочности сцепления с основанием** проводилось согласно ГОСТ Р 56378-2015 [125]. Компоненты ремонтной смеси перемешиваются и укладываются на контактную поверхность образцов плиток, излишки удаляются образцы плитки наносится ремонтная смесь. Полученные образцы выдерживают в формах при температуре воздуха  $21\pm 2^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, укрыв полиэтиленовой пленкой, а затем извлекают из форм и выдерживают в воде при температуре  $20\pm 2^\circ\text{C}$  в течение 27 суток. Перед испытанием из плиты выпиливаются образцы-керны. С помощью быстротвердеющего клея к образцам прикрепляются металлические штампы. С помощью переносного прибора для испытания на отрыв, фиксируется максимальная нагрузка, достигнутая при испытании.

**Прогнозируемая прочность** исследуемых составов была произведена на основании теории переноса по методике, предложенной Рахимбаевым Ш.М., и показана расчетом долгосрочной прочности материала [126].

**Определение гидрофобности по контактному углу смачивания.** Оценка гидрофобности поверхности исследуемых образцов проводилась по результатам угла смачивания поверхности, полученным на приборе Kruss DSA 30 при использовании программного обеспечения ADVANCED по методу лежащей капли.

## 2.3 Выводы

1. В качестве биологических агентов, для карбонатной биоминерализации цементных материалов, в рамках работы использовались бактериальные штаммы: *Bacillus pumilus* (ВКМ В-23), *Bacillus megaterium* (ВКМ В-40), *Lysinibacillus sphaericus* (ВКМ В-509), *Sporosarcina pasteurii* (ВКМ В-513), полученные из Всероссийской коллекции микроорганизмов (ВКМ) Института биохимии и физиологии микроорганизмов им Г.К. Скрыбина Российской академии наук

(ИБФМ РАН). С целью стимуляции уреазной ферментативной активности бактерий применяли прекурсоры  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CaCl}_2$ .

2. Оценка жизнедеятельности бактериальных культур проводилась при помощи стереоскопической микроскопии, а участие микроорганизмов в структурообразовании цементного камня в процессе микробно-индуцированного осаждения кальцита изучалось с помощью растровой электронной микроскопии.

3. При исследовании сырьевых материалов использовались: исследование гранулометрического состава заполнителя, расчет плотности упаковки, определение характеристик вяжущего.

4. Для оценки вклада биоминерализации на физико-механические свойства цементного раствора, цементного камня и бетона были проведены исследования согласно нормативной документации по ГОСТам: 310.3–76, 10180–2012, 12730.3–2020, 10181–2014, 56378-2015.

5. Для оценки влияния системы компонентов бетона на жизнедеятельность микроорганизмов были взяты смывы с образцов для изучения продуцирующей способности микроорганизмов.

### **3 ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ БИОМИНЕРАЛИЗУЮЩЕГО СОСТАВА НА ЦЕМЕНТНУЮ СИСТЕМУ**

Согласно закону сродства структур, для повышения долговечности и обеспечения архитектурного соответствия ремонтного раствора ремонтируемой поверхности, необходимо использование материала, наиболее соответствующего по составу и свойствам базовому композиту. Исходя из того, что в бетонах, подвергнутых длительной эксплуатации, имеющих дефекты структуры и требующие ремонта, в силу естественной карбонизации минеральный состав изменен в сторону повышения доли карбонатов кальция, логичным является необходимость введения в ремонтные составы компонентов, обеспечивающих фазово-структурное сродство в системе «реликтовый композит – ремонтный раствор».

В этой связи *рабочей гипотезой* исследования стало предположение о том, что использование биоминерализующего состава в качестве модифицирующего компонента ремонтных смесей, обеспечивающего протекание процессов биокарбонизации, в совокупности с добавкой рециклированного заполнителя, будет способствовать уплотнению растворной части, герметизации мест заделки повреждений, предупреждению отслаивания, и пролонгации процессов за счет самозалечивания микродефектов. Идея встраивания процессов микробной карбонатной биоминерализации при проектировании ремонтных смесей согласуется с основными положениями закона сродства структур.

#### **3.1 Дизайн исследования для проведения сегментированного эксперимента**

Обобщение теоретической информации по исследуемой тематике в области материаловедения, биохимии и минералогии, а также подбор микроорганизмов основывался на их способности участвовать в биоминерализации в искусственной среде цементной системы. Анализ исследований по данной тематике в работах зарубежных и отечественных авторов позволил систематизировать как

морфологию продуцированных новообразований, так и способы введения бактериального агента и прекурсоров для синтеза биокарбонатов в строительном материале. Для реализации технологии биокарбонизации выбран один из вариантов введения инициаторов биоминерализации в состав цементной смеси путем замещения части воды затворения.

Для решения поставленных задач и достижения заявленной цели исследования разработана декомпозиция с выделением трех этапов (рисунки 3.1, 3.2).



**Рисунок 3.1** – Декомпозиция изучения продуцирующей способности бактерий-инициаторов карбонатной биоминерализации, разработки и исследования влияния биоминерализующего состава на цементную систему

Этап III. Исследование цементной матрицы, модифицированной биоминерализующим составом	
Показатель	Метод / Методика
Прочность на сжатие	ГОСТ 10180-2012
Прочность на изгиб	
Фазовый состав	РФА
Макро- и микроструктура	РЭМ
Жизнедеятельность бактерий	Счетная камера Горяева
Измерение динамики водопоглощения	ГОСТ 12730.3–2020
Прогнозируемая прочность вяжущих	Методика расчёта Ш.М. Рахимбаева

**Рисунок 3.2** – Декомпозиция изучения модифицированной биоминерализующим составом цементной матрицы

*I этап. Оценка жизнедеятельности микроорганизмов.* Первый этап исследования заключается в подборе рационального состава и концентрации компонентов питательной среды для культивирования бактерий. Для этого проведена оценка способности рассматриваемых культур продуцировать уреазу для гидролиза карбамида. При моделировании состава биоминерализующей среды проанализирована жизнеспособность бактерий при разных уровнях pH и различных концентрациях питательных компонентов путем подсчета клеток в камере Горяева.

*II этап. Оценка влияния компонентов разрабатываемых составов на свойства цементного теста.* Поскольку новообразования синтезируются при особых условиях, а некоторые компоненты биоминерализующего состава могут негативно влиять на прочность и сроки схватывания вяжущего, то на данном этапе проводился подбор оптимальной концентрации микроорганизмов, отдельных компонентов питательной среды и прекурсоров.

**III этап. Исследование цементной матрицы, модифицированной биоминерализующим составом.** На данном этапе происходило изучение физико-механических свойств модифицированной биоминерализующим составом цементной матрицы. Прогнозирование прочности цементной матрицы, модифицированной биоминерализующим составом, производился путем расчета по методике Рахимбаева Ш.М. [126]. Проанализирована способность микроорганизмов к продуцированию кальцита в условиях твердения вяжущего, а так же влияние материала на их нормальную жизнедеятельность.

Таким образом, получение частных результатов согласно этапам декомпозиции позволило разработать рациональный состав биоминерализующего раствора и обосновать технологические подходы введения бактериальных культур и прекурсоров в системе «цементный камень – биоминерализующий состав».

### **3.2 Исследование продуцирующей способности микроорганизмов рода *Bacillus* в системе «бактериальная культура – питательный раствор»**

Исследования по накоплению биомассы бактериальными штаммами рода *Bacillus* [127, 128] проводилось в селективной питательной среде (пептон – 30 г/л; D-глюкоза – 10 г/л) в колбе Эрленмейера на круговой качалке в течение 36 ч. Исходя из кинетики роста бактерий установлены закономерности и определены границы фаз (таблица 3.1). Так для *B. pumilus* (ВКМ В-23) характерна более длительная лаг-фаза, соответствующая 4 ч. Переходная фаза для всех исследуемых бактерий составила 2 ч. Экспоненциальная фаза роста *B. megaterium* (ВКМ В-40) и *L. sphaericus* (ВКМ В-509) наблюдалась с 6 до 16 ч, а для *S. pasteurii* (ВКМ В-513) продлилась до 24 ч. Максимальная скорость роста зафиксирована у *B. pumilus* (ВКМ В-23) –  $4,86 \times 10^5$  кл/мл на 24 ч.

Стационарная фаза характеризуется процессами снижения продуктивности в виду лимитирующей концентрации питательных компонентов (36 ч). Минимальные значения числа клеток зафиксированы в образцах с *S. pasteurii*

(ВКМ В-513) –  $0,28 \times 10^5$  кл/мл, а максимальные – в образцах с бактериальным инокулятом *V. pumilus* (ВКМ В-23) –  $3,58 \times 10^5$  кл/мл. Таким образом, скорость роста бактерий характеризуется видоспецифическими особенностями микроорганизмов.

**Таблица 3.1** – Динамика накопления биомассы, кл/мл,  $10^5$

Штамм \ Часы	2	4	6	8	12	16	20	24	28	32	36
<i>V. megaterium</i> (ВКМ В-40)	0,22	3,64	3,82	3,87	4,27	4,34	4,27	3,96	3,47	3,19	2,82
<i>V. pumilus</i> (ВКМ В-23)	0,11	0,12	0,47	0,74	0,93	2,63	4,69	4,86	4,23	3,83	3,58
<i>S. pasteurii</i> (ВКМ В-513)	0,14	0,28	0,31	0,41	0,53	0,59	0,64	0,74	0,5	0,34	0,28
<i>L. sphaericus</i> (ВКМ В-509)	0,17	0,76	0,83	0,94	1,07	1,17	1,12	1,07	1,02	0,85	0,61

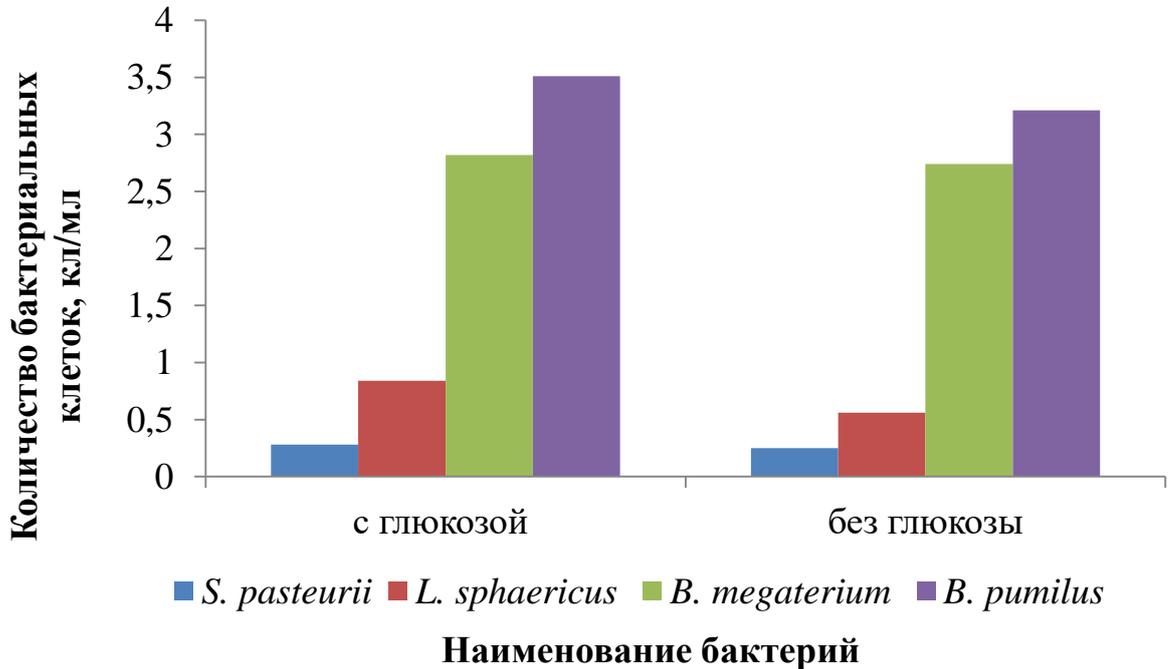
Цветовая градация фаз роста бактерий:

	– лаг-фаза;		– переходная фаза;		– экспоненциальная фаза;		– стационарная фаза
---	-------------	---	--------------------	---	--------------------------	---	---------------------

В виду того, что эффективность процесса кристаллизации напрямую зависит от количества биомассы [129], для ее максимального наращивания в более короткие временные периоды вводили источники углерода, в частности D-глюкозу. Оценка влияния D-глюкозы проводилась при добавлении компонента в концентрации 10 г/л после 36 ч инкубирования. По результатам исследования наблюдается рост биомассы у всех штаммов, но максимальный показатель зафиксирован у *V. pumilus* (ВКМ В-23) –  $0,3 \times 10^5$  кл/мл (рисунок 3.3).

Микробная карбонатная биоминерализация – это процесс кристаллизации, в результате которого образуется карбонат кальция за счет метаболической активности бактерий различными путями. Уреазный путь подробно рассмотрен

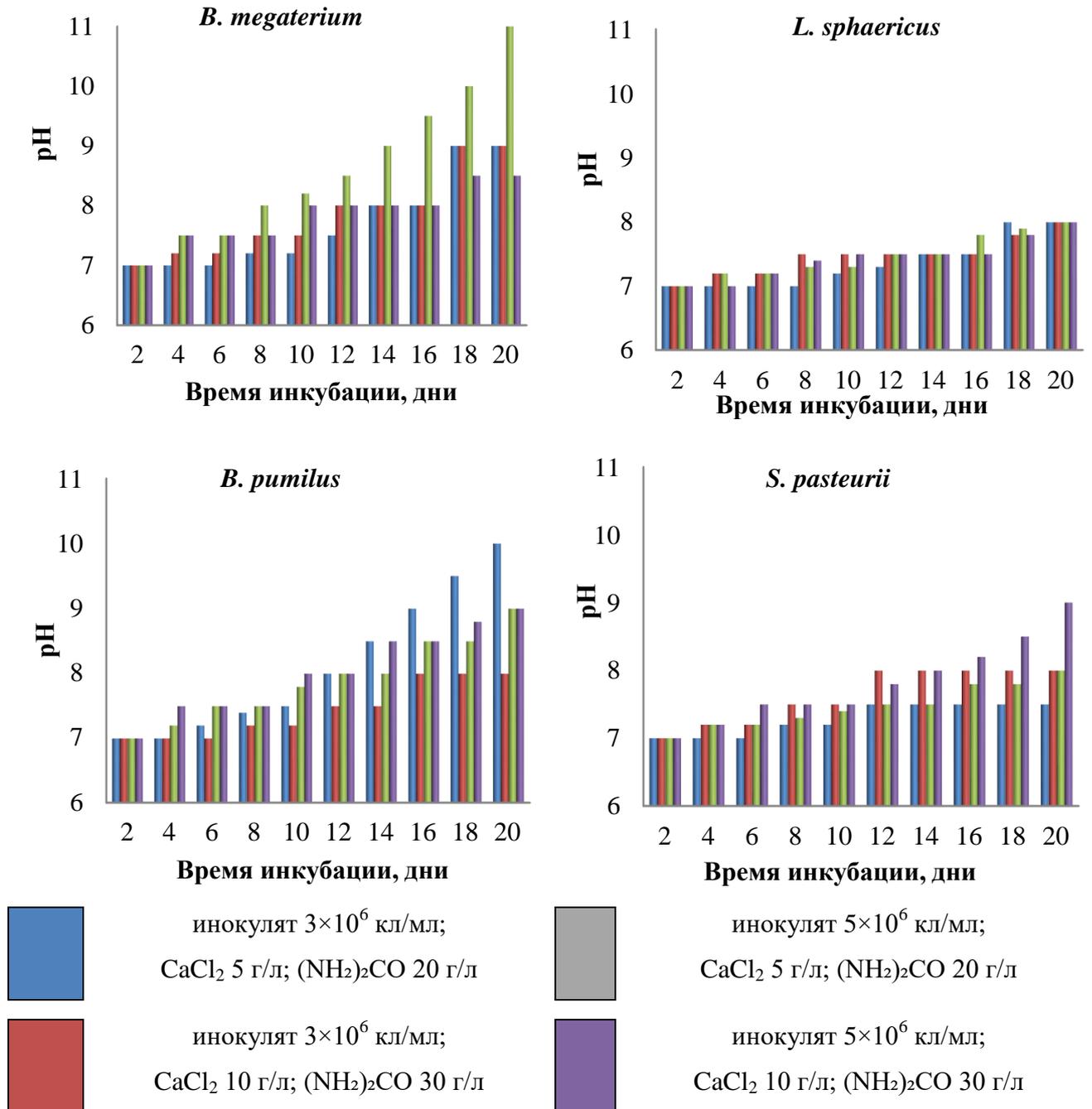
отечественными и зарубежными исследователями [44–75], при котором создаются благоприятные условия для осаждения минералов за счет контролируемых реакций.



**Рисунок 3.3** – Количество биомассы бактерий при добавлении D-глюкозы и без нее через 36 ч культивирования

Бактерии, продуцирующие уреазу, гидролизуют мочевины до  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Образующийся  $\text{NH}_3$  приводит к повышению щелочности среды, что способствует образованию  $\text{CaCO}_3$  в результате взаимодействия  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Таким образом, согласно литературным данным для синтеза биогенных кристаллов карбоната кальция в результате ферментативной активности бактерий рода *Bacillus* требуются индукторы карбонатной преципитации, в качестве которых выступают прекурсоры  $\text{CaCl}_2$  и  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . Имея схожие метаболические пути ферментативной активности, бактерии *B. megaterium*, *B. pumilus*, *S. pasteurii* и *L. sphaericus* увеличивают уровень pH в кристаллизационной среде (рисунок 3.4).

Максимальный показатель pH зафиксирован в образцах с инокулятом *B. megaterium* в концентрации  $5 \times 10^6$  кл/мл с добавлением  $\text{CaCl}_2$  5 г/л и  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  20 г/л. При этом увеличение хлорида кальция и мочевины приводит к снижению pH до 8,5.



**Рисунок 3.4** – Влияние концентраций прекурсоров и бактериального инокулята на pH кристаллизационной среды

В колбах с *L. sphaericus* уровень pH на 20 сутки достиг показателя 8 независимо от концентрации клеток и прекурсоров. Штамм *B. pumilus* показал максимальную продуцирующую способность при минимальных концентрациях как бактериального инокулята, так и прекурсоров (инокулят 5×10<sup>6</sup> кл/мл; CaCl<sub>2</sub> 5 г/л; (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO 20 г/л). Эксперименты показали, что при культивировании *S. pasteurii* pH среды на 20 сутки достигает 9 при численности бактерий 5×10<sup>6</sup> кл/мл;

CaCl<sub>2</sub> 10 г/л; (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO 30 г/л.

Таким образом, при 20-ти суточном культивировании бактерий происходит защелачивание среды на 4 единицы при введении *B. megaterium* и на 3 единицы при введении *B. pumilus* (таблица 3.2).

**Таблица 3.2** – Зависимость уровня защелачивания среды от модификации условий культивирования на 20 сутки

Модификация условий культивирования	ΔpH*			
	<i>B. megaterium</i>	<i>B. pumilus</i>	<i>S. pasteurii</i>	<i>L. sphaericus</i>
инокулят 3×10 <sup>6</sup> кл/мл; CaCl <sub>2</sub> 5 г/л; (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 20 г/л	2	3	1	0,5
инокулят 3×10 <sup>6</sup> кл/мл; CaCl <sub>2</sub> 10 г/л; (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 30 г/л	2	1	1	1
инокулят 5×10 <sup>6</sup> кл/мл; CaCl <sub>2</sub> 5 г/л; (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 20 г/л	4	2	1	1
инокулят 5×10 <sup>6</sup> кл/мл; CaCl <sub>2</sub> 10 г/л; (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 30 г/л	1,5	2	1	2

\*разница между максимальным и минимальным значением pH кристаллизационной среды

Таким образом, показано положительное влияние D-глюкозы для поддержания жизнеспособности клеток при недостаточности собственных ресурсов. Установлено, что добавление прекурсоров приводит к активизации ферментативных свойств бактерий. Согласно выше представленным результатам, бактериальные культуры проранжированы в порядке возрастания значения резульативного признака:

– накопление биомассы в течение периода культивации: *S. pasteurii* (ВКМ В-513) → *L. sphaericus* (ВКМ В-509) → *B. megaterium* (ВКМ В-40) → *B. pumilus* (ВКМ В-23);

– прирост биомассы по отношению к начальному значению при добавлении D-глюкозы: *S. pasteurii* (ВКМ В-513) → *B. megaterium* (ВКМ В-40) → *L. sphaericus* (ВКМ В-509) → *B. pumilus* (ВКМ В-23);

– увеличение рН кристаллизационной среды с учетом модификации условий культивирования – добавления прекурсоров: *L. sphaericus* (ВКМ В-509) (при концентрации инокулята  $3 \times 10^6$  кл/мл с добавлением  $\text{CaCl}_2$  5 г/л;  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  20 г/л) = *L. sphaericus* (ВКМ В-509) (при концентрации инокулята  $3 \times 10^6$  кл/мл с добавлением  $\text{CaCl}_2$  10 г/л;  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  30 г/л) = *L. sphaericus* (ВКМ В-509) (при концентрации инокулята  $5 \times 10^6$  кл/мл с добавлением  $\text{CaCl}_2$  5 г/л;  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  20 г/л) = *L. sphaericus* (ВКМ В-509) (при концентрации инокулята  $5 \times 10^6$  кл/мл с добавлением  $\text{CaCl}_2$  10 г/л;  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  30 г/л) → *S. pasteurii* (ВКМ В-513) (при концентрации инокулята  $3 \times 10^6$  кл/мл с добавлением  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  30 г/л,  $\text{CaCl}_2$  10 г/л) → *B. pumilus* (ВКМ В-23) (при концентрации инокулята  $3 \times 10^6$  кл/мл с добавлением  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  20 г/л,  $\text{CaCl}_2$  5 г/л) → *B. megaterium* (ВКМ В-40) (при концентрации инокулята  $5 \times 10^6$  кл/мл с добавлением  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  20 г/л,  $\text{CaCl}_2$  5 г/л).

Интерпретация полученных данных позволила установить характер влияния питательных компонентов и прекурсоров на механизм функционирования ферментативной системы исследуемых бактерий с учетом свойств каждого штамма. По совокупности проявляемой результативной активности выделен наиболее продуцирующий микроорганизм: *B. pumilus*. При этом скорость микробиологических процессов при культивировании в значительной степени определяется концентрацией прекурсоров.

### 3.3 Влияние прекурсоров на свойства цементного теста

Перспективность внедрения в гражданское строительство «самовосстанавливающихся» бетонов за счет микробной карбонатной биоминерализации ограничивается проблемами разработки рациональных составов, обеспечивающих механическую прочность, водонепроницаемость, плотность, которые влияют на долговечность бетона [44–75]. Поскольку компоненты биоминерализующего состава, в частности прекурсоры и питательные вещества, могут по-разному оказывать влияние на цементную систему, то изучалось воздействие каждого компонента отдельно и их совокупное

взаимодействие.

В виду того, что получение цементного композита основано на прохождении двух последовательных этапов: формирование цементного теста и структурообразование с переходом в цементный камень, то от параметров цементного теста и его особенностей напрямую зависит формирование цементного камня с заданными прочностными и прочими техническими характеристиками. Кроме того, для эффективной биокарбоназации в дальнейшем необходимо обеспечение жизнеспособности бактериальных культур на стадии подготовки компонентов и при первичном формировании структуры теста и в будущем камня. В этой связи производили оценку взаимного влияния компонентов модифицированной цементной системы на свойства цементного теста: сроки схватывания, нормальная плотность.

С целью определения рациональной дозировки для достижения консистенции цементного теста количество воды затворения в составах подбиралось из условия получения смесей нормальной плотности с учетом варьирования концентраций компонентов биоминерализующего состава. Компоненты БС, представленные в таблице 3.3, рассчитаны на один замес вяжущего для проведения исследования, масса которого равна 0,4 кг. Количество воды затворения в составах подбиралось из условия получения смесей нормальной плотности согласно ГОСТ 310.3-76 с помощью прибора Вика [121].

В результате проведенных исследований установлено, что при увеличении концентрации D-глюкозы в цементной системе нормальная плотность цементного теста (НГЦТ) снижается на 6 % по сравнению с контрольным образцом (таблица 3.3, рисунок 3.5). Это связано со свойством моносахаридов сорбироваться на минералах клинкера за счет специфических межмолекулярных взаимодействий. Так при увеличении дозировки образуется слой углеводных конгломератов, что приводит к уменьшению активности продуктов гидратации, затрудняется рост и срастание кристаллов [130].

Снижение НГЦТ при добавлении пептона начинается с концентрации 5 % и в максимальном значении (10 %) разрыв между контрольным образцом и

исследуемым составляет 9 %. Исходя из того, что пептон представляет собой продукты гидролиза белков, то его введение в систему приводит к снижению водопотребности бетона [130].

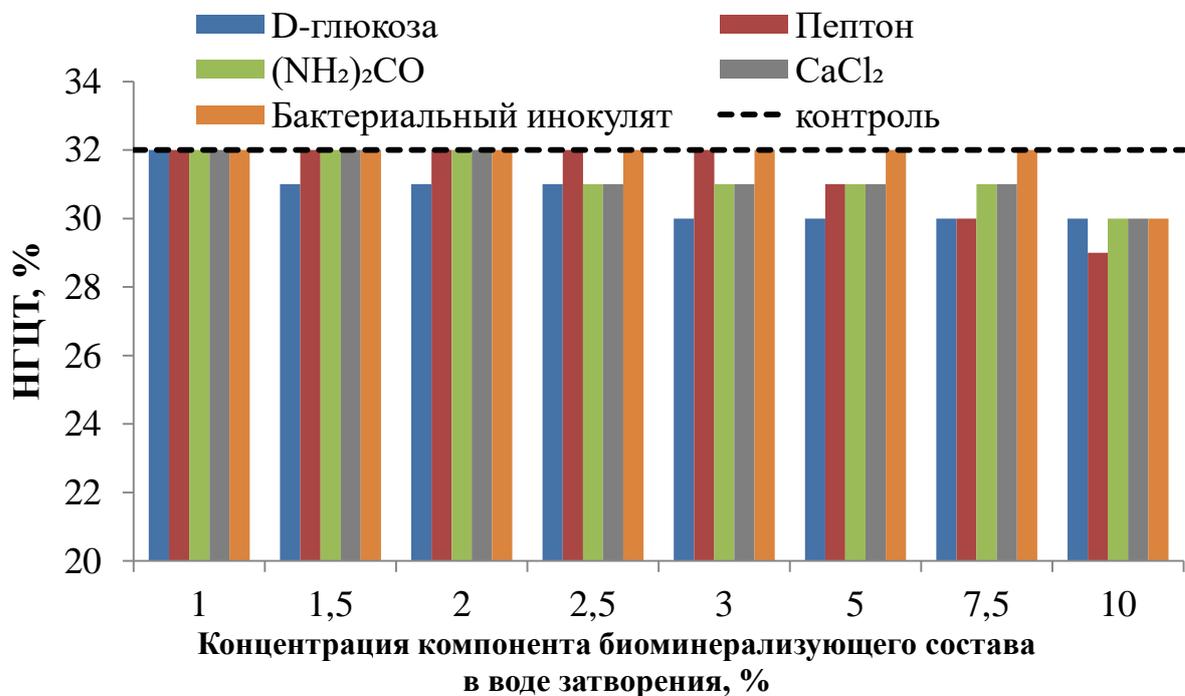
**Таблица 3.3** – Изменение водоцементного соотношения в зависимости от сырьевого состава цементного теста и концентрации добавок

Концентрация компонента в воде затворения, %	D-глюкоза			Пептон			(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO			CaCl <sub>2</sub>			Бактериальный инокулят		
	Вода затворения, г	Масса компонента, г	В/Ц	Вода затворения, г	Масса компонента, г	В/Ц	Вода затворения, г	Масса компонента, г	В/Ц	Вода затворения, г	Масса компонента, г	В/Ц	Вода затворения, г	Масса компонента, г	В/Ц
0 (контроль)	128	–	0,32	128	–	0,32	128	–	0,32	128	–	0,32	128	–	0,32
1	128	1,28	0,32	128	1,28	0,32	128	1,28	0,32	128	1,28	0,32	128	1,28	0,32
1,5	128	2	0,31	128	2	0,32	128	2	0,32	128	2	0,32	128	1,92	0,32
2	128	2,6	0,31	128	2,6	0,32	124	2,5	0,32	126	2,6	0,32	128	2,56	0,32
2,5	124	3,1	0,31	124	3,1	0,32	128	3,2	0,31	125	3,13	0,31	128	3,2	0,32
3	124	3,6	0,3	121	3,7	0,32	124	3,6	0,31	125	3,8	0,31	126	3,84	0,32
5	121	6,05	0,3	120	6	0,31	124	6,2	0,31	125	6,25	0,31	126	6,4	0,32
7,5	120	9	0,3	116	8,7	0,3	124	9,3	0,31	124	9,3	0,31	124	9,6	0,32
10	120	12	0,3	116	11,6	0,29	120	12	0,3	123	12,3	0,3	120	12,8	0,3

– оптимальные значения концентраций

Прекурсоры (хлорид кальция и мочевина) относятся к противоморозным добавкам, которые понижают температуру замерзания воды затворения и не препятствуют процессу взаимодействия вяжущего с водой. Помимо этого, CaCl<sub>2</sub> способствует ускорению процессов гидратации цемента, что приводит к быстрому схватыванию цементного теста и высокой начальной прочности бетона. Этот процесс обусловлен влиянием хлорида кальция на одну из основных фаз портландцемента – трехкальциевого силиката, отвечающего за высокие показания ранней прочности системы. В виду того, что при использовании CaCl<sub>2</sub> образуются

хлорид-ионы, которые могут вызывать коррозию стали, используемой в качестве арматуры, его использование ограничено [131]. Мочевина оказывает на бетонную смесь пластифицирующие свойства благодаря своим поверхностно-активным свойствам. Она обеспечивает взаимодействие между алюмосиликатными новообразованиями за счет своей способности свободными электронами азота присоединять протоны водорода. Кроме того, мочевина способна перемещать воду, а также накапливать ее в период образования кристаллических структур бетонной матрицы. С увеличением концентрации прекурсоров от 2,5 % до 10 % регистрируется снижение НГЦТ на 6 % по сравнению с контролем (таблица 3.3, рисунок 3.5).



**Рисунок 3.5** – Влияние концентрации компонентов биоминерализующего состава на НГЦТ, %

Введение бактериального инокулята в цементную систему приводит к снижению нормальной густоты цементного теста только в максимальной концентрации (10 %). Это обусловлено инертностью бактерий при отсутствии прекурсоров, стимулирующих микроорганизмы к продуцированию биогенного кристаллообразования.

Таким образом, проведенное исследование подтвердило возможность использования компонентов питательной среды и прекурсоров, входящих в состав биоминерализующего раствора. Увеличение процентного соотношения этих компонентов в цементной системе приводит к снижению водопотребности. Принимая во внимание результаты исследований продуцирующей способности микроорганизмов рода *Bacillus* в системе «бактериальная культура – питательный раствор» (пункт 3.2) и влияние компонентов биоминерализующего состава на НГЦТ принято установить следующие концентрации прекурсоров и питательных компонентов: D-глюкоза – 10 г/л, пептон – 30 г/л,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  – 20 г/л,  $\text{CaCl}_2$  – 20 г/л, бактериальный инокулят  $5 \times 10^6$  кл/мл. Такое соотношение компонентов биоминерализующего состава при введении в цементную систему обеспечит оптимальное значение нормальной густоты цементного теста равной 32 %.

Влияние компонентов биоминерализующего состава на кинетику твердения бетонной смеси при самостоятельном введении требует дальнейшего исследования их совместного применения с учетом подбора концентрации БС в системе «цементный камень – биоминерализующий состав».

Одним из важных вопросов применения биоминерализующих составов в цементных композитах является оценка влияния питательного раствора на ход гидратационных процессов. Было установлено, что при увеличении концентрации биоминерализующего раствора от 2 % до 10 % происходит увеличение времени наступления начала схватывания на 16–34 % (таблица 3.4, рисунок 3.6).

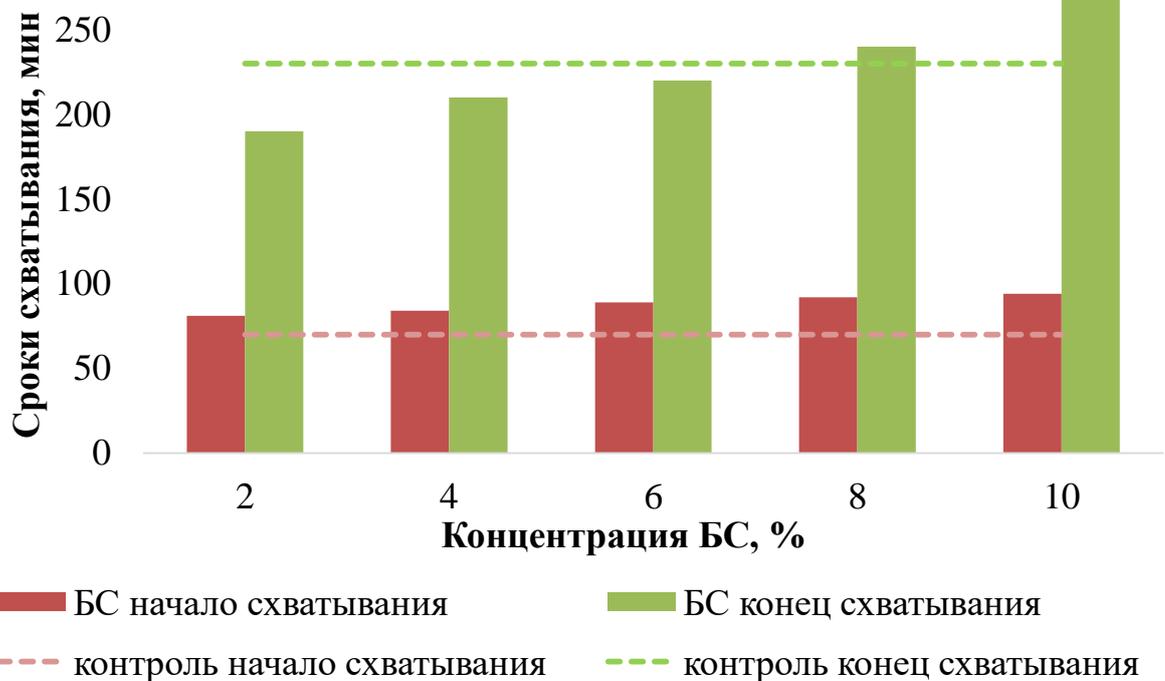
Динамика изменения конца схватывания носит волнообразный характер, процесс твердения начинается быстрее при введении 2 %, 4 % и 6 % БС на 17 %, 9 % и 4 % по сравнению с контрольным образцом соответственно (рисунок 3.6). Увеличение концентрации бактерий и прекурсоров в системе приводит к замедлению начала схватывания.

Введение бактериального инокулята и прекурсоров в концентрация 8 % и 10 % приводит к замедлению потери пластичности на 4 % и 17 % соответственно в сравнении с контролем. Длительность схватывания в зависимости от

концентрации БС в порядке увеличения представлена следующим образом: 2 % (109 мин) → 4 % (126 мин) → 6 % (131 мин) → 8 % (148 мин) → контроль (160 мин) → 10 % (176 мин). Совокупность протекающих процессов обусловлена длинным начальным периодом накопления биомассы *V. pumilus*, влияющим на скорость биохимической активности бактерий и гидролиза мочевины.

**Таблица 3.4** – Свойства цементного теста в зависимости от концентрации БС

Концентрация БС, %	Сроки схватывания, мин.	
	Начало, мин.	Конец, мин.
Контроль	70	230
2 %	81	190
4 %	84	210
6 %	89	220
8 %	92	240
10 %	94	270



**Рисунок 3.6** – Сроки схватывания цементного теста

в зависимости от концентрации биоминерализующего состава в системе

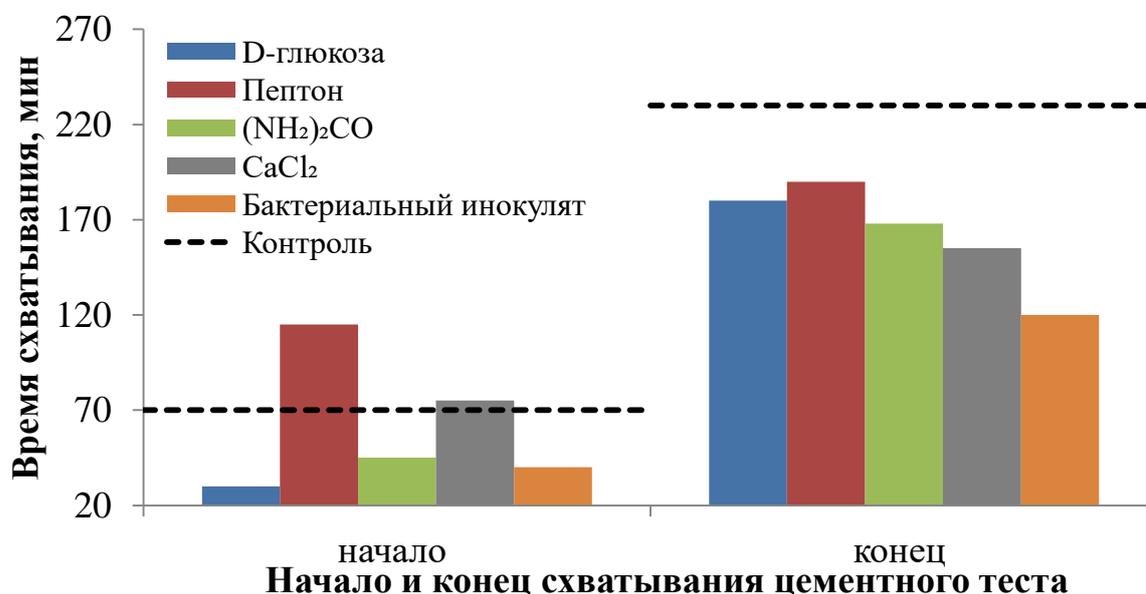
Поскольку бактериальные культуры, питательные компоненты и прекурсоры могут влиять на реологические характеристики цементного теста, то с этой целью исследованы сроки схватывания. Исследование реологических эффективности от влияния компонентов биоминерализующего состава, как при однокомпонентном введении, так и совместном их добавлении проводилось при В/Ц=0,32. Требования по времени начала схватывания согласно ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия» [132] при исследовании свойств цементного раствора на основе портландцемента типа ЦЕМ I, класса прочности 42,5 нормальнотвердеющего, производства ОА «Себряковцемент» (ГОСТ 31108–2020 [115]) нормируются не ранее чем через 50 мин (нижний предел). При оценке влияния компонентов БС по отдельности на сроки и длительность схватывания цементного теста их дозировки установлены относительно оптимальной концентрации БС для МКБ (8 % от массы ПЩ) исходя из НГЦТ и ферментативной активности бактерий. Результаты влияния компонентов БС на сроки схватывания цементного теста представлены в таблице 3.5.

**Таблица 3.5** – Влияние компонентов БС на сроки схватывания вяжущего

Наименование добавки	Сырьевые материалы			Сроки схватывания, мин	
	ПЩ, г	Вода, г	Масса добавки, г	Начало	Конец
Контроль	400	128	–	70	230
Пептон	400	128	0,96	115	190
D-глюкоза	400	128	0,32	30	180
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	400	128	0,64	45	168
CaCl <sub>2</sub>	400	128	0,64	75	155
Бактериальный инокулят	400	96	32	40	120

Введение мочевины, бактерий и D-глюкозы приводит к ускорению сроков

схватывания на 36 %, 43 % и 57 % соответственно по сравнению с контрольным образцом. Добавление пептона приводит к значительному замедлению начала схватывания на 64 %, а  $\text{CaCl}_2$  – на 7 %. При этом все компоненты БС приводят к сокращению сроков конца схватывания от 17 % до 48 % (рисунок 3.7).



**Рисунок 3.7** – Влияние компонентов биоминерализующего состава на сроки схватывания вяжущего

При оценке длительности схватывания результаты показывают, что введение пептона сокращает время на 82 % по сравнению с контрольным образцом, в виду его химического состава, представляющего продукт гидролиза, приводящего к интенсификации процессов твердения. Такой же эффект оказывают бактерии, которые сокращают время потери пластичности на 5 % в сравнении с контролем.  $\text{CaCl}_2$  ускоряет процесс гидратации на 40 %. Мочевина и глюкоза приводят к замедлению процессов коагуляционного структурообразования на 9 % и 35 % соответственно по сравнению с образцом без добавок (таблица 3.5, рисунок 3.7).

При сопоставлении сроков схватывания произведено ранжирование компонентов БС в порядке возрастания значений:

– начала схватывания: D-глюкоза →  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  →  $\text{CaCl}_2$  → бактериальный инокулят → контроль → пептон;

– конца схватывания: D-глюкоза → CaCl<sub>2</sub> → бактериальный инокулят → (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO → контроль → пептон;

– длительности схватывания: пептон (75 мин) → CaCl<sub>2</sub> (80 мин) / бактериальный инокулят (80 мин) → (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO (123 мин) → D-глюкоза (150 мин) → контроль (160 мин).

Таким образом, установленные рациональные концентрации питательных компонентов и прекурсоров, используемых в составе биоминерализующего раствора, рекомендованные к использованию для микробной карбонатной биоминерализации в цементной системе: D-глюкоза – 10 г/л, пептон – 30 г/л, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO – 20 г/л, CaCl<sub>2</sub> – 20 г/л, бактериальный инокулят – 5×10<sup>6</sup> кл/мл.

### **3.4 Свойства цементного камня в системе**

#### **«вяжущее – биоминерализующий раствор»**

Бетонные изделия обладают рядом преимуществ, таких как: высокая прочность на сжатие и на изгиб, огнестойкость, экономическая рентабельность. В связи с этим они наиболее распространены в гражданском строительстве. В виду того, что бетонные конструкции, здания и сооружения могут подвергаться серьезным повреждениям при чередовании циклов замораживания и оттаивания, воздействию агрессивных агентов, усадке, и других структурных напряжениях, в случае конструктивных недостатков при проектировании или строительстве, это приводит к интенсивному разрушению и возникновению дефектов.

В последние годы вопросам повышения прочности цементных композитов уделяется большое внимание в работах российских и зарубежных ученых. Повышение прочности, предупреждение и устранение коррозионной деструкции бетонов – одна из основных тенденций современного строительного материаловедения.

Непрогидратировавший цементный камень может подвергаться циклам усадки и расширения в процессе отверждения, что может спровоцировать деформационное напряжение. Это ведет к возможному образованию различных

видов деформаций. В частности, проявления свойств бетона усадочные деформации в значительной степени зависят от плотности, прочности и сопротивляемости образованию трещин. Первопричиной усадки цементного камня является недостаточное количество воды затворения для полной гидратации. Так как на первоначальном этапе часть воды затворения вступает в химическую реакцию с цементом, претерпевая объемную контракцию, микроструктура цементного камня уплотняется, это приводит к самовысыханию цементной матрицы и, следовательно, к усадке и образованию микротрещин [133].

Коррозионную деструкцию эксплуатируемых бетонных конструкций может спровоцировать сульфатное воздействие, щелочно-кремнеземная реакция, коррозия, структурная деформация в результате коррозии арматуры и/или перенапряжения конструкции, при растяжении на изгиб и температурных деформациях. Одной из основных причин появления микро- и макротрещин является увеличение объема воды внутри пористой структуры цементной матрицы, приводящее к внутренним напряжениям в материале при попеременном замораживании и оттаивании бетона.

Одним из способов управления процессом формирования структуры и характеристик цементных композитов с целью предотвращения коррозионных деструкций заключается в применении химических добавок. Однако используемые добавки токсичны для окружающей среды, в связи с чем проблему повышения прочности, сопротивления и сокращения сроков схватывания цементных композитов без снижения прочностных характеристик возможно решить методом микробно-индуцированного осаждения кальцита. Следовательно, альтернативой химическим добавкам являются растворы с бактериальными культурами и прекурсорами, стимулирующие преципитацию кристаллических новообразований, способствующих герметизации микродефектов в бетонных изделиях, повышение прочности и долговечности цементных композитов.

Технологическое решение применения кальциногенных бактерий в цементной матрице с целью восстановления и улучшения технических

характеристик бетонов должно быть всесторонне обоснованно. Так одним из параметров влияния на прочностные характеристики является концентрация бактериальных клеток в цементном растворе. Однако, высококонцентрированные растворы кальция могут привести к немедленному неконтролируемому осаждению кристаллов, которые ограничат глубину проникновения бактерий и прекурсоров. В связи с этим немаловажно подобрать рациональные концентрации микроорганизмов и прекурсоров.

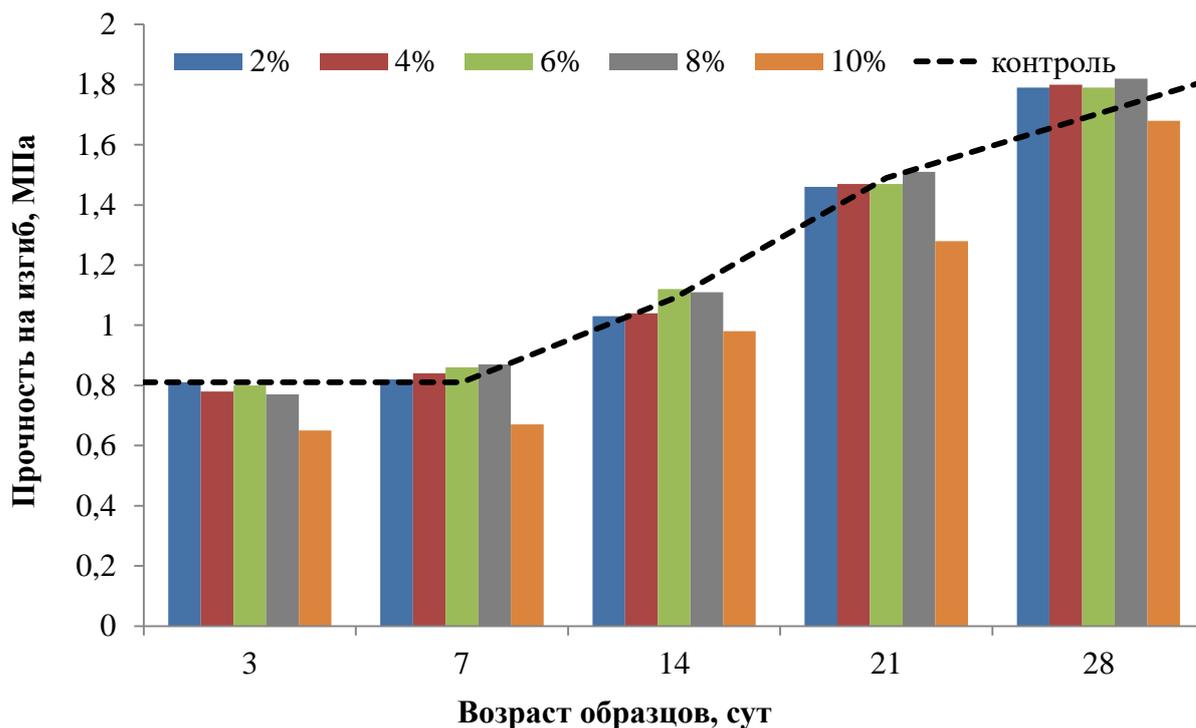
С целью исследования влияния концентраций БС на прочностные характеристики цементных композитов часть воды затворения заменялась на БС в дозировках, установленных на основании проведенных ранее экспериментов. Установлено, что процесс набора прочности бетона в раннем возрасте (1–3 суток) в образцах с добавлением 2 % раствора бактерий и прекурсоров идентичный контрольным образцам, но больший по сравнению с образцами-балками с большей концентрацией раствора. При введении высокой концентрации БС (10 % от массы цемента) отмечается снижение прочности на изгиб по отношению к контролю на 2 %, что согласуется с исследованиями зарубежных ученых (таблица 3.6, рисунок 3.8).

**Таблица 3.6** – Прочностные показатели цементных композитов на растяжение при изгибе, МПа

№ состава	Условное обозначение состава	Время твердения, сутки				
		3	7	14	21	28
2	ПЦ (контроль)	0,81	0,81	1,09	1,49	1,81
3	ПЦ+БС 2 %	0,81	0,82	1,03	1,46	1,79
4	ПЦ+БС 4 %	0,78	0,84	1,04	1,47	1,8
5	ПЦ+БС 6 %	0,8	0,86	1,12	1,47	1,79
6	ПЦ+БС 8 %	0,77	0,87	1,11	1,51	1,82
7	ПЦ+БС 10 %	0,65	0,67	0,98	1,28	1,68

Примечание:

	– максимальное значение
	– минимальное значение



**Рисунок 3.8** – Зависимость изменения предела прочности на изгиб цементных композитов от количественного содержания БС

На 7, 21 и 28 сутки максимальный рост прочности при исследовании на растяжение при изгибе фиксируется в образцах-балках при добавлении 8 % раствора бактерий с прекурсорами от массы цемента.

По результатам испытаний образцов-балок цементных композитов на сжатие установлено, что максимальные прочностные показатели регистрировались при добавлении 8 % бактериального раствора с прекурсорами относительно массы цемента на 3, 7, 14 и 28 сутки. Однако, при повышении концентрации бактериального инокулята и прекурсоров до 10 % от массы цемента эти показатели значительно ухудшаются в течение всего времени твердения.

Согласно ГОСТ 31108–2020 [119] прочность на сжатие контрольного образца находится в пределах нормируемых значений для портландцемента класса прочности 42,5Н в возрасте 28 суток (не более 62,5 МПа). Полученное значение прочности контрольного образца без добавления БС составляет 62 МПа, что находится в пределах нормативных значений, установленных ГОСТ 31108–

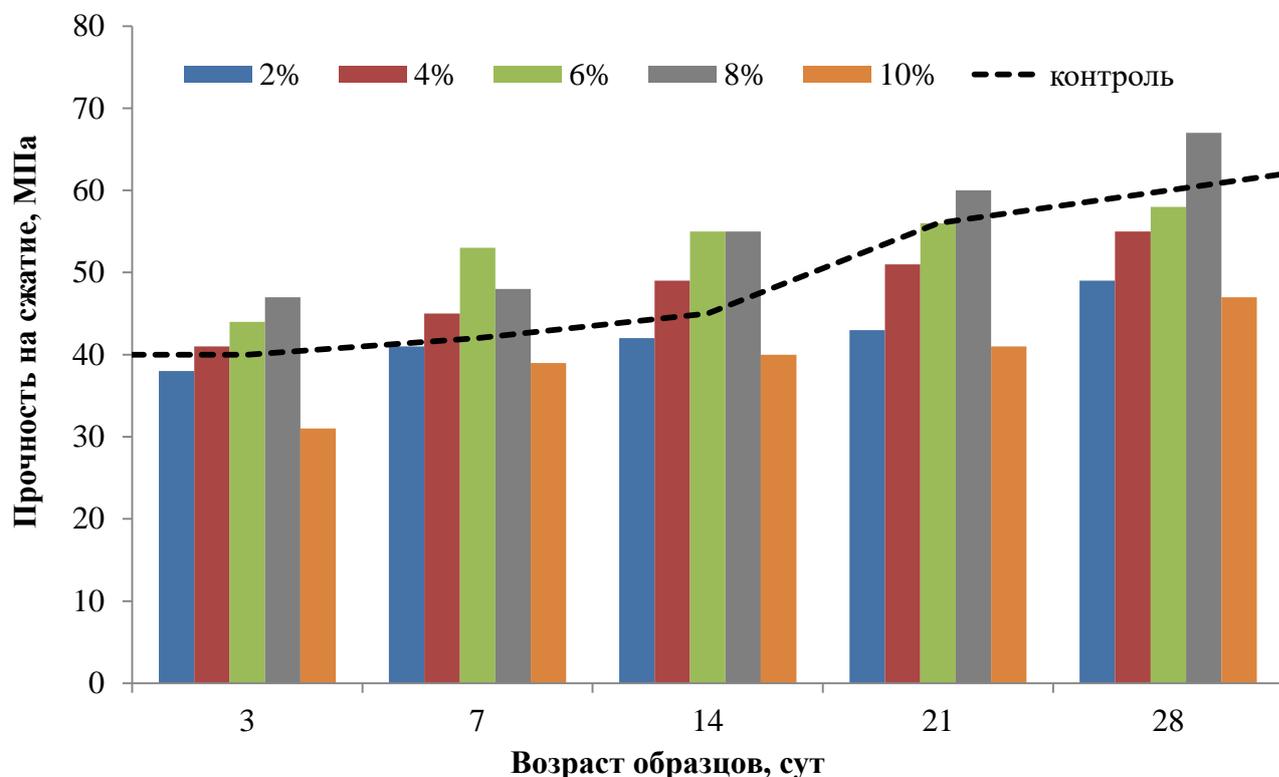
2020. При этом наибольший показатель прочности при сжатии образцов-кубов достигается при введении БС в количестве 8 % от массы вяжущего и составляет 67 МПа (таблица 3.7, рисунок 3.9).

**Таблица 3.7** – Прочностные показатели цементных композитов при сжатии, МПа

№ состава	Условное обозначение состава	Время твердения, сутки				
		3	7	14	21	28
2	ПЦ (контроль)	40	42	45	56	62
3	ПЦ+БС 2 %	38	41	42	43	49
4	ПЦ+БС 4 %	41	45	49	51	55
5	ПЦ+БС 6 %	44	53	55	56	58
6	ПЦ+БС 8 %	47	48	55	60	67
7	ПЦ+БС 10 %	31	39	40	41	47

Примечание:

- максимальное значение
- минимальное значение



**Рисунок 3.9** – Зависимость изменения прочности на сжатие цементных композитов от количественного содержания биоминерализующего раствора

Увеличение концентрации раствора бактериального инокулята с прекурсорами до 10 % приводит к уменьшению прочностных показателей и составляет 47 МПа, что на 24 % меньше по сравнению с контрольным образцом. Минимальное значение прочности на сжатие установлено в образцах с 10 % содержанием БС, в связи с чем, дальнейшее увеличение концентрации биоминерализующего раствора не рационально. Варьирование концентрации биоминерализующего состава от массы цемента позволило ранжировать составы по увеличению прочности на сжатие: ПЦ+БС 10 % → ПЦ+БС 2 % → ПЦ+БС 4 % → ПЦ+БС 6 % → ПЦ (контроль) → ПЦ+БС 8 %.

По результатам исследований обоснована рациональная концентрация БС 8 %, обеспечивающая максимальную эффективность МКБ в системе «вяжущее – биоминерализующий состав». При этом, варьируя количественное содержание модифицирующей добавки, возможно регулировать процесс жизнеспособности ремонтных смесей в зависимости от производственных условий и потребностей без применения иных добавок.

С целью установления *влияния концентрации биоминерализующего состава и его отдельных компонентов на свойства цементного камня* была проанализирована кинетика твердения вяжущего с учетом варьирования количества рассматриваемых компонентов. Оценка влияния прекурсоров и питательных компонентов среды и бактерий на прочность при сжатии производилась исходя из ранее установленных оптимальных для карбонатной биоминерализации концентраций (см. главу 3.2), а также нормальной густоты цементного теста и сроков схватывания (см. главу 3.3).

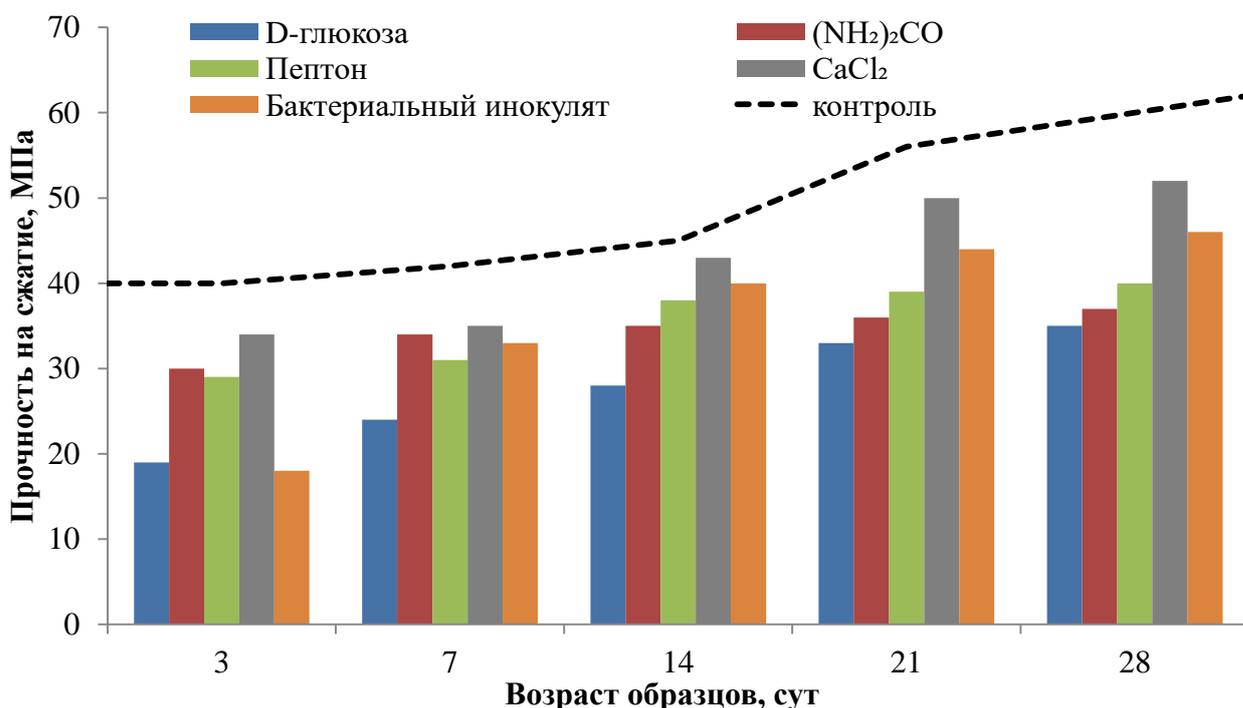
Введение в состав цементного камня D-глюкозы приводит к снижению прочности при сжатии, по сравнению с контрольным образцом на 44 % (рис. 4), что обусловлено способностью сахаров связывать кальций и препятствовать образованию геля C-S-H (таблица 3.8, рисунок 3.10) [134].

Добавление мочевины приводит к незначительному увеличению прочности на сжатие по сравнению с образцами, содержащими глюкозу на 6 %, но при этом показатель ниже значения прочности контрольного образца на 40 %.

**Таблица 3.8** – Влияние прекурсоров и питательных компонентов среды культивирования на прочность цементных композитов при сжатии, МПа

№ состава	Условное обозначение состава	Время твердения, сутки				
		3	7	14	21	28
1	ПЦ (контроль)	40	42	45	56	62
2	D-глюкоза	19	24	28	33	35
3	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	30	34	35	36	37
4	Пептон	29	31	38	39	40
5	CaCl <sub>2</sub>	34	35	43	50	52
6	Бактериальный инокулят	18	33	40	44	46

Примечание:  – максимальное значение  
 – минимальное значение



**Рисунок 3.10** – Зависимость изменения прочности на сжатие цементных композитов от вида компонента БС

Экспериментальные данные, полученные при испытании образцов с пептоном в составе, демонстрируют более высокие показатели по сравнению с образцами с глюкозой и мочевиной (на 14 % и 8 % соответственно), но при этом

меньше на 36 % по отношению к показателю прочности на сжатие у контрольных образцов. Более высокие значения прочности были получены при введении  $\text{CaCl}_2$ , по сравнению с образцами, содержащими другие компоненты биоминерализующего состава, но ниже на 16 % по сравнению с контрольным составом.

При введении бактериального инокулята наблюдается тенденция роста прочности, но не достигает значений прочности контрольного образца на 28 суток, а ниже на 26 %. Проведенное исследование позволило ранжировать составы по значению прочности на сжатие на 28 суток твердения в порядке увеличения: D-глюкоза  $\rightarrow$   $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$   $\rightarrow$  пептон  $\rightarrow$  бактериальный инокулят  $\rightarrow$   $\text{CaCl}_2$   $\rightarrow$  ПЦ (контроль).

Несмотря на то, что отдельное введение прекурсоров, питательных компонентов и бактерий в концентрациях, вводимых в БС, не всегда положительно влияет на сроки схватывания и прочность на сжатие, совместное введение данных веществ в виде БС в количестве 8 % позволяет нивелировать негативное влияние отдельных компонентов. Данный факт объясняется видоспецифичными механизмами регуляции ферментативной активности бактерий *V. pumilus*, которые активизируются, когда инокулят (включающий бактерии, пептон и глюкозу) вступает в контакт с раствором прекурсоров, влияя на химию процессов твердения цемента.

Полученные результаты имеют важное практическое значение, поскольку могут лечь в основу рационального состава модельной системы «цементный камень – заполнитель – биоминерализующий состав», а также обеспечить оптимальные технологические приемы при введении БС в состав бетонов.

### **3.5 Прогнозирование прочности цементной матрицы, модифицированной биоминерализующим составом**

В виду того, что механические характеристики бетона являются важным параметром, а сама система может представлять собой сложный полифункциональный строительный материал, то прогнозирование прочности и

кинетика твердения как в ранние (3 сут.), так и в отдаленные (5–10 лет и более) сроки представляют собой научно-техническую ценность.

Анализ кинетики твердения вяжущих систем и прогнозирование прочности основана на методике экстраполяции данных испытаний прочности в краткосрочном периоде на более отдаленные сроки, предложенной Ш.М. Рахимбаевым [126]. Теория переноса, которая легла в основу методики прогнозирования, включает в себя следующие положения [135–137]:

- скорость многоступенчатых процессов определяется самой медленной стадией;

- кинетика физико-химических процессов обусловлена реакционной способностью компонентов в исследуемых условиях и скорости поступления их в реакционную зону;

- общее сопротивление сложного процесса  $R$  равно сумме частных диффузионных сопротивлений  $r$ . При этом сопротивление является величиной, обратной показателю интенсивности процесса.

Для физико-химических процессов сопротивление есть величина, обратная их скорости, вычисляемая по формуле 3.1 [126]:

$$R = \sum_{i=1}^n r_i \quad (3.1)$$

Для описания кинетики набора прочности строительных материалов, исходя из положений теории переноса, процессы описываются формулами 3.2 и 3.3:

$$\frac{\tau}{\sigma} = \left( \frac{\tau}{\sigma} \right)_0 + k_1 \sigma \quad (3.2)$$

$$\frac{\tau}{\sigma} = \left( \frac{\tau}{\sigma} \right)_0 + k_2 \tau \quad (3.3)$$

где  $\tau$  – время твердения (гидратации), сут;  $\sigma$  – предел прочности при сжатии, МПа;  $(\tau/\sigma)_0$  – величина, обратная начальной скорости твердения (гидратации), сут/МПа;  $k_1$  и  $k_2$  – коэффициенты торможения процесса твердения (гидратации).

Эти уравнения показывают, что процесс гидратации начинается с

максимальной скоростью  $U_0$ , которая определяется реакционной способностью компонентов системы в исследуемых условиях. Через некоторое время интенсивность процесса снижается и стремится к нулю. Замедление твердения цементного камня обусловлено замедлением гидратации клинкерных минералов за счет образования гидратных фаз, затрудняющих диффузию воды и продуктов гидратации, уменьшением части негидратированных соединений и т.д.

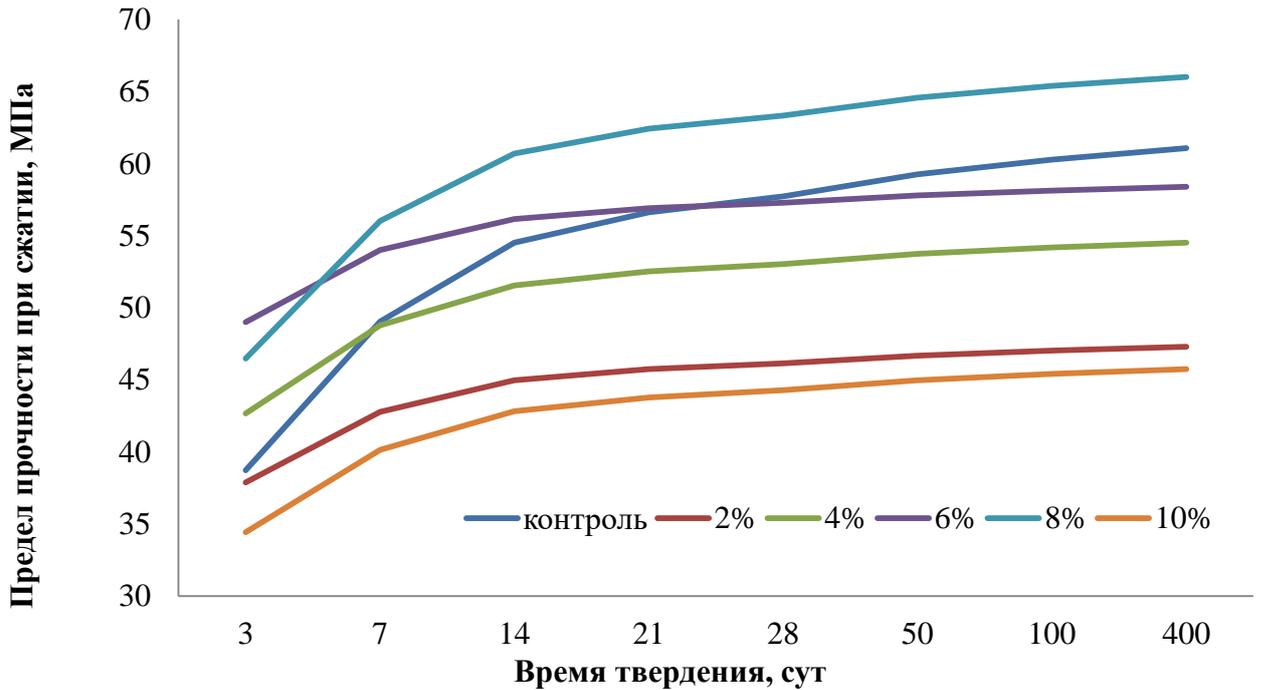
Таким образом, для определения модельной прочности модифицированного биоминерализующим составом цементного композита в отдаленные сроки выведено уравнение для описания кинетики твердения в возрасте 400 суток из уравнения (3.4):

$$\sigma_{400} = \frac{400 \cdot U_0}{1 + 400 \cdot U_0 \times K_{tor}} \quad (3.4)$$

По данным расчетов более интенсивная кинетика набора прочности наблюдается в образцах при добавлении БС в концентрации 8 % от массы вяжущего. По сравнению с контрольным образцом данный показатель больше на 8 %. Для образцов с содержанием 6 % БС увеличение темпа набора прочности характерно в ранние сроки твердения (3 сут), однако в возрасте 400 суток этот параметр меньше контрольного образца в 1,05 раза (рисунок 3.11).

Введение БС в концентрациях 2 %, 4 % и 10 % замедляет кинетику набора прочности в 400-суточном возрасте на 10 %, 23 % и 25 % соответственно (рисунок 3.11). Полученные результаты свидетельствуют о влиянии биоминерализующего состава на структурообразование цементного камня, как в ранние, так и отдаленные сроки твердения. Можно предположить, что введение БС в состав портландцемента в концентрации 8 %, приводит к образованию более плотной однородной структуры бетона.

Результаты расчетов и анализ кинетики твердения модифицированной биоминерализующим составом цементной матрицы в возрасте 400 суток позволили ранжировать исследуемые образцы в порядке увеличения прогнозируемой прочности: ПЦ+БС 10 % → ПЦ+БС 2 % → ПЦ+БС 4 % → ПЦ+БС 6 % → ПЦ (контроль) → ПЦ+БС 8 %.



**Рисунок 3.11**– Кинетика набора прочности цементной матрицы

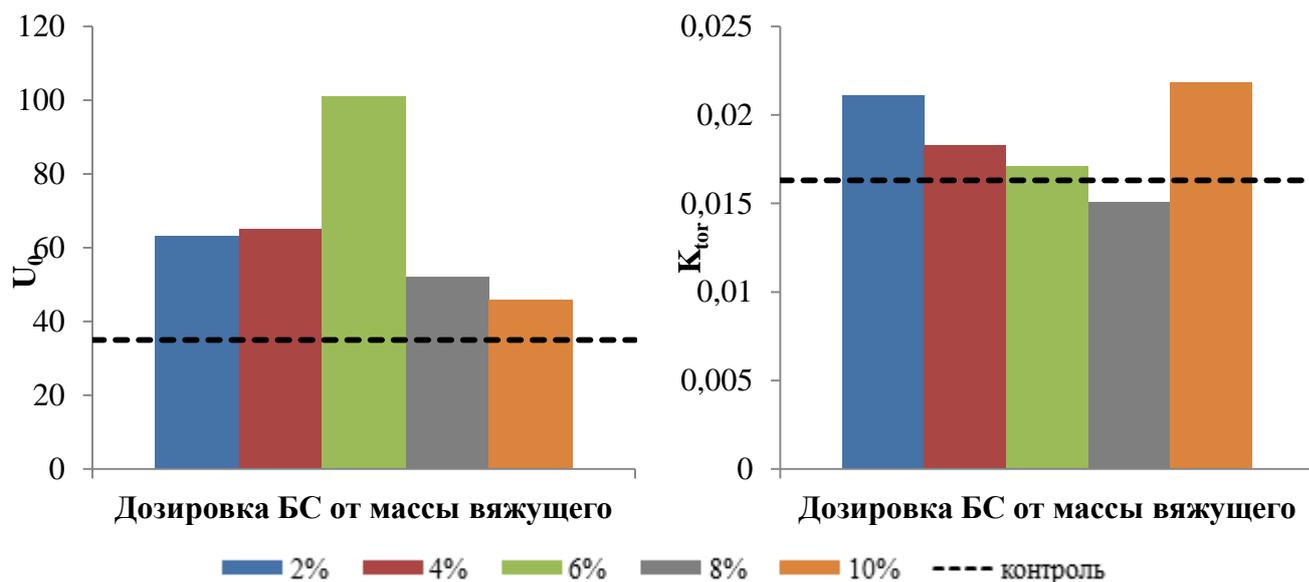
в зависимости от количественного содержания биоминерализующего состава

Подставляя экспериментальные данные для расчета в заданные формулы установлено, что процессы, происходящие в период прогнозируемой прочности, описываются формулой 3.3, поскольку коэффициент корреляции  $K_{kor}$  имеет значения, варьирующиеся в пределах от 0,9 до 1. По данным таблицы 3.9 и рисунка 3.12 введение БС в состав бетона во всех случаях приводит к высоким значениям начальной скорости твердения ( $U_0$ ) по сравнению с контрольным составом. Эффект от введения БС наиболее ярко выражен при концентрации 6 % от массы вяжущего, о чем свидетельствует показатель  $U_0$ , который на 188 % больше, чем для контрольного образца.

**Таблица 3.9** – Результаты расчета по уравнениям теории переноса для вяжущего, модифицированного БС

Дозировка БС от массы вяжущего	Значения энергетических констант		
	$U_0$	$K_{tor}$	$K_{kor}$
Контроль	35	0,0163	0,985
2 %	63	0,0211	0,9953

Дозировка БС от массы вяжущего	Значения энергетических констант		
	$U_0$	$K_{tor}$	$K_{kor}$
4 %	65	0,0183	0,9976
6 %	101	0,0171	0,9994
8 %	52	0,0151	0,9931
10 %	46	0,0218	0,9946



**Рисунок 3.12** – Зависимость начальной скорости твердения от содержания БС  
**Рисунок 3.13** – Зависимость торможения процесса твердения от содержания БС

Несмотря на то, что значение начальной скорости твердения выше при добавлении 10 % БС на 3 %, чем для вяжущего без добавок, образцы имеют низкую прогнозируемую прочность в отдалённые сроки. Скорее всего, это связано с влиянием компонентов питательного раствора для культивирования бактерий на структурообразование цементной матрицы, о чем свидетельствует высокий коэффициент торможения (рисунок 3.13). При этом в бездобавочном составе раннее схватывание вяжущего приводит к сокращению периода гидратации. Увеличение концентрации БС от 2 % до 8 % ускоряет процесс гидратации и структурообразования цементного камня.

Сопоставляя полученные данные 28-суточной прочности цементного камня, модифицированного БС с варьированием от 2 % до 10 %, следует отметить, что во

всех случаях экспериментальные значения превышают расчетные порядка 1–7 %. Сходимость результатов можно считать удовлетворительной, так как  $\Delta\sigma_{\text{отн}}$  не превышает 10 % (таблица 3.10).

**Таблица 3.10** – Сравнение экспериментальных и рассчитанных величин прочности цементного камня, модифицированного БС в возрасте 28 суток

Дозировка БС от массы вяжущего	Прочность цементного камня ( $\sigma$ ), МПа		0	50	Отклонения		Оценка*
	$\sigma_{\text{эксперим}}$	$\sigma_{\text{расч}}$			$\Delta\sigma_{\text{абс}}$ , МПа	$\Delta\sigma_{\text{отн}}$ , %	
Контроль	62	58			4	7	●
2 %	49	46			3	6	●
4 %	55	53			2	4	●
6 %	58	57			1	1	●
8 %	67	63			4	6	●
10 %	47	44			3	6	●

\*Цветовая индикация показателей в соответствии с уровнем отклонения  $\sigma_{\text{эксперим}}$  от  $\sigma_{\text{расч}}$ :

● – отклонение не более 4,9 %; ● – отклонение не более 10 %.

Использование раствора бактериального инокулята и прекурсоров в качестве составляющей цементной системы в концентрации 8% от массы вяжущего привело к наибольшему увеличению прочностных характеристик при сжатии и на растяжение при изгибе по сравнению с контрольным образцом.

Добавление в состав бетона в 6% количестве бактериального раствора с прекурсорами повлекло за собой более выраженное ускорение схватывания цементного теста. Использование бактерий и прекурсоров в цементной системе не влияют на значения нормальной густоты.

### 3.6 Выводы

1. Сформулирована рабочая гипотеза исследования, заключающаяся в предположении о том, что использование биоминерализующего состава в качестве

модифицирующего компонента ремонтных смесей, обеспечивающего протекание процессов биокарбонизации, в совокупности с добавкой рециклированного заполнителя, будет способствовать уплотнению растворной части, герметизации мест заделки повреждений, предупреждению отслаивания, и пролонгации процессов за счет самозалечивания микродефектов. Идея встраивания процессов микробной карбонатной биоминерализации при проектировании ремонтных смесей согласуется с основными положениями закона сродства структур.

2. Выполнен комплекс исследовательских работ по оценке влияния компонентов биоминерализующего состава на цементную систему, включающий в себя анализ продуцирующей способности микроорганизмов рода *Bacillus*, оценку влияния компонентов БС на свойства цементного теста, а также характер воздействия бактериального инокулята, питательных компонентов среды культивирования, прекурсоров на физико-механические свойства цементной матрицы.

3. Выявлено, что для интенсивного наращивания биомассы бактериальными культурами рода *Bacillus* требуется добавление D-глюкозы в количестве 10 г/л. Важно отметить превалирование эффективности в приросте биомассы *B. pumilus* (ВКМ В-23). Для моделирования условий синтеза биогенных кристаллов карбоната кальция бактериями варьировались концентрации прекурсоров  $\text{CaCl}_2$  и  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . В результате этого установлено, что все исследуемые бактерии продуцируют фермент уреазу с разной степенью интенсивности.

4. Как показали исследования, увеличение концентрации прекурсоров карбонатной минерализации и питательных компонентов среды культивирования бактерий от 1 % до 10 % при введении в цементное тесто приводит к снижению нормальной густоты. В нашем случае с учетом результатов исследований продуцирующей способности бактерий наиболее эффективными являются следующие концентрации: D-глюкоза – 10 г/л, пептон – 30 г/л,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  – 20 г/л,  $\text{CaCl}_2$  – 20 г/л и бактериального инокулята  $5 \times 10^6$  кл/мл.

5. Введение мочевины, бактерий и D-глюкозы приводит к ускорению начала схватывания на 36 %, 43 % и 57 % соответственно по сравнению с контрольным

образцом, а хлорида кальция и пептона – к замедлению на 7 % и 64 % соответственно. При этом все компоненты БС сокращают время потери пластичности. При сопоставлении сроков схватывания произведено ранжирование компонентов БС в порядке возрастания значений начала схватывания: D-глюкоза → бактериальный инокулят →  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  → контроль →  $\text{CaCl}_2$  → пептон; конца схватывания: бактериальный инокулят →  $\text{CaCl}_2$  →  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  → D-глюкоза → пептон → контроль; длительности схватывания: пептон (75 мин) →  $\text{CaCl}_2$  / бактериальный инокулят (80 мин) →  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (123 мин) → D-глюкоза (150 мин) → контроль (160 мин).

6. Введение биоминерализующего состава как компонента цементного теста привело к увеличению времени наступления начала схватывания на 16–34 %, при этом регистрируется сокращение времени твердения при добавлении 2 %, 4 % и 6 % БС на 17 %, 9 % и 4 % по сравнению с контрольным образцом соответственно. Таким образом, установленная тенденция обусловлена совокупностью процессов ферментативной активности кальциногенных бактерий.

7. Экспериментально установлено, что введение БС в концентрации 8 % от массы вяжущего не значительно увеличивает прочность на растяжение при изгибе по сравнению с контрольным образцом. При этом добавление в состав вяжущего 10 % БС приводит к снижению прочности при изгибе возрасте 28 суток на 7 %, что является минимальными значениями. На 28 сутки твердения максимальная прочность на сжатие фиксируется при добавлении 8 % БС от массы цемента и составляет 67 МПа, что на 8 % выше прочности контрольного образца. Снижение концентрации БС в цементной системе приводит к ухудшению прочностных характеристик на 7–2 %

8. Введение прекурсоров и питательных компонентов для культивирования бактерий в установленных ранее концентрациях вызывает снижение прочности при сжатии возрасте 28 суток. Наибольшее влияние на снижение прочности оказывает D-глюкоза. Проведенное исследование позволило ранжировать составы по значению прочности на сжатие на 28 сутки твердения в порядке увеличения:

D-глюкоза →  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  → пептон → бактериальный инокулят →  $\text{CaCl}_2$  → ПЦ (контроль).

9. Прогнозирование прочности цементной матрицы, модифицированной биоминерализующим составом в концентрациях от 2 % до 10 % позволило ранжировать исследуемые образцы в порядке увеличения прогнозируемой прочности: ПЦ+БС 10 % → ПЦ+БС 2 % → ПЦ+БС 4 % → ПЦ+БС 6 % → ПЦ (контроль) → ПЦ+БС 8 %. При этом экспериментальные значения прочности цементного камня не превышают расчетные более 10 %, что позволяет судить о сходимости результатов.

10. Установленные закономерности влияния модифицирующей добавки биоминерализующего состава на свойства и процессы структурообразования не оказывают значительного негативного воздействия на цементную систему и учтены при разработке ремонтных смесей с целью восстановления структурной целостности бетонных изделий, эксплуатируемых зданий и сооружений гражданского строительства, повышения их долговечности, а также способствовать развитию энерго- и ресурсосбережения.

#### 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ «ВЯЖУЩЕЕ – БИОМИНЕРАЛИЗУЮЩИЙ СОСТАВ – РЕЦИКЛИРОВАННЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ»

С целью обоснования правомерности употребляемой терминологии в данной работе обратились к определениям, представленным в государственных отраслевых стандартах, применяемых в области строительного материаловедения. Так, согласно терминологии, представленной в ГОСТ 24211–2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия» [89], под *добавками* для бетонов и строительных растворов понимаются органические или неорганические вещества, вводимые в смеси в процессе их приготовления с целью направленного регулирования их технологических свойств и/или строительно-технических свойств бетонов и растворов, и/или придания им новых свойств. В виду этого биоминерализующий состав следует относить к добавкам.

В соответствии с ГОСТ 30515–2013 «Цементы. Общие технические условия» [138] *цементный камень* характеризуется как материал, образующийся в результате гидратации и твердения цемента. Таким образом, разрабатываемый продукт, полученный в ходе исследований системы «вяжущее – биоминерализующий состав – рециклированный заполнитель» является видоизмененным цементным камнем с приобретением новых свойств – *модифицированным*. Согласно вышеприведенной терминологии, далее цементный камень, модифицированный биоминерализующим составом следует называть *модифицированный цементный камень (МЦК)*.

##### 4.1 Дизайн исследования для проведения сегментированного эксперимента

Согласно литературным данным, описывающим возможность, а также способы использования рециклированного бетона [14–23], разработана декомпозиция экспериментальных исследований, ориентированных на изучение взаимного влияния компонентов системы, технологических процессов и свойств

модифицированного материала (рисунок 4.1). В качестве рециклированного заполнителя (РцЗ) использовались продукты дробления стенового камня на цементном вяжущем из тяжелого бетона, маркируемого согласно товарной номенклатуре АО «Завод ЖБК-1» г. Белгорода СКЦт, как потенциальный рециклированный продукт, который может применяться в качестве мелкого заполнителя.

<b>Этап IV. Исследование модифицированного материала</b>	
<b>Показатель</b>	<b>Метод / Методика</b>
Водопоглощение	ГОСТ 12730.3–2020
Прочность на сжатие	ГОСТ 10180-2012
Фазовый состав	РФА
Макро- и микроструктура	Оптическая микроскопия, РЭМ
Жизнедеятельность бактерий	Счетная камера Горяева
Прогнозируемая прочность вяжущих	Методика расчёта Ш.М. Рахимбаева
Плотность упаковки полидисперсных частиц	Расчет гранулометрической кривой по Фуллеру

**Рисунок 4.1** – Декомпозиция дизайна исследования по изучению системы «вяжущее – биоминерализующий состав – рециклированный заполнитель» (этапы последовательно продолжают декомпозицию предыдущих исследований (см. рисунок 3.1))

Следует отметить, что рециклированный заполнитель получен из некондиционных изделий, которые хранились порядка 5–8 лет, в результате помола СКЦт в щековой дробилке ШД10 для измельчения крупных фрагментов до получения однородной крупности зерна не более 5 мм. Выбор заполнителя из дробленного СКЦт и его возраста обоснован содержанием вторичного карбоната кальция. Увеличение срока хранения бетонного лома приводит к полной гидратации и карбонизации гидратных фаз.

С целью оценки активных центров кристаллизации при микробной карбонатной биоминерализации в зависимости от крупности заполнителя в исследованиях использовался следующий зерновой состав, мм: 0,16–0,315; 0,315–0,63; 0,63–1,25; 1,25–2,5. Таким образом, мелкий заполнитель, полученный в результате дробления СКЦт, будет обладать наибольшим средством как с цементной матрицей за счет содержания продуктов прогидратированного вяжущего, который может подвергаться вторичной гидратации, так с продуктами биокарбонизации.

После формования образцов по ГОСТ 10180–2012 [122] проводились измерения прочностных характеристик цементного камня, мелкозернистого бетона без биоминерализующего состава и мелкозернистый бетон с введёнными микроорганизмами и питательной средой. Для установления характера влияния РцЗ и микробной карбонатной биоминерализации на формирование структуры цементной матрицы были проведены исследования внутренней поверхности разрушенных образцов на оптическом и растровом электронном микроскопах. С помощью рентгенофазового анализа (РФА) был изучен фазовый состав новообразований. По окончании испытаний с образцов делались смывы для контроля жизнедеятельности микроорганизмов, наряду с этим проводилось качественное и количественное исследования структуры новообразований в полученной системе.

Согласно декомпозиции исследования сформулирован методологический подход к изучению процессов карбонатной биоминерализации посредством бактериальной ферментативной активности в системе цементной матрицы. Так научный интерес представляют исследования:

- физико-химических характеристик модифицированного биоминерализующим составом цементобетона;
- процессов структурообразования в результате продуцирующей способности карбонатогенных бактерий при замене части воды затворения бактериальным инокулятом с прекурсорами;
- жизнедеятельности бактерий в бетонной системе;

– прогнозируемой прочности по методике расчета на основе теории переноса (методика Ш.М. Рахимбаева);

– расчет гранулометрической кривой РцЗ по Фуллеру для обеспечения наиболее плотной упаковки заполнителя в цементной системе.

Таким образом, разработанная структурно-методологическая схема позволяет реализовать комплексный подход в изучении свойств модифицированной биоминерализующим составом цементной системы на прочностные характеристики и долговечность цементного камня.

#### **4.2 Влияние биоминерализующего состава на физико-механические характеристики цементного камня в модельной системе**

**«вяжущее – биоминерализующий состав – рециклированный заполнитель»**

*Оценка реотехнологических свойств.* Заполнители являются важными компонентами бетонного композита, которые помогают улучшить различные свойства бетона, включая уменьшение усадки и обеспечение удобоукладываемости, прочности и долговечности бетона. Помимо подбора оптимального фракционного состава рециклированного заполнителя, характер поверхности зерна и его форма оказывают влияние на реологические свойства смеси, адгезионную прочность и другие показатели.

Оценка реотехнологических свойств цементной системы производилась по расплыву конуса согласно ГОСТ 10181–2014 «Смеси бетонные Общие требования» [125]. В конус (верхний диаметр – 70 мм, нижний диаметр – 100 мм), который располагался на предварительно увлажненном встряхивающем столе (рисунок 4.2) загружалась смесь. Состав цементной системы включал в себя биоминерализующий раствор в концентрации 8 % от массы вяжущего, РцЗ в объемной доле 5 % от массы вяжущего с варьированием зернового состава от 0,16 до 2,5 мм, при В/Ц=32.

Наполнение конуса происходило в 2 этапа. Сначала форма заполнялась на половину и уплотнялась, затем форма наполнялась до края, а излишки срезались. После этого конус снимался с отформованной смеси и подвергался встряхиванию.



**Рисунок 4.2** – Встряхивающий столик ЛВС с формой-конус

В результате оценки отмечено, что при увеличении крупности зерна РцЗ значение расплыва смеси снижается с 12,85 см до 11,35 см (таблица 4.1, рисунок 4.3).

Данный показатель свидетельствует, что добавление фракции РцЗ 0,16–0,315 приводит к наибольшей реологической эффективности, так как позволяет достичь максимального значения расплыва, что на 13 % выше по сравнению с составом при введении РцЗ с крупностью зерна 1,25–2,5 (рисунок 4.3).

По результатам испытаний образцов МЦК с добавлением РцЗ и биоминерализующего состава (БС) следует отметить: чем мельче фракция РцЗ, тем больше площадь расплыва конуса, тем самым демонстрируя наиболее лучшую удобоукладываемость модифицированной смеси. Однако, для полной оценки эффективности совокупного влияния зернового состава заполнителя и микробной карбонатной биоминерализации необходимо исследовать их влияние на физико-механические свойства бетона.

**Оценка прочностных характеристик.** В виду того, что бетон – композиционный материал, его механические характеристики напрямую зависят от элементов структурообразующей системы [7–8], таких как вяжущее, заполнитель, модифицирующие добавки и т.д. Морфологические параметры распределения заполнителя в бетоне (ориентация, плотность точек контакта и др.) оказывают сильное влияние на структуру бетона. Они не только влияют на прочность бетона, но и меняют его пористую структуру. Поэтому оптимизация

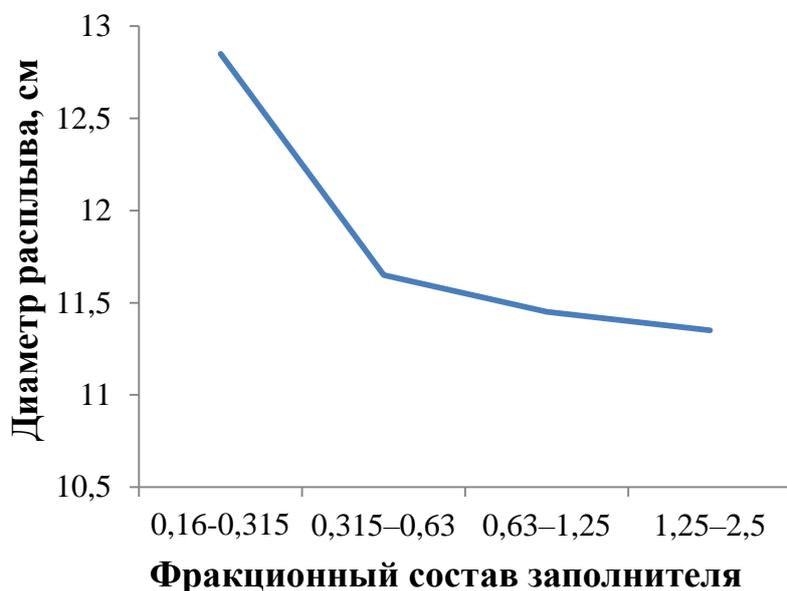
прочностных характеристик бетона путем подбора зернового состава заполнителя позволит разработать рациональный состав, создав плотнейшую упаковку из заполнителя.

**Таблица 4.1** – Оценка реотехнологических свойств цементной системы по расплыву конуса с варьированием зернового состава РцЗ

Фракционный состав	Визуальная оценка	Значение расплыва, см
0,16–0,315		12,85
0,315–0,63		11,65
0,63–1,25		11,45
1,25–2,5		11,35

С целью оценки влияния микробной карбонатной биоминерализации на прочность цементного камня биоминерализующий состав (БС), представленный бактериальным инокулятом с прекурсорами, вводился в воду затворения и в дальнейшем смешивался с вяжущим и заполнителем. Для получения бактериального инокулята микроорганизмы *Bacillus pumilus* (ВКМ В-23) культивировались в питательной среде, состоящей из дистиллированной воды,

пептона (30 г/л) и D-глюкозы (10 г/л). Для индукции карбоната кальция, образывающегося в процессе ферментативной активности бактерий, использовали прекурсоры:  $\text{CaCl}_2$  (20 г/л) и  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (20 г/л).



**Рисунок 4.3** – Влияние зернового состава фракции на диаметр расплыва конуса

характеристики и составляет 8 %.

Чтобы исключить влияние других микроорганизмов на ход исследования, используемые материалы проходили предварительную стерилизацию (см. главу 2.2) до введения бактериальных культур: вода затворения – методом автоклавирования; прекурсоры  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , а также вяжущее – методом УФ-стерилизации. Процесс формирования образцов осуществлялся в стерильных условиях.

Далее с целью оценки прочностных характеристик были заформованы образцы размером  $20 \times 20 \times 20$  мм. В качестве вяжущего использовался портландцемент марки ЦЕМ I 42,5 Н производства ОА «Себряковцемент» (г. Михайловка, Волгоградская область), удовлетворяющий требованиям ГОСТ 31108–2020 [115]. В качестве заполнителя в модельной системе «вяжущее – биоминерализующий состав – РцЗ» использовался рециклированный заполнитель различной фракции (0,315–5). Водоцементное отношение принималось за постоянную величину, соответствующую значению 0,32.

Согласно проведенным ранее исследованиям (см. главу 3.4) [139] установлена наиболее рациональная концентрация по отношению к массе вяжущего биоминерализующего раствора, вводимого путем замены части воды затворения, которая не оказывает отрицательного влияния на прочностные

Оценка влияния мелкого рециклированного заполнителя на цементную систему при добавлении биоминерализующего раствора для активации микробной карбонатной биоминерализации предполагает комплекс работ по выбору рациональной рецептуры композита. В связи с чем в данной работе использовались следующие компонентные составы на основе портландцемента с фракционированным заполнителем:

- ПЦ (контроль): портландцемент с водой затворения;
- ПЦ+БС: портландцемент с водой затворения при добавлении биоминерализующего раствора;
- ПЦ+РцЗ: портландцемент с водой затворения с добавлением РцЗ различных фракций;
- ПЦ+БС+РцЗ: портландцемент с водой затворения с добавлением РцЗ различных фракций и биоминерализующего раствора.

Прочность на сжатие определялась на гидравлическом прессе ПГМ-100МГ4 согласно ГОСТ 10180–2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» [122].

С целью оценки вклада бактериальных культур в процессы биоминерализации в системе «вяжущее – биоминерализующий состав – РцЗ» исследовалась модельная система, в которой рециклированный заполнитель вводился в количестве 5 %, 10 и 20 % от массы вяжущего, что позволило установить закономерности изменения прочности на сжатие от фракционного состава и эффективности микробной карбонатной биоминерализации.

Для количественной оценки характера влияния биоминерализующего раствора на прочностные характеристики с целью установления взаимосвязи зернового состава мелкого заполнителя и микробной карбонатной биоминерализации были заформованы образцы-кубы следующих составов:

- ПЦ, являющийся контрольным составом с целью проведения дальнейшего сопоставления результатов;
- ПЦ+БС: данный состав отличается введением биоминерализующего раствора (в количестве 8 % от массы цемента) в составе воды затворения с ее частичной заменой;

– ПЦ+РцЗ (0,16–0,315), ПЦ+РцЗ (0,315–0,63), ПЦ+РцЗ (0,63–1,25), ПЦ+РцЗ (1,25–2,5): данный ряд составов отличается добавлением рециклированного заполнителя различных фракций (0,16–0,315, 0,315–0,63, 0,63–1,25, 1,25–2,5 мм, соответственно). Заполнитель вводился в количестве 5 %, 10 % и 20 % от массы цемента;

– ПЦ+БС+РцЗ (0,16–0,315), ПЦ+БС+РцЗ (0,315–0,63), ПЦ+БС+РцЗ (0,63–1,25), ПЦ+БС+РцЗ (1,25–2,5): данные составы направлены на выявление комплексного влияния заполнителя техногенного происхождения при различном фракционном разделении и микробной карбонатной биоминерализации, а именно, роли бактериальных культур, индуцирующих кристаллообразование карбоната кальция в результате ферментативной активности, на прочность цементного камня. Концентрации компонентов сохраняются и указаны выше.

Кинетика набора прочности цементного камня на сжатие образцов-кубов определялась на 3, 7, 14, 21 и 28 сутки твердения при нормальных условиях (таблица 4.2, рисунок 4.4). Установлено, что наибольшее значение показателя прочности на 28 сутки имеет состав ПЦ+БС (64 МПа), что на 3 % больше прочности контрольного образца.

При добавлении 5 % РцЗ минимальное значение прочности показывает образец ПЦ+РцЗ (1,25–2,5) (48 МПа), т.е. цементный камень, содержащий рециклированный заполнитель с наибольшим размером зерен 1,25–2,5 мм (рисунок 4.4 б).

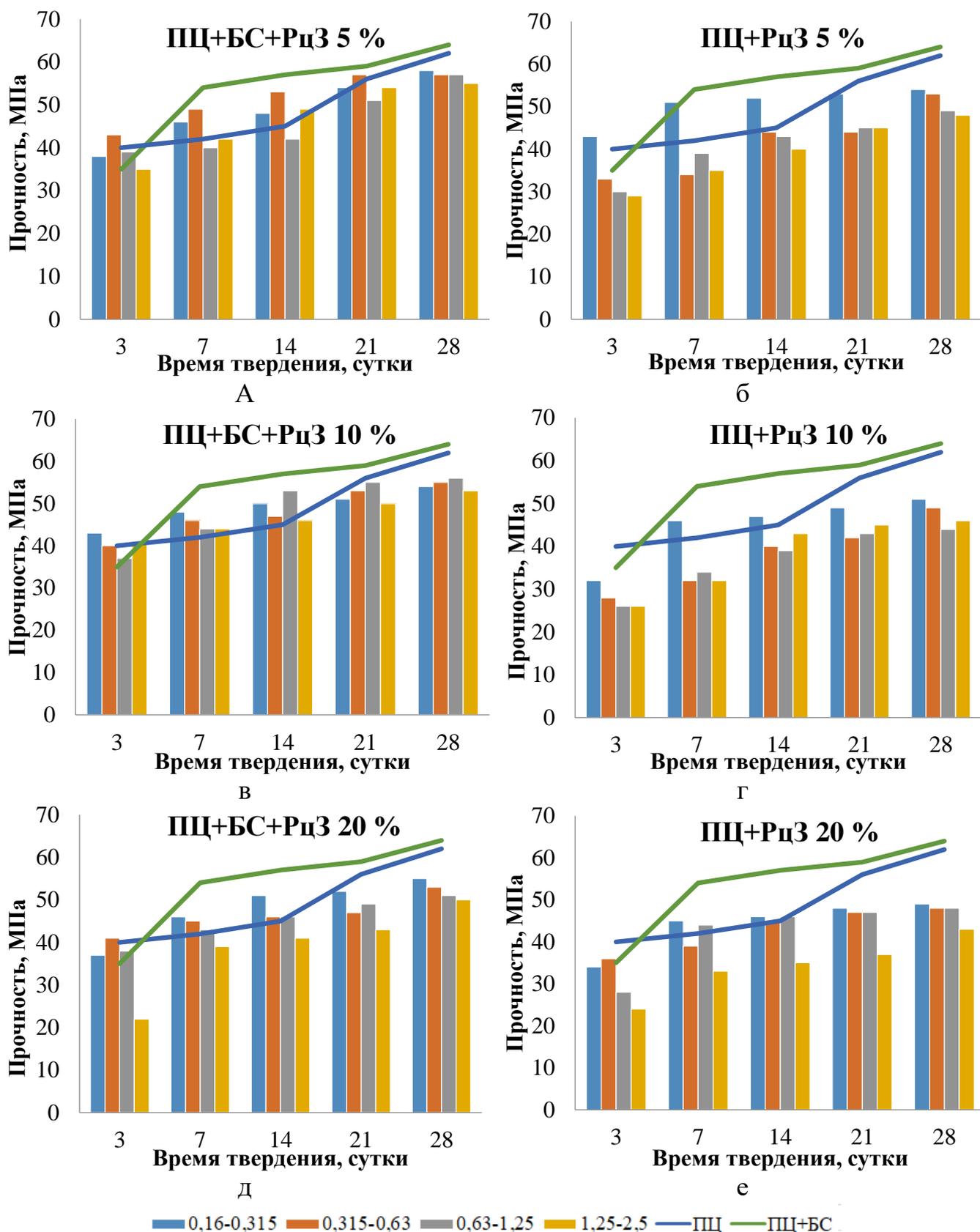
Оценивая прочность на сжатие при увеличении дозировки заполнителя до 10 % наблюдается снижение показателя прочности не зависимо от крупности зерна. При этом минимальным показателем прочности характеризуется состав ПЦ+РцЗ (0,63–1,25) – 44 МПа, что на 29 % меньше значения прочности контрольного состава и на 21 % меньше состава ПЦ+БС+РцЗ (0,63–1,25). Несмотря на высокие экспериментальные значения прочности образцов МЦК с РцЗ фракционным составом 0,63–1,25 (56 МПа), эти данные не превышают максимального значения для составов с 5 %-ным содержанием СКЦ (58 МПа) (таблица 4.2, рисунок 4.4 в, г).

**Таблица 4.2** – Кинетика твердения образцов цементного камня  
в зависимости от состава, МПа

Время твердения, сутки	Условное обозначение состава										Объемная доля РцЗ в составе, %
	ПЦ+БС	ПЦ (контроль)	ПЦ+БС+РцЗ				ПЦ+РцЗ (контроль)				
			0,16–0,315	0,315–0,63	0,63–1,25	1,25–2,5	0,16–0,315	0,315–0,63	0,63–1,25	1,25–2,5	
3	35	40	–	–	–	–	–	–	–	–	0
7	54	42	–	–	–	–	–	–	–	–	
14	57	45	–	–	–	–	–	–	–	–	
21	59	56	–	–	–	–	–	–	–	–	
28	64*	62*	–	–	–	–	–	–	–	–	
3	–	–	38	43	39	35	43	33	30	29	5
7	–	–	46	49	40	42	51	34	39	35	
14	–	–	48	53	42	49	52	44	43	40	
21	–	–	54	57	51	54	53	44	45	45	
28	–	–	58	57	57	55	54	53	49	48	
3	–	–	43	40	37	41	32	28	26	26	10
7	–	–	48	46	44	44	46	32	34	32	
14	–	–	50	47	53	46	47	40	39	43	
21	–	–	51	53	55	50	49	42	43	45	
28	–	–	54	55	56	53	51	49	44	46	
3	–	–	37	41	38	22	34	36	28	24	20
7	–	–	46	45	43	39	45	39	44	33	
14	–	–	51	46	46	41	46	45	46	35	
21	–	–	52	47	49	43	48	47	47	37	
28	–	–	55	53	51	50	49	48	48	43	

\*Цветовая индикация показателей в соответствии со значением прочности на сжатие:

 – минимальное значение прочности;  – максимальное значение прочности



**Рисунок 4.4** – Изменение прочности на сжатие в зависимости от введения БС и крупности зерна РцЗ:

а – ПЦ+БС+РцЗ 5 %; б – ПЦ+РцЗ 5 %; в – ПЦ+БС+РцЗ 10 %;  
 г – ПЦ+РцЗ 10 %; д – ПЦ+БС+РцЗ 20 %; е – ПЦ+РцЗ 20 %

Кинетика набора прочности при введении РцЗ в количестве 20 % от массы вяжущего наиболее интенсивно протекает в составе ПЦ+БС+РцЗ (0,16–0,315) и на 28 сутки достигает значения 55 МПа. При этом минимальное значение регистрируется при исследовании составов ПЦ+РцЗ (1,25–2,5) на уровне 43 МПа (таблица 4.2, рисунок 4.4 д, е).

Произведено ранжирование составов в зависимости от содержания заполнителя по увеличению прочности на сжатие в возрасте 28 суток твердения:

– при добавлении 5 % РцЗ от массы портландцемента: ПЦ+РцЗ (1,25–2,5) → ПЦ+РцЗ (0,63–1,25) → ПЦ+РцЗ (0,315–0,63) → ПЦ+РцЗ (0,16–0,315) → ПЦ+БС+РцЗ (1,25–2,5) → ПЦ+БС+РцЗ (0,63–1,25) / ПЦ+БС+РцЗ (0,315–0,63) → ПЦ+РцЗ (0,16–0,315);

– при добавлении 10 % РцЗ от массы портландцемента: ПЦ+РцЗ (0,63–1,25) → ПЦ+РцЗ (1,25–2,5) → ПЦ+РцЗ (0,315–0,63) → ПЦ+РцЗ (0,16–0,315) → ПЦ+БС+РцЗ (1,25–2,5) → ПЦ+БС+РцЗ (0,16–0,315) → ПЦ+БС+РцЗ (0,63–1,25);

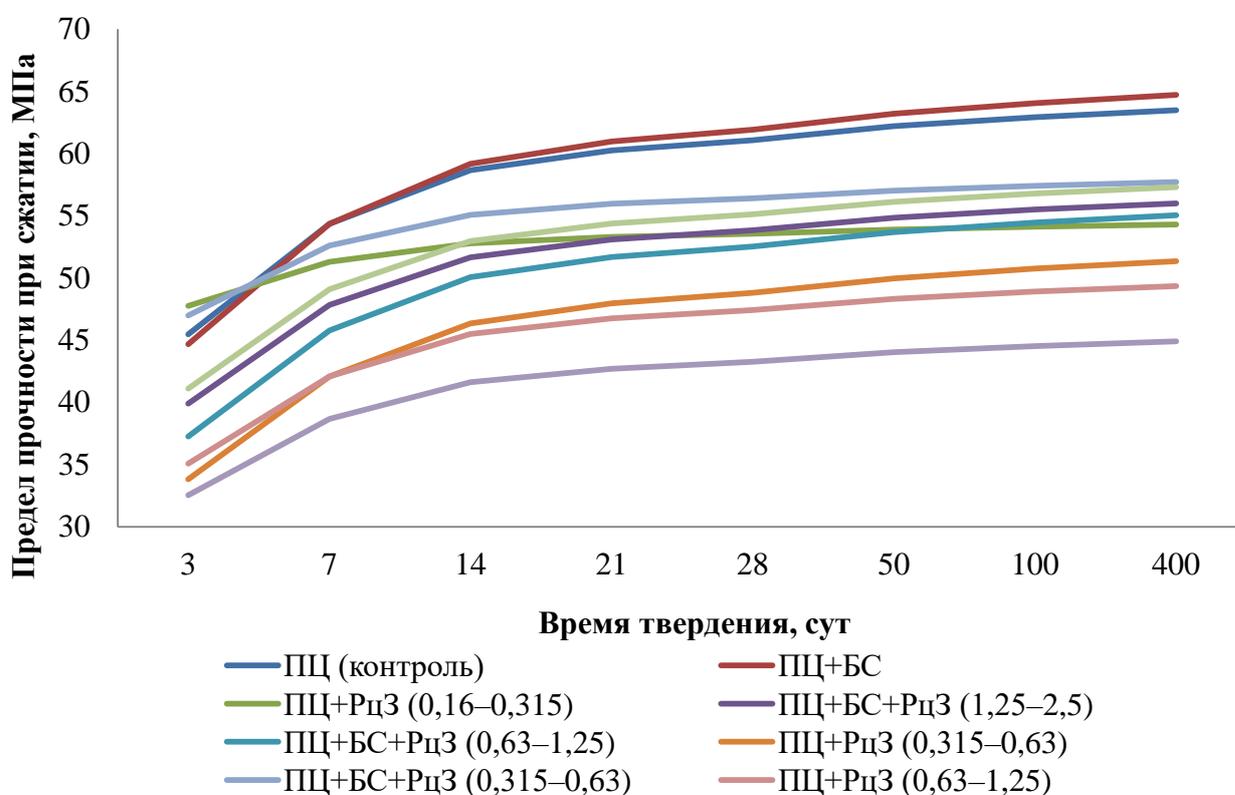
– при добавлении 20 % РцЗ от массы портландцемента: ПЦ+РцЗ (1,25–2,5) → ПЦ+РцЗ (0,315–0,63) / ПЦ+РцЗ (0,63–1,25) → ПЦ+РцЗ (0,16–0,315) → ПЦ+БС+РцЗ (1,25–2,5) → ПЦ+БС+РцЗ (0,63–1,25) → ПЦ+БС+РцЗ (0,315–0,63) → ПЦ+БС+РцЗ (0,16–0,315).

Следует отметить положительное влияние от введения биоминерализующего раствора в состав цементной системы. При этом наблюдается устойчивая тенденция: чем выше фракционный размер заполнителя, тем ниже прочность на сжатие. Модифицированные составы ПЦ+БС+РцЗ характеризуются аналогичным снижением прочности, но в меньшей степени (7–20 % от прочности образца ПЦ). Объяснением может являться недостаточная адгезионная прочность вяжущего к вторичному заполнителю, а также пустотность композита, вызванная неоднородностью структуры при введении более крупных зерен.

**Оценка долговечности цементного камня** исследуемых составов была произведена на основании теории переноса по методике, предложенной Рахимбаевым Ш.М., и показана расчетом долгосрочной прочности материала

[126, 135–137]. Прогнозируемая прочность в отдаленный период была рассчитана для контрольных составов с БС и бездобавочных образцов, а также для составов с введением рециклированного заполнителя в количестве 5 % от массы вяжущего. Выбор обоснован оптимальными значениями прочности для достижения требуемых характеристик строительного материала.

Представленные на рисунке 4.5 данные имеют общую закономерность для всех составов. Наиболее интенсивный набор прочности осуществляется в диапазоне 14–50 суток. При достижении 200 суток наблюдается замедление процессов набора прочности, а с 400 суток – практически останавливается.



**Рисунок 4.5** – Кинетика набора прочности цементного камня в зависимости от состава

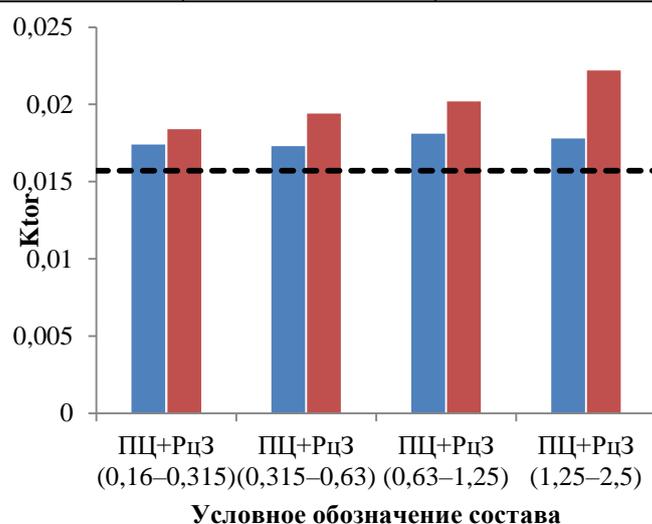
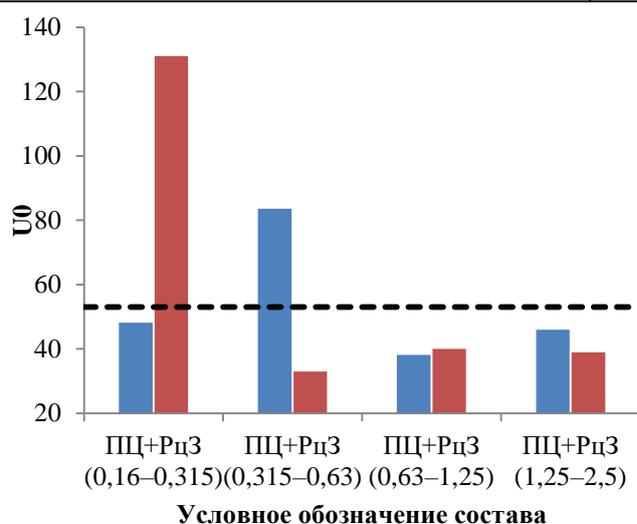
Анализ результатов показал, что образцы с разным фракционным составом заполнителя имели практически схожую тенденцию роста прочности на 28 сутки в пределах 11–29 МПа. При этом в образце ПЦ+БС в период с 14 по 400 сутки наблюдался скачок набора прочности до максимально имеющегося значения (64 МПа). Разница между максимальным и минимальным значением прочности

составляет порядка 19 МПа.

Согласно данным таблицы 4.3 и рисунка 4.6 видно, что начальная скорость твердения ( $U_0$ ) резко увеличивается в составе ПЦ+РЦЗ (0,16–0,315), а коэффициент торможения не имеет максимальных значений.

**Таблица 4.3** – Результаты расчета по уравнениям теории переноса для цементного камня с варьирование фракционного состава РЦЗ.

Условное обозначение состава	Значения энергетических констант при расчете		
	$U_0$	$K_{tor}$	$K_{kor}$
ПЦ+БС	48	0,0154	0,9965
ПЦ (контроль)	53	0,0157	0,9959
ПЦ+БС+РЦЗ (0,16–0,315)	48	0,0174	0,9952
ПЦ+БС+РЦЗ (0,315–0,63)	84	0,0173	0,9989
ПЦ+БС+РЦЗ (0,63–1,25)	38	0,0181	0,987
ПЦ+БС+РЦЗ (1,25–2,5)	46	0,0178	0,9967
ПЦ+РЦЗ (0,16–0,315) (контроль)	131	0,0184	0,9997
ПЦ+РЦЗ (0,315–0,63) (контроль)	33	0,0194	0,9875
ПЦ+РЦЗ (0,63–1,25) (контроль)	40	0,0202	0,9963
ПЦ+РЦЗ (1,25–2,5) (контроль)	39	0,0222	0,9971



■ с БС ■ без БС - - - контроль

**Рисунок 4.6** – Зависимость начальной скорости твердения от состава

**Рисунок 4.7** – Зависимость торможения процесса твердения от состава

В целом добавление РцЗ различного фракционного состава не оказало значительного влияния на торможение процесса твердения цементного камня (таблица 4.3, рисунок 4.7). Следовательно, можно сделать вывод, что введение мелкого рециклированного заполнителя в цементную матрицу приводит к понижению прочности в первые сутки твердения, а в дальнейший прогнозируемый срок отрицательного влияния на твердение не наблюдается.

В соответствии с показателями начальной скорости твердения  $U_0$  введение биоминерализующего состава в цементную систему приводит к увеличению начальных сроков схватывания. При этом коэффициент торможения свидетельствует, что образцы при добавлении биоминерализующего будут иметь высокие показатели прочности в отдаленные сроки твердения.

Следует отметить, что расчетные величины прочности исследуемых образцов при 28 сутках сопоставимы с экспериментальными данными (расхождение между результатами составляет не более 5 %). Однако, у двух составов (ПЦ+БС+ РцЗ (0,63–1,25); ПЦ+ РцЗ (0,315–0,63)) регистрируются данные  $\Delta\sigma_{отн}$  более 5 %, но не превышают 10 % порога, что является приемлемым показателем (таблица 4.4).

Введение в систему РцЗ фракции 0,16–0,315 привело к резкому скачку  $U_0$  до 131 единицы, а более крупные фракции заполнителя, наоборот, к снижению на 25–38 пунктов. Введение БС имело смешанный характер влияния начальную скорость твердения системы «вяжущее – биоминерализующий состав – РцЗ»: от увеличения на 18 % и 154 % при введении фракций 1,25–2,5 и 0,315–0,63 до снижения на 5 % и 63 % для фракций 0,63–1,25 и 0,16–0,315 соответственно.

Образец, в котором частично заменена вода затворения на питательную среду с бактериями и прекурсорами, характеризуется максимальной прогнозируемой прочностью, значение которой сопоставимо с полученными результатами.

Таким образом, в результате микробной карбонатной биоминерализации происходит увеличение прочности цементного камня, что может быть обусловлено кольматацией пор, образованием кристаллических сростков вокруг зерен

заполнителя, в свою очередь, приводящее к увеличению плотности образцов.

**Таблица 4.4** – Сравнение экспериментальных и рассчитанных величин прочности цементного камня в возрасте 28 суток

Условное обозначение состава	Прочность цементного камня ( $\sigma$ ), МПа			Отклонения		Оценка*
	$\sigma_{\text{эксперим}}$	$\sigma_{\text{расч}}$		$\Delta\sigma_{\text{абс}}$ , МПа	$\Delta\sigma_{\text{отн}}$ , %	
ПЦ+БС	64	62		2	3	●
ПЦ (контроль)	62	61		1	2	●
ПЦ+БС+РцЗ (0,16–0,315)	58	55		3	5	●
ПЦ+БС+РцЗ (0,315–0,63)	57	56		1	2	●
ПЦ+БС+РцЗ (0,63–1,25)	57	53		4	8	●
ПЦ+БС+РцЗ (1,25–2,5)	55	54		1	2	●
ПЦ+РцЗ (0,16–0,315)	54	54		0	0	●
ПЦ+РцЗ (0,315–0,63)	53	49		4	8	●
ПЦ+РцЗ (0,63–1,25)	49	47		2	4	●
ПЦ+РцЗ (1,25–2,5)	45	43		2	5	●

\*Цветовая индикация показателей в соответствии с уровнем отклонения  $\sigma_{\text{эксперим}}$  от  $\sigma_{\text{расч}}$ :

● – отклонение не более 4,9 %; ● – отклонение не более 10 %.

При разработке рационального состава МКЦ, модифицированного бактериальным инокулятом с прекурсорами, и РцЗ как рециклированного заполнителя необходимо кроме обеспечения прочности оценить водопоглощение.

**Исследование водопоглощения** образцов проводились согласно ГОСТ 12730.3–2020 «Бетоны. Метод определения водопоглощения» [124]. На первой стадии измерялась масса образцов находившихся в естественных условиях, затем они высушивались до постоянной массы. На второй стадии кубики помещались в пластиковую тару наполненную водой таким образом, что бы уровень воды был на 50 мм выше граней образцов. Измерения массы проводились каждые 24 часа, перед этим образцы протипались влажной тканью. Масса воды вытекшей из пор

во время взвешивания, так же учитывалась. Взвешивание прекращалось когда масса не изменялась или разница составляла не более 0,1%.

При увеличении доли заполнителя в цементной системе увеличивается водопоглощение образцов (таблица 4.5). Сравнительная оценка водопоглощения цементного камня позволила установить снижение показателей на 2–15 % по сравнению с бездобавочными образцами в зависимости от фракции РцЗ. Наименьшие значения водопоглощения зафиксированы в модифицированных образцах с РцЗ фракции 0,16–0,315, что на 4 % меньше, чем у образца ПЦ+РцЗ с заполнителем в количестве 5 % от массы вяжущего (рисунок 4.8). Аналогичная тенденция наблюдается у всех составов с добавлением БС. Такой эффект характеризуется кольтационными процессами в капиллярно-поровом пространстве цементной матрицы за счет индукции кристаллов карбоната кальция, образованного бактериями. Миграция микроорганизмов по капиллярно-пористой структуре материала с последующим осаждением и кристаллизацией приводит к повышению плотности цементного камня и снижению водопоглощения.

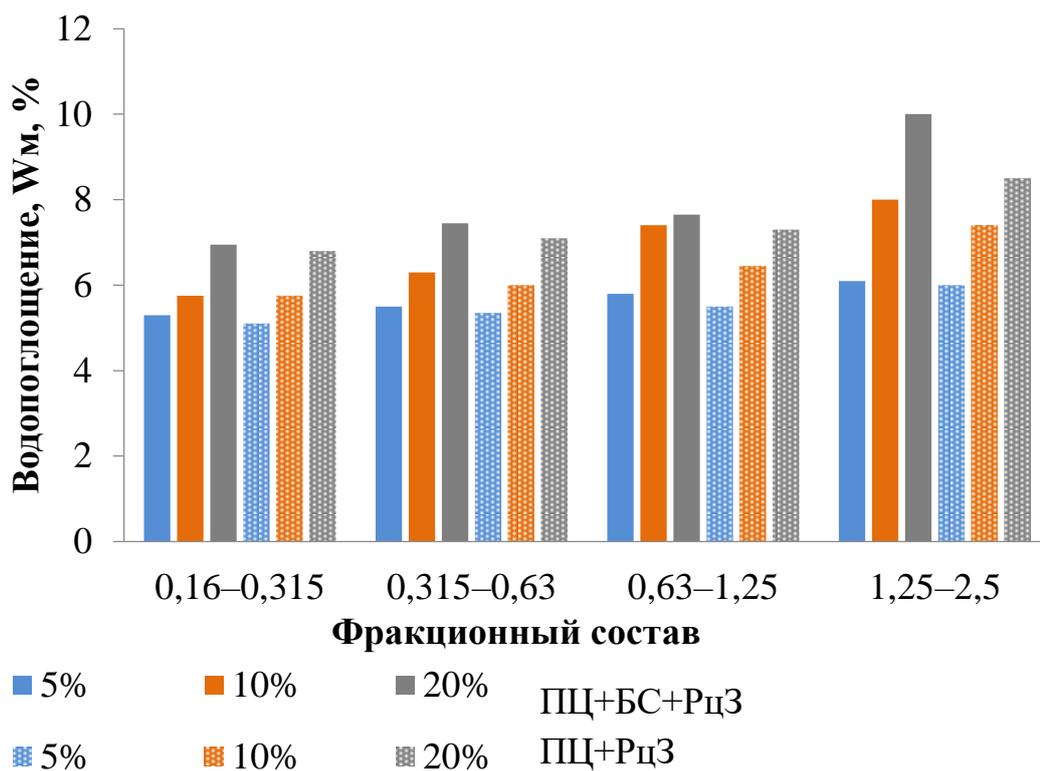
**Таблица 4.5** – Водопоглощение цементного камня в возрасте 28 суток

Фракционный состав		Водопоглощение, $W_m$ , %			
		0,16–0,315	0,315–0,63	0,63–1,25	1,25–2,5
Объемная доля РцЗ в составе, %	ПЦ+РцЗ				
	5 %	5,3	5,5	5,8	6,1
	10 %	5,75	6,3	7,4	8
	20 %	6,95	7,45	7,65	10
	ПЦ+БС+РцЗ				
	5 %	5,1	5,35	5,5	6
	10 %	5,65	6	6,45	7,4
	20 %	6,8	7,1	7,3	8,5

\*Цветовая индикация показателей в соответствии со значением водопоглощения:

 – минимальное значение;

 – максимальное значение.



**Рисунок 4.8** – Зависимость водопоглощения от объемного содержания и фракционного состава РцЗ

С учетом вышеизложенных результатов вопрос выбора количественного содержания рециклированного заполнителя в составе модифицированных БС образцов следует рассмотреть с учетом гранулометрического состава, максимально соответствующего кривой Фуллера.

#### **4.3 Оптимизация гранулометрического состава рециклированного заполнителя для ремонтных смесей**

Предположительно, повышение дисперсности рециклированного заполнителя и применение полифракционного состава заполнителя позволит увеличить плотность упаковки системы, ограничить снижение прочности, и, возможно, привести к ее росту. Полимодальный зерновой состав вторичного заполнителя обеспечит компактное распределение более мелких частиц в крупных пустотах.

Плотная упаковка частиц в цементной матрице достигается путем экспериментов или теоретических моделей. К одной из прикладных теорий,

применяемых в строительном материаловедении, является непрерывная модель Фуллера, основывающаяся на максимально плотном распределении частиц в системе путем корректировки размера фракций и их пропорций [140]. Для решения вопроса о более плотной упаковке частиц полидисперсной системы применено математическое уравнение Фуллера, базирующейся на распределении частиц по «идеальной» кривой просеивания [141]:

$$G_{\text{пр}} = 100 \cdot \left(\frac{D_i}{D_{\text{max}}}\right)^{0,5} \quad (4.1)$$

где  $G_{\text{пр}}$  – полный проход частиц, % через сито с размером ячейки  $D_i$ , мм;  $D_{\text{max}}$  – наибольшая крупность зерна в системе, мм.

В результате корректировки гранулометрического состава РцЗ, максимально соответствующего кривой Фуллера, определены объемные доли фракций: 2,5–5 – 51 %; 1,25–2,5 – 16 %; 0,63–1,25 – 13 %; 0,315–0,63 – 11 %; 0,16–0,315 – 9 % (таблица 4.6, рисунок 4.9). Но, учитывая технические требования к размеру зерен заполнителя, гранулометрические составы оптимизированы в зависимости от вида проведения ремонтных работ.

**Таблица 4.6** – Гранулометрический состав РцЗ по кривой Фуллера

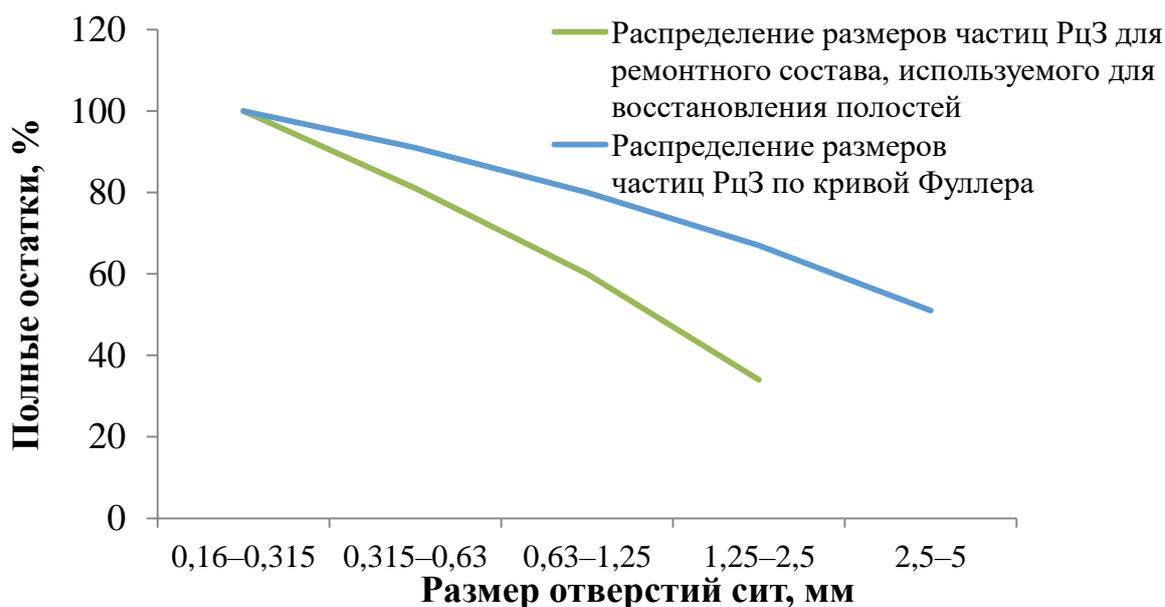
Размер отверстий сит, мм	Проходит через сито, мас. %	Частные остатки, %	Полные остатки, %
5	30	51	51
2,5	20	16	67
1,25	15	13	80
0,63	10	11	91
0,315	25	9	100

Согласно разделу 5 «Выбор материалов и систем для ремонта и подготовка к ремонту» из СП 349.1325800.2017 [141], в частности в п. 5.3.4, указано, что для цементных растворов, применяемых для заделки полостей, максимальный размер зерен следует принимать не более 4 мм, а толщина наносимого слоя должна составлять 20–40 мм. В виду этого была проведена корректировка

гранулометрического состава РцЗ по кривой Фуллера с учетом исключения из состава рециклированного заполнителя с размером зерна 2,5–5 (таблица 4.7, рисунок 4.9).

**Таблица 4.7** – Гранулометрия частиц РцЗ по кривой Фуллера для ремонтного состава, используемого при восстановлении повреждений в виде полостей

Размер отверстий сит, мм	Проходит через сито, мас. %	Частные остатки, %	Полные остатки, %
2,5	23	34	34
1,25	26	26	60
0,63	15	21	81
0,315	36	19	100



**Рисунок 4.9** – Распределение размеров

частиц РцЗ по кривой Фуллера с учетом требований для ремонтного состава, используемого для восстановления полостей

Согласно нормативным требованиям СП 82–101–98 «Приготовление и применение растворов строительных» [142] для инъекционных составов с целью повышения вязкости и уменьшения водоотделения рекомендуется вводить до 25 % молотого или мелкого заполнителя с крупностью зерна до 1 мм. В виду этого в

ремонтные составы для заделки трещин использовался заполнитель с крупностью зерна не более 0,63 в виду малой ширины раскрытия трещин. Более крупные зерна РцЗ препятствуют прохождению жидкой части раствора вглубь повреждения. Скорректированный гранулометрический состав рециклированного заполнителя, максимально соответствующий кривой Фуллера, имеет объемные доли фракций: 0,16–0,315 – 47 %, 0,315–0,63 – 53 %.

Таким образом, при разработке ремонтных смесей учитывались требования к гранулометрии заполнителя: для инъектирования –  $\leq 1$  мм, для заделки полостей –  $\leq 4$  мм. С учетом вышеизложенных результатов выбор количественного содержания рециклированного заполнителя в составе модифицированных БС образцов был осуществлен с учетом гранулометрического состава, максимально соответствующего кривой Фуллера: для инъектирования: 0,16–0,315 – 47 %, 0,315–0,63 – 53 %; для заделки полостей: 1,25–2,5 – 34 %; 0,63–1,25 – 26 %; 0,315–0,63 – 21 %; 0,16–0,315 – 19 %.

В своих исследованиях многие ученые связывают прочностные характеристики цементной матрицы со степенью гидратации, ее продуктами и внутренней структурой материала (плотная упаковка частиц, структура и количество пор). С целью оценки влияния процесса микробной карбонатной биоминерализации в зависимости от количественного содержания заполнителя с учетом оптимального гранулометрического состава для ремонтных смесей, заформованы образцы цементного камня с объемным содержанием РцЗ 5 %, 10 % и 20 % от массы вяжущего. Образцы ПЦ+РцЗ, которые являлись контрольными, изготавливались из вяжущего с введением РцЗ в количестве 5–20 % без модифицирования БС.

В результате анализа кинетики твердения образцов цементного камня с рециклированным заполнителем в нормальных условиях отмечается рост прочности на сжатие, как в ранние, так и в поздние сроки гидратации. При оценке предела прочности при сжатии в течение всего периода твердения образцов ремонтной смеси для инъектирования с РцЗ от 5 % до 20 % наблюдается рост

прочности на сжатие на 6–23 %. При этом максимальное значение, соответствующее 60 МПа, на 28 сутки регистрируется у образца ПЦ+БС+РцЗ (для трещин), что на 9 % выше значения прочности у контрольного состава. Прочность составов для ремонта полостей на 3 и 17 сутки гидратации имеет низкие значения по сравнению с контролем на 3–8 %, но в последующие сутки наблюдается тенденция роста прочностных характеристик для всех образцов не зависимо от количества заполнителя, при этом на 28 сутки расхождение показателей между модифицированными составами и контрольными составляет 4 % (таблица 4.8, рисунок 4.10).

**Таблица 4.8** – Кинетика твердения образцов цементного камня с гранулометрическим составом РцЗ, соответствующим кривой Фуллера

Исследуемый параметр			Условное обозначение состава								
			ПЦ+БС+РцЗ (для трещин)			ПЦ+БС+РцЗ (для полостей)			ПЦ+РцЗ		
			5 %	10 %	20 %	5 %	10 %	20 %	5 %	10 %	20 %
Прочность на сжатие, МПа	Время твердения, сутки	3	44	40	38	34	32	32	36	34	34
		7	48	45	42	38	34	35	39	37	36
		14	55	49	46	47	45	44	45	42	40
		21	57	52	50	55	52	48	54	48	45
		28	60*	58	56	57	54	52	55	52	50*

\*Цветовая индикация показателей в соответствии со значением водопоглощения:



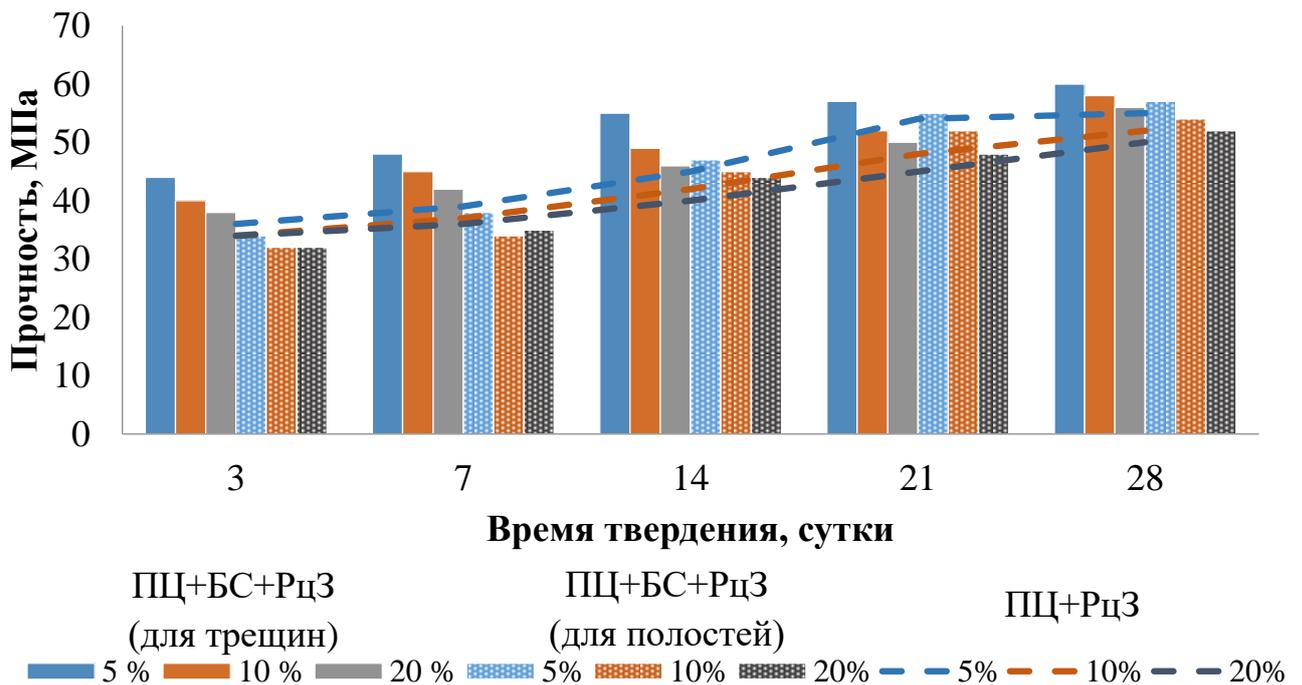
– минимальное значение;



– максимальное значение.

Произведено ранжирование ремонтных смесей в порядке увеличения показателя прочности на сжатие без учета объемного содержания заполнителя в виду схожей тенденции для составов: ПЦ+РцЗ → ПЦ+РцЗ (для полостей) →

ПЦ+РцЗ (для трещин).



**Рисунок 4.10** – Изменение предела прочности на сжатие в зависимости от объемной доли РцЗ и наличия БС

Максимальное значение прочности при сжатии (60 МПа) в поздние сроки твердения (28 суток) было достигнуто за счет протекающих процессов микробной карбонатной биоминерализации в цементной системе при добавлении 5 % РцЗ.

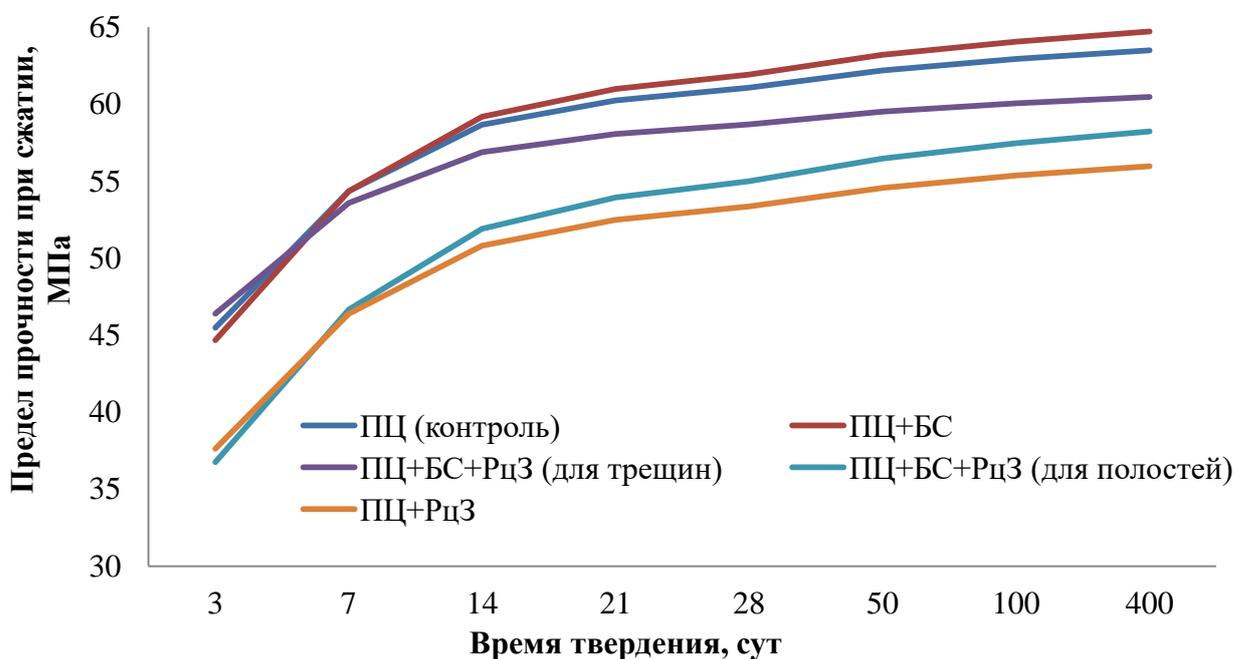
Таким образом, увеличение объемной доли рециклированного заполнителя не эффективно в связи со снижением прочности на сжатие. Это объясняется увеличением количества пор и их размеров, а также снижением содержания вяжущего в системе. Оптимизированный гранулометрический состав РцЗ по кривой Фуллера обеспечивает эффективность МКБ при введении 5 % заполнителя от массы портландцемента.

#### 4.4 Сравнительная оценка кинетики набора и расчёт прогнозируемой прочности цементного камня

На следующем этапе рассчитана прогнозируемая прочность цементного камня с наиболее рациональным соотношением фракционного состава РцЗ,

подобранного в результате расчета «идеальной» кривой по методике Фуллера. Дозировка заполнителя (5 % от массы вяжущего) была принята на основании ранее проведенных исследований.

Интенсивность нарастания прочности в образцах с РцЗ с добавлением бактерий и прекурсоров карбонатной биоминерализации на 400 сутки выше, чем в бездобавочном (ПЦ+РцЗ) на 4 и 9 % для составов, используемых при заделке полостей и трещин соответственно. Не смотря на низкие значения прочности у образцов ПЦ+БС, кинетика твердения во времени имеет тенденцию к увеличению и в прогнозируемом периоде выше, чем у портландцемента на 3 % (рисунок 4.11). Цементная матрица в результате микробной карбонатной биоминерализации упрочняется за счет индукции в межпоровом пространстве кристаллических новообразований и будет демонстрировать наилучшие прочностные характеристики в отдаленные сроки эксплуатации по результатам прогнозируемой кинетики твердения.



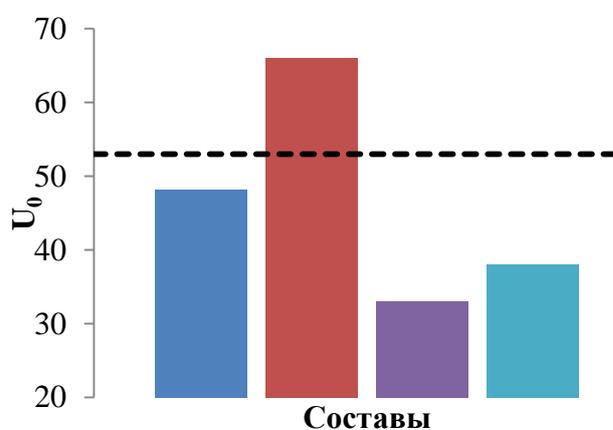
**Рисунок 4.11** – Кинетика набора прочности цементного камня из ремонтных смесей

Интенсивнее процесс твердения протекает в образце ПЦ+БС+РцЗ (для трещин) с последующим более ранним затуханием процесса гидратации по

сравнению с другими образцами цементного камня. Расчет экспериментальных значений твердения цементной матрицы с добавлением РцЗ показал, что коэффициент корреляции выше 0,99, что говорит о сходимости результатов (таблица 4.9, рисунок 4.12, 4.14).

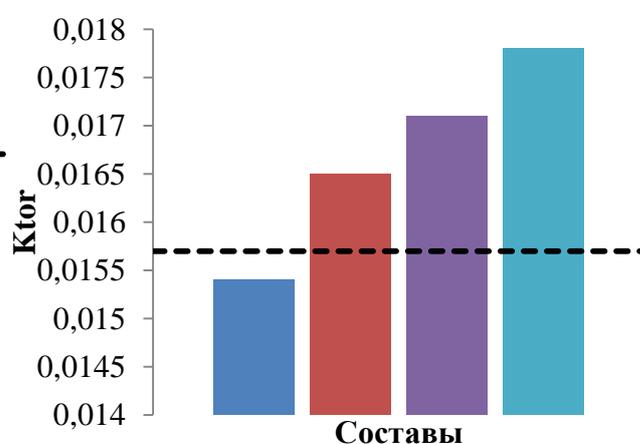
**Таблица 4.9** – Результаты расчета по уравнениям теории переноса для ремонтных смесей

Условное обозначение состава	Значения энергетических констант при расчете		
	$U_0$	$K_{tor}$	$K_{kor}$
ПЦ+БС	48	0,0154	0,9965
ПЦ (контроль)	53	0,0157	0,9959
ПЦ+БС+РцЗ (для трещин)	66	0,0165	0,9967
ПЦ+БС+РцЗ (для полостей)	33	0,0171	0,9915
ПЦ+РцЗ	38	0,0178	0,9925



— ПЦ+БС  
 — ПЦ+БС+РцЗ (для полостей)  
 - - - контроль

**Рисунок 4.12** – Зависимость начальной скорости твердения от состава



— ПЦ+БС+РцЗ (для трещин)  
 — ПЦ+РцЗ

**Рисунок 4.13** – Зависимость торможения процесса твердения от состава

Прогнозирование прочности по методике Ш.М. Рахимбаева по результатам испытаний прочности на сжатие на 28 сутки показало, что отклонение расчетных величин от фактических составляет 2–4 % (таблица 4.9).

**Таблица 4.9** – Сравнение экспериментальных и рассчитанных величин прочности цементного камня в возрасте 28 суток

Условное обозначение состава	Прочность цементного камня ( $\sigma$ ), МПа		Отклонения $\Delta\sigma_{\text{абс}}$ , МПа $\Delta\sigma_{\text{отн}}$ , %	Оценка*	
	$\sigma_{\text{эксперим}}$	$\sigma_{\text{расч}}$			
ПЦ+БС	64	62	2	3	●
ПЦ (контроль)	62	61	1	2	●
ПЦ+БС+РцЗ (для трещин)	60	59	1	2	●
ПЦ+БС+РцЗ (для полостей)	57	55	2	2	●
ПЦ+РцЗ	55	53	2	4	●

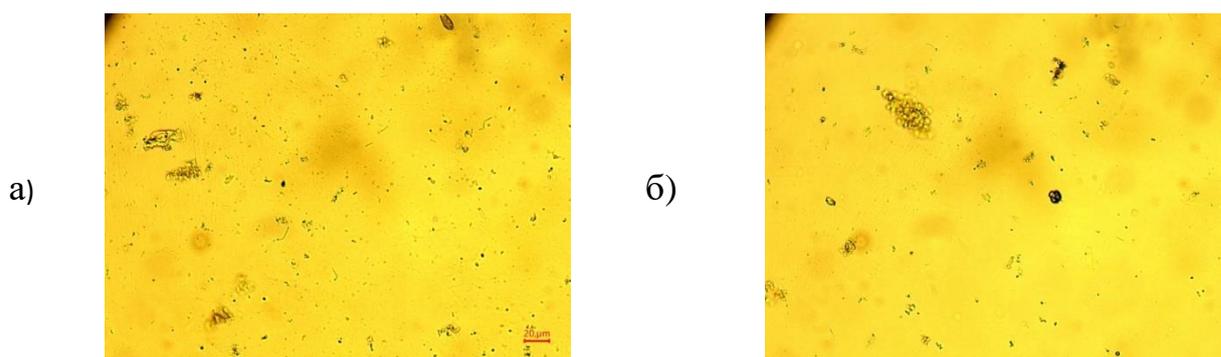
\*Цветовая индикация показателей в соответствии с уровнем отклонения  $\sigma_{\text{эксперим}}$  от  $\sigma_{\text{расч}}$ :

● – отклонение не более 4,9 %; ● – отклонение не более 10 %.

По результатам вычислений отмечается уменьшение расчетных значений активности цементного камня в сравнении с фактическим. Таким образом, в результате проведенных испытаний и расчетов, установлено, что прогнозируемая прочность выше в образцах МЦК с гранулометрическим составом, рассчитанными по кривой Фуллера, с добавлением БС.

С целью оценки жизнеспособности бактерий производился высев смывов с внутренней части разлома образцов на агаризованную среду в чашки Петри. Культивирование посевов производилось в термостате при 37° С 48 часов. В образце ПЦ+БС+РцЗ наблюдается  $2,3 \times 10^5$  кл/мл, что на 35 % по сравнению с образцом ПЦ+БС  $1,7 \times 10^5$  кл/мл (рисунок 4.14). Присутствие РцЗ в цементной системе приводит к увеличению количества микроорганизмов за счет повышения питательных веществ, содержащихся в составе рециклированного заполнителя, а также обеспечения дополнительных мест зародышеобразования. Таким образом, введение рециклированного заполнителя не влияет на физиологические свойства культивируемых бактерий и не снижает их биотехнологический потенциал в

карбонатной минерализации в цементной матрице [143, 144].



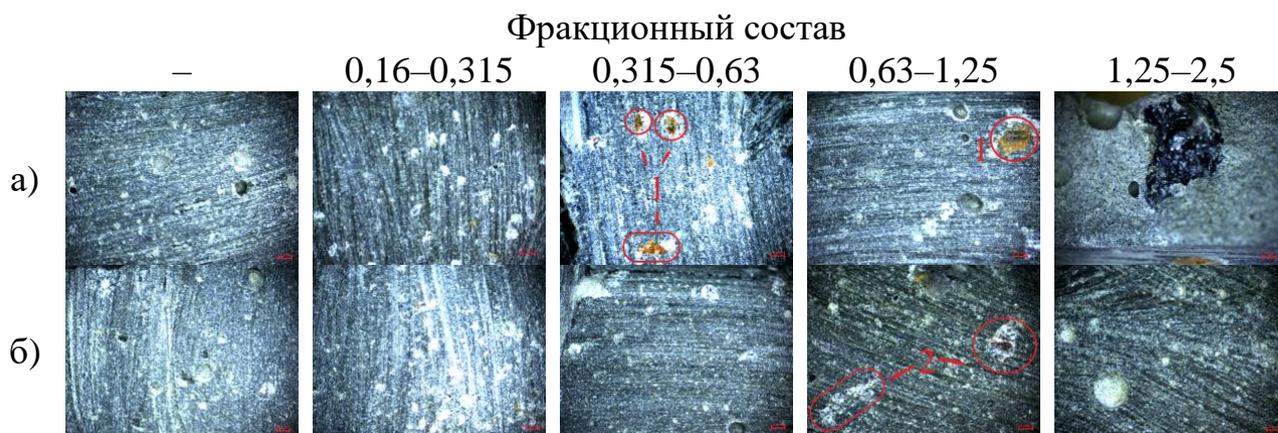
**Рисунок 4.14** – Микрофотографии бактериальных культур, выделенных из образцов: а – ПЦ+БС+РцЗ, б – ПЦ+БС

Таким образом, введение бактерий-продуцентов уреазы с оптимальным количеством прекурсоров приводит к осаждению карбоната кальция в цементной системе, причем эффективность карбонатогенной активности увеличивается в присутствии дробленного рециклированного заполнителя.

#### **4.5 Изменение фазового состава и микроструктуры цементного камня в зависимости от фракционного состава заполнителя при введении биоминерализующего состава**

Исследование микроструктуры внутренней поверхности образцов в области контактного слоя цементного теста с заполнителем указывает на согласованность с полученными прочностными характеристиками. При увеличении крупности зерна и его количественного содержания в составе цементного камня отмечается снижение прочности, обусловленное образованием контракционных пор вокруг зерен РцЗ. В виду этого материал становится неоднородным. Рециклированный заполнитель фракции 0,16–0,315 в меньшей степени снижает прочность образцов, что обусловлено более прочным адгезионным сцеплением между ним и цементной матрицей [145].

При добавлении биоминерализующего состава в МЦК наблюдается заполнение кристаллическими новообразованиями пустот, формирование однородной структуры с низкой степенью дефектности (рисунок 4.15, б).



**Рисунок 4.15** – Структура спла образцов цементного камня в зависимости от фракционного распределения зерен заполнителя:

а – без добавления БС; б – с добавлением БС:

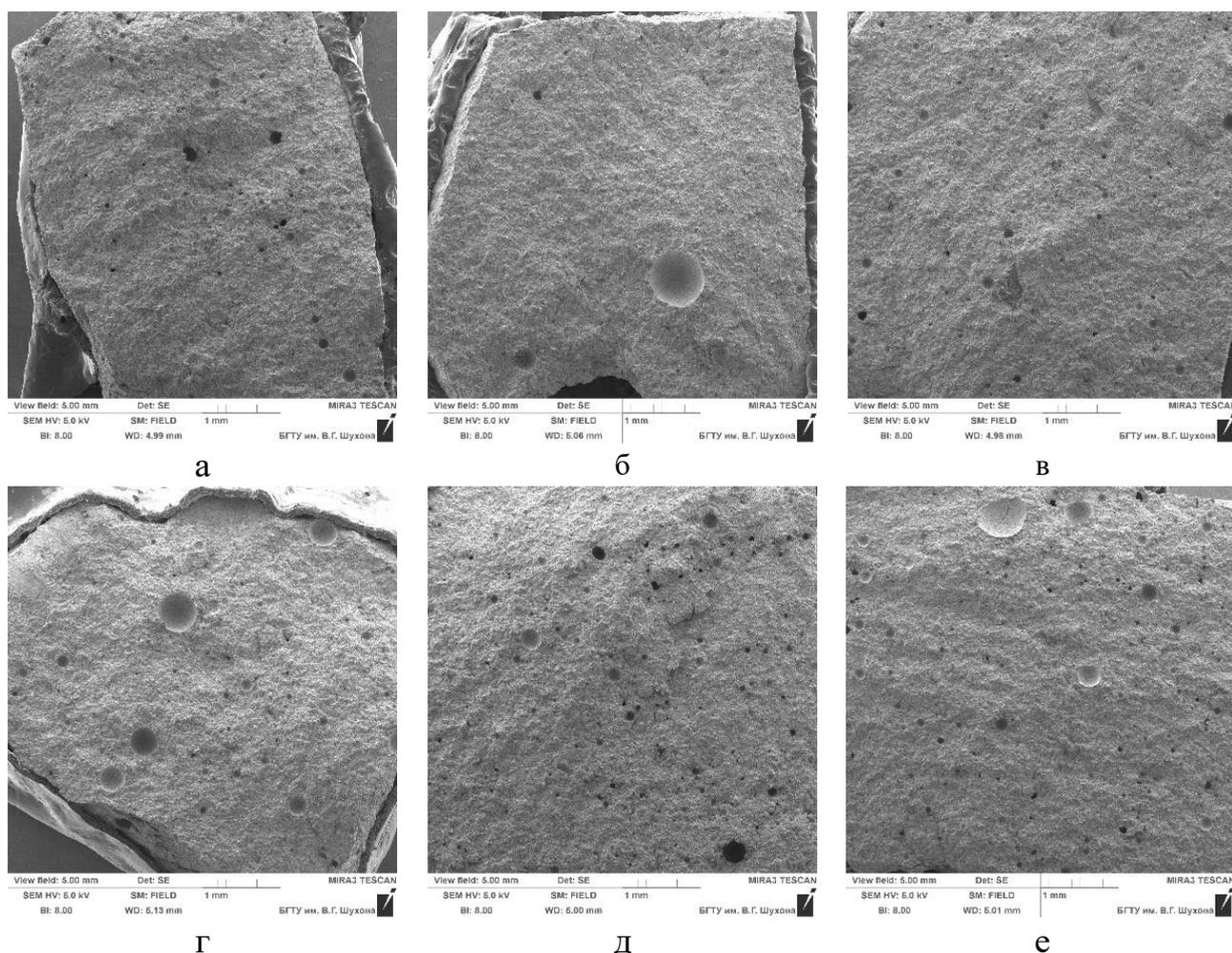
1 – заполнитель без изменений, 2 – заполнитель после биоминерализации

В результате микробно-индуцированного осаждения кальцита отчетливо просматриваются множественные формирования кристаллов на участках капиллярных пор, наблюдается обрастание новообразованиями зерен заполнителя, а также их прорастание внутрь, что приводит к повышению прочности цементного камня.

С помощью СЭМ производилась оценка вклада бактериальных культур в структурообразование цементной матрицы (рисунок 4.16). При сравнении образца ПЦ+БС с другими наблюдается более плотная структура внутренней поверхности цементной матрицы с единичными неравномерно расположенными порами. При увеличении крупности зерна заполнителя пор становится больше, их диаметр увеличивается в размере [146, 147].

Микроструктура цементного камня образцов ПЦ+БС+РцЗ характеризуется большим количеством игольчатых кристаллов. При этом кристаллы имеют более вытянутую форму при введении БС и РцЗ фракции 1,25–2,5 в составе (рисунок 4.17, е). Следует отметить плотное зарастание кристаллами в образце ПЦ+БС (рисунок 4.17, б). При введении пылевидной фракции заполнителя (0,16–0,315) наблюдается интенсивное обрастание зерен за счет увеличения удельной поверхности, приводящего к формированию активных центров кристаллизации

МКБ (рисунок 4.17, в). Характер новообразований обусловлен разнородной формой зерен заполнителя с различной развитостью шероховатости поверхности, что приводит к многоуровневому росту и взаимной агрегации кристаллов.

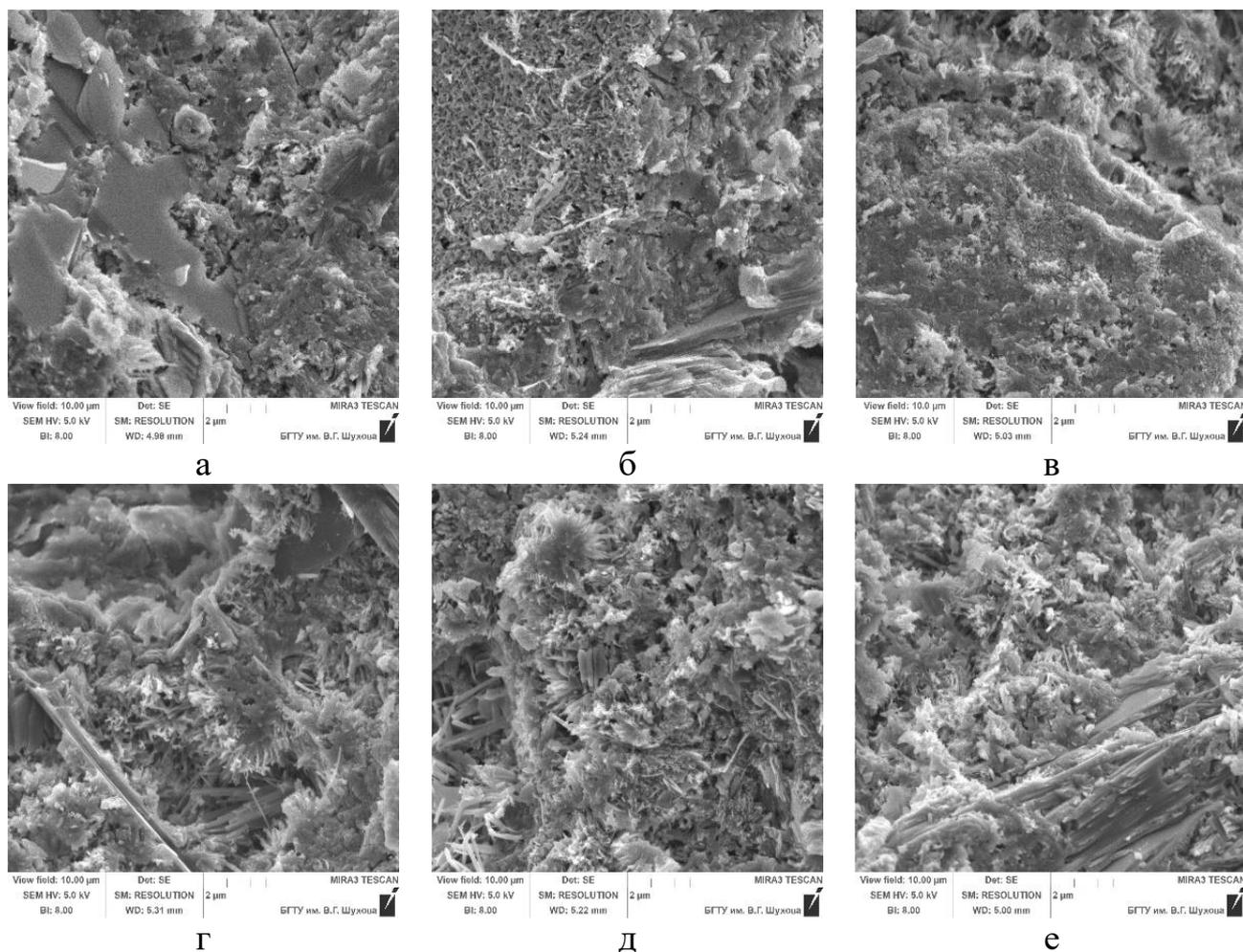


**Рисунок 4.16** – Макроструктура образцов: а – ПЦ (контроль); б – ПЦ+БС; в – ПЦ+БС+РцЗ (0,16–0,315); г – ПЦ+БС+РцЗ (0,315–0,63); д – ПЦ+БС+РцЗ (0,63–1,25); е – ПЦ+БС+РцЗ т (1,25 –2,5)

В результате исследования минерально-фазового состава образцов методом РФА получены рентгеновские спектры кальцита. На рентгенограммах исследуемых образцов основные дифракционные максимумы выделены цветом (рисунок 4.18).

В виду того, что конечным продуктом ферментативной активности бактериальной культуры *Vacillus pumilus* (ВКМ В-23) является кальцит, то оценка фазового состава проводился исключительно по дифракционным пикам, соответствующим кальциту. Следует отметить, что наибольшее количество

кальцита было обнаружено в образцах ПЦ+БС+РцЗ (0,16–0,315) – 24 % (рисунок 4.18, а). Минимальное значение  $\text{CaCO}_3$  зафиксировано в образце ПЦ+БС+РцЗ (1,25–2,5) (13 %) (рисунок 4.18, г).



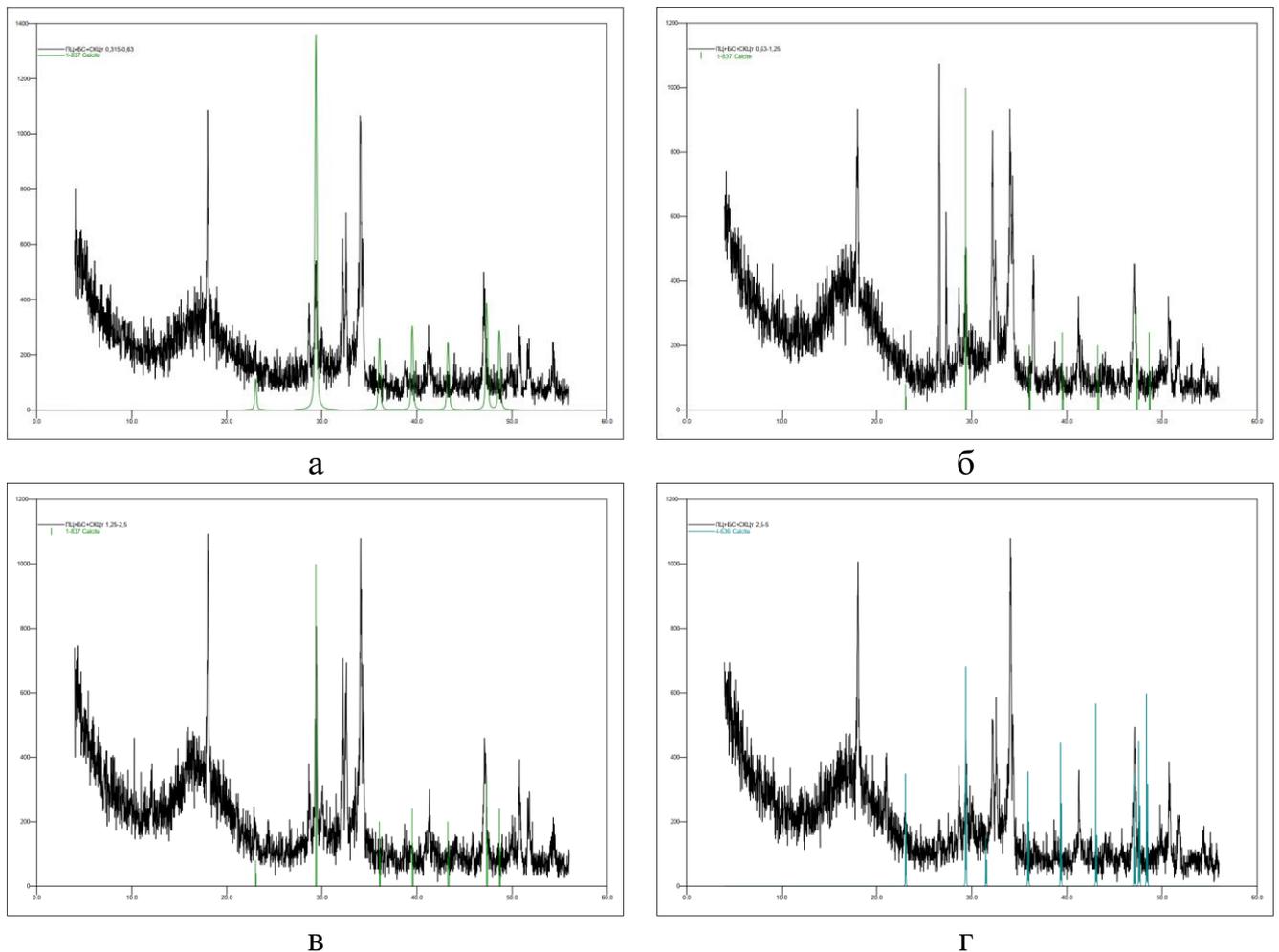
**Рисунок 4.17** – Микроструктура образцов цементного камня:

а – ПЦ (контроль); б – ПЦ+БС; в – ПЦ+БС+РцЗ (0,16–0,315); г – ПЦ+БС+РцЗ (0,315–0,63); д – ПЦ+БС+РцЗ (0,63–1,25); е – ПЦ+БС+РцЗ (1,25–2,5)

Уменьшение дисперсности заполнителя РцЗ приводит к незначительному росту объемной доли кальцита от 13 до 24 %. По результатам РФА образцы с заполнителем РцЗ, модифицированные биоминерализующим составом, проранжированы по увеличению содержания кальцита в составе: ПЦ+БС+РцЗ (1,25–2,5) (13 %) → ПЦ+БС+РцЗ (0,63–1,25) (20 %) → ПЦ+БС+РцЗ (0,315–0,63) (21 %) → ПЦ+БС+РцЗ (0,16–0,315) (24 %).

Таким образом, показана возможность использования рециклированного заполнителя из дробленного СКЦт. При этом модифицирование составов

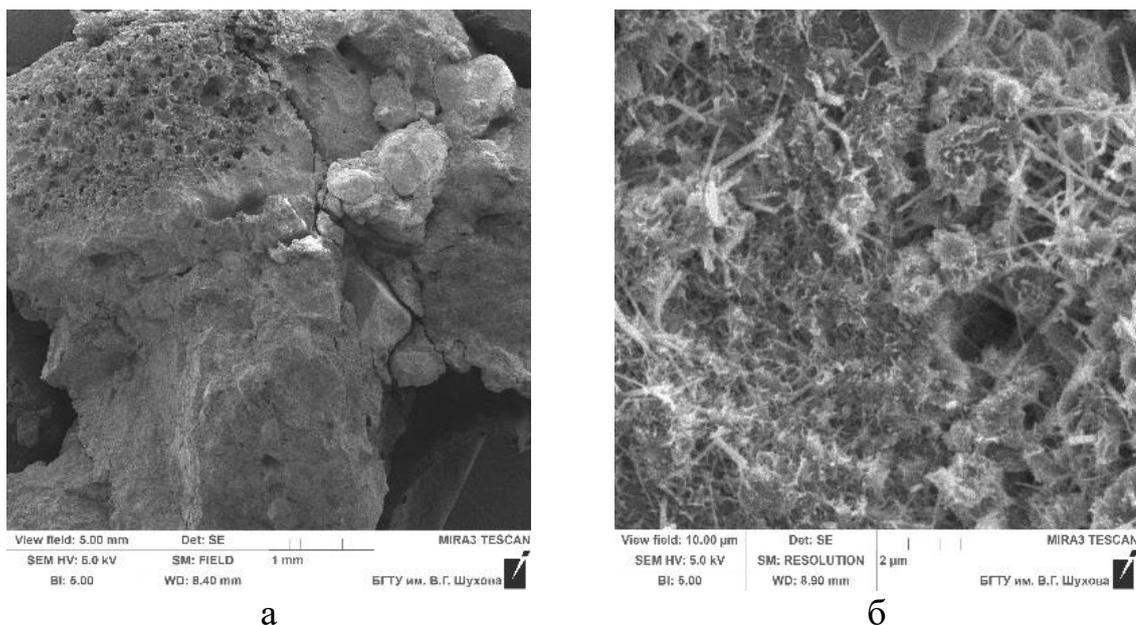
бактериальным инокулятом и прекурсорами способствуют индукции кристаллических новообразований, влияющих на пористость цементного камня, прочность и микроструктуру.



**Рисунок 4.18** – Рентгенограммы продуктов гидратации цементного камня

в возрасте 28 суток: а – ПЦ+БС+РцЗ (0,16–0,315); б – ПЦ+БС+РцЗ (0,315–0,63); в – ПЦ+БС+РцЗ (0,63–1,25); г – ПЦ+БС+РцЗ (1,25–2,5)

Поскольку объемная доля заполнителя в модифицированной композиционной системе, предлагаемой для ремонта повреждений цементных и бетонных конструкций, составляет 5 % от массы вяжущего, то зерна РцЗ практически не находятся в прямом контакте друг с другом. В процессе твердения цемента гелевый слой полностью обволакивает зерна заполнителя, с образованием не только продуктов гидратации в межкапиллярном пространстве и контактных зонах, но и новообразований, продуцируемых бактериями, обеспечивая более плотную структуру материала (рисунок 4.19).



**Рисунок 4.19** – Микроструктура образцов МЦК:

а – увеличение 1 мм, б – увеличение 2 мкм

В виду того, что в процессе ферментативной активности бактерий *Vacillus pumilus* (ВКМ В-23) происходит осаждение кристаллов карбоната кальция, то при оценке эффективности микробной карбонатной биоминерализации наиболее интересным представлялось присутствие кальцита в образцах ремонтных смесей. Согласно результатам рентгенофазового анализа следует отметить, что положение пиков рентгенограмм цементного камня соответствует фазе кальцита. При этом содержание кальцита в ПЦ+БС+РцЗ (для трещин) практически в 3 раза больше, чем в образце, затворенным водой (рисунок 4.20).

По результатам РФА образцы цементного камня с добавлением РцЗ проранжированы по увеличению содержания кальцита в составе: ПЦ +РцЗ (10 %) → ПЦ +БС+ РцЗ (для полостей) (34 %) → ПЦ+БС+РцЗ (для трещин) (47 %).

В виду того, что БС влияет на структурообразование цементного камня, а именно на уплотнение и снижение пористости, наблюдается и изменение рельефа поверхности [148]. В связи с этим проведена оценка гидрофобности поверхности исследуемых образцов, полученных из ремонтных смесей и контрольных образцов. При проведении исследования гидрофобности поверхности проводилась многоточечная съемка поверхности образца с определением угла



Таким образом, введение биоминерализующего состава в ремонтные смеси приводит к упрочнению и уплотнению структуры, и как следствие увеличению контактного угла смачивая. Это позволит улучшить адгезию между ремонтным составом и ремонтируемой поверхностью, на которую наносится смесь, что, в свою очередь, повысит устойчивость бетона к воздействиям внешней среды, улучшить их технические характеристики и продлить срок их службы объектов строительства.

#### **4.6 Феноменологическая модель структурообразования в системе «вяжущее – биоминерализующий состав – рециклированный заполнитель»**

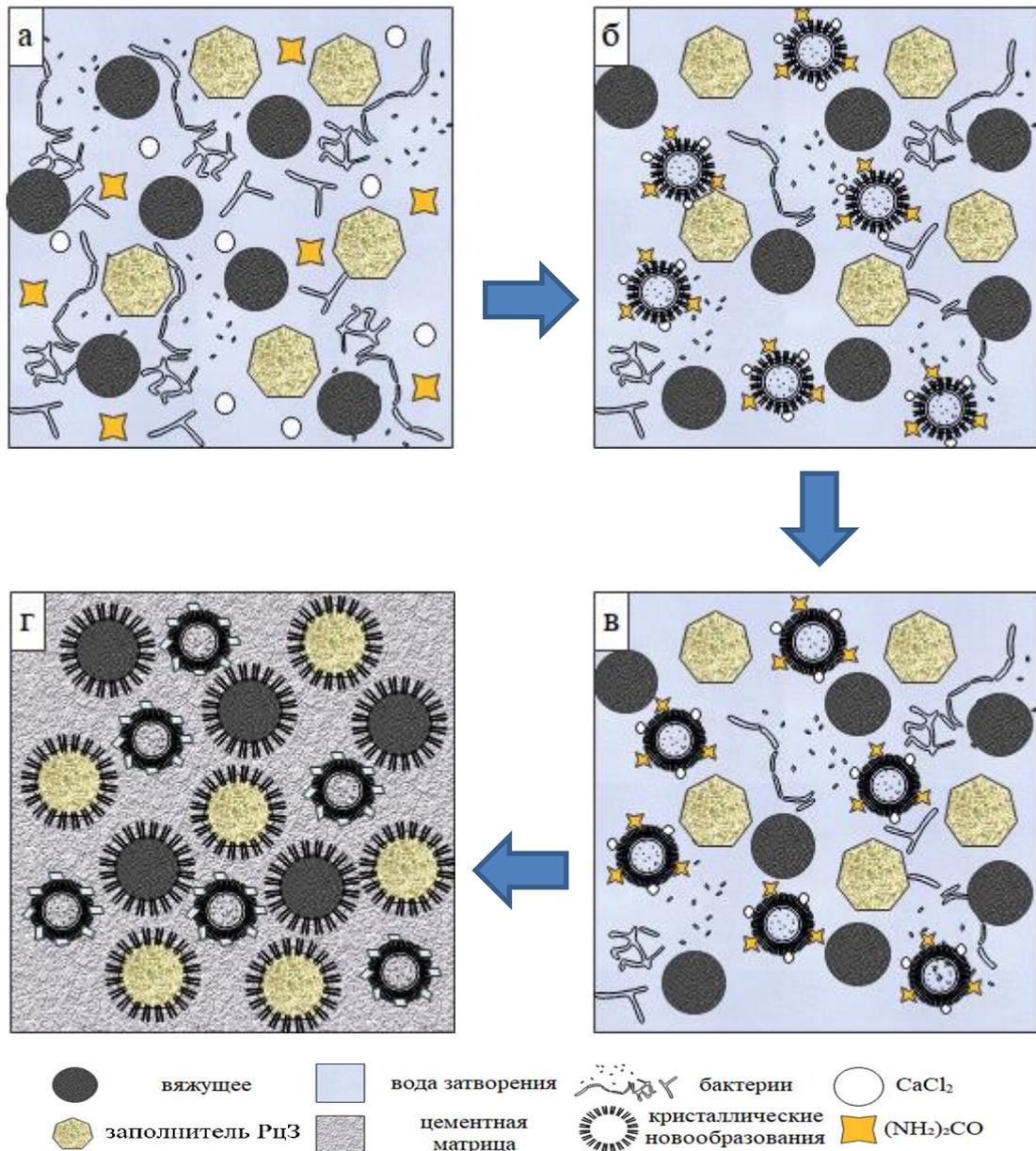
Результаты исследований легли в основу формирования схематической модели структурообразования в системе «вяжущее – биоминерализующий состав – рециклированный заполнитель» (рисунок 4.21).

Гидратация МЦК протекает с последовательным включением в процессы структурообразования зерен заполнителя от самых мелких вначале, до крупных в конце твердения. Так в начальном периоде гидратации элементы твердой фазы (зерна цемента и рециклированного заполнителя), а также компоненты биоминерализующего состава свободно распределены в жидкой фазе (воде затворения) (рисунок 4.21 а).

В начале гидратации цементной системы мочевины проникает к бактериальную клетку путем диффузии через мембрану. Фермент уреазы катализирует гидролиз мочевины до  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (рисунок 4.21 б, в). В этот период на мелкодисперсных частицах заполнителя образуется гелевый слой.

Далее в процессе гидратации аммиак аккумулирует протоны из окружающей среды ( $\text{H}_2\text{O}$ ), создавая щелочную среду ( $-\text{OH}$ ), которая разлагает часть  $\text{HCO}_3^-$  до  $\text{CO}_3^{2-}$ . Покидая микробную клетку через мембрану, эти элементы дегидратируются с образованием  $\text{CO}^2$  посредством активности карбоангидразы.  $\text{Ca}^{2+}$ , который концентрируется вне клетки взаимодействует с  $\text{CO}_3^{2-}$  с образованием  $\text{CaCO}_3$ . Контактная зона между цементным камнем и зернами РцЗ

заполняется кристаллическими новообразованиями, закрывая контракционные и капиллярные поры. Осаждение кристаллов карбоната кальция и формирование гидросиликатов приводят к уплотнению цементной матрицы (рисунок 4.21 г).



**Рисунок 4.21** – Феноменологическая модель структурообразования в системе «вяжущее – биоминерализующий состав – рециклированный заполнитель»

Таким образом, кристаллические новообразования, осаждённые в результате ферментативной активности бактерий, заполняют межфазные зоны, тем самым сводя к минимуму пустоты, а зерновой состав РцЗ, подобранный по «идеальной» кривой Фуллера. В совокупности полученные положительные

эффекты от микробной карбонатной биоминерализации и сил сцепления с поверхностью заполнителя можно охарактеризовать понятием «взаимной суперпозиции», которая приводит к увеличению прочности МЦК. Полученные результаты имеют практическую значимость, поскольку расширяют сырьевую базу модифицирующих добавок, оказывающих пролонгированное действие на процессы структурообразования композиционного материала.

#### 4.7 Выводы

1. Установлено влияние биоминерализующего состава на реотехнологические свойства цементной системы в зависимости от размера зерен рециклированного заполнителя: увеличение крупности зерна от фракции 0,16–0,315 до фракции 1,25–2,5 приводит к уменьшению площади расплыва на 13 %.

2. Охарактеризовано влияние микробной карбонатной биоминерализации на прочностные характеристики модельной системы «вяжущее – биоминерализующий состав – рециклированный заполнитель». Модифицирование цементного камня биоминерализующим составом приводит к упрочнению его структуры на 13–31 % по сравнению с прочностью на сжатие бездобавочного образца. С увеличением доли заполнителя от 5 до 20 % от массы вяжущего наблюдается снижение продуцирующей способности бактерий, приводящее к уменьшению значений прочности. Установлена взаимосвязь между величиной размерности РцЗ и эффективностью бактериальной минерализации. Использование заполнителя более мелкой фракции способствует упрочнению цементной матрицы за счет увеличения центров зародышеобразования кристаллов в местах осаждения бактерий в следствие снижения глубины рельефа зерна.

3. Установлено, что содержание биоминерализующего раствора в составе цементного вяжущего обеспечивает формирование более плотной структуры вследствие зарастания пор и образования дополнительных центров кристаллообразования в контактном слое между заполнителем и цементным тестом. Заполнение межчастичного пространства кристаллическими новообразованиями, индуцированными в результате ферментативной активности

бактерий *Bacillus pumilus*, и их интеграция в тело заполнителя привело к увеличению прочности на сжатие от 9 до 22 % в сравнении с образцом ПЦ+БС в зависимости от зернового состава рециклированного заполнителя.

4. Произведена оценка долговечности цементобетона исследуемых составов на основании теории переноса по методике Рахимбаева Ш.М. Сопоставление экспериментальных значений прочности на сжатие образцов с расчетными данными прогнозируемой прочности в отдаленный период времени, дает удовлетворительную сходимость, что позволяет их рекомендовать для дальнейшего использования.

5. Установлена зависимость водопоглощения от фракционного состава, объемной доли и наличия БС в системе цементной матрицы. Уменьшение фракции рециклированного заполнителя снижает водопоглощение на 33–42 %, а в совокупности с микробной карбонатной биоминерализацией на 2–15 % по сравнению с цементным камнем без БС.

6. Выявлено, что микроструктура цементного камня в результате ферментативной активности бактерий уплотняется, визуализируются кристаллические нарастания на зернах заполнителя и в межфазовом пространстве. По результатам РФА установлено увеличение значений объемной доли кальцита от 13 % до 24 % в модифицированных биоминерализующим составом образцах в следствие продуцирующей способности бактерий.

7. Оптимизирован гранулометрический состав рециклированного заполнителя по «идеальной» кривой Фуллера для ремонтных смесей согласно техническим требованиям: для инъектирования: 0,16–0,315 – 47 %, 0,315–0,63 – 53 %; для заделки полостей: 1,25–2,5 – 34 %; 0,63–1,25 – 26 %; 0,315–0,63 – 21 %; 0,16–0,315 – 19 %. По результатам кинетики твердения ремонтных смесей с добавлением РцЗ по Фуллеру обосновано количественное содержание заполнителя на основе эффективности от МКБ.

8. Установлено, что в результате введения в цементный композит биоминерализующего состава и рециклированного заполнителя происходит трансформация микроструктуры камня, характеризующаяся плотным зарастанием в межкапиллярном пространстве и контактных зонах, кристаллами,

индуцируемыми бактериями, при этом количество кальцита увеличивается до 34 % для образцов ПЦ+БС+РцЗ (для полостей) и 47 % – для ПЦ+БС+РцЗ (для трещин).

9. При прогнозировании прочности цементного камня исследуемых ремонтных составов, установлено, что в отдаленный период твердения (400 суток) максимальное значение будут иметь образцы ПЦ+БС+РцЗ для инъектирования трещин на 9 %. При этом высокие показатели получены и для состава ПЦ+БС+РцЗ для заделки полостей на 4 %.

9. Установлены обобщенные закономерности влияния модифицирующей добавки биоминерализующего состава на свойства и процессы структурообразования ремонтных смесей при использовании РцЗ. Введение БС в диапазоне от 2 до 10 % приводит к: снижению нормальной плотности цементного теста на 3–9 %; замедлению начала схватывания на 16–34 %; снижению среднего значения начальной скорости твердения (при введении 8 % БС) на 9 % и коэффициента торможения гидратации на 2 %; повышению прочности на сжатие цементного камня при оптимальной концентрации БС на 8 %. Рециклированный заполнитель, как дополнительный источник карбоната кальция, в зависимости от его содержания, обеспечивает повышение прочности на сжатие на 6–27 %. С уменьшением крупности РцЗ прослеживается тенденция увеличения содержания кальцита в биоминерализованной цементной матрице от 13 до 24 %.

10. Результаты исследований нашли отражение в феноменологической модели структурообразования в системе «вяжущее – биоминерализующий состав – рециклированный заполнитель» при применении технологии МКБ. Поверхность карбонизованного рециклированного заполнителя ремонтного состава, а также вторичные карбонаты ремонтируемой поверхности (РП), выступают подложкой для роста биокарбонатов, являясь дополнительным источником ионов кальция. Тем самым, контактная зона между ремонтным составом и РП, помимо продуктов гидратации, включает биогенные кристаллические новообразования, координирующие контракционные и капиллярные поры в процессе продуцирующей деятельности бактерий, пролонгируя процессы структурообразования в эксплуатационный период.

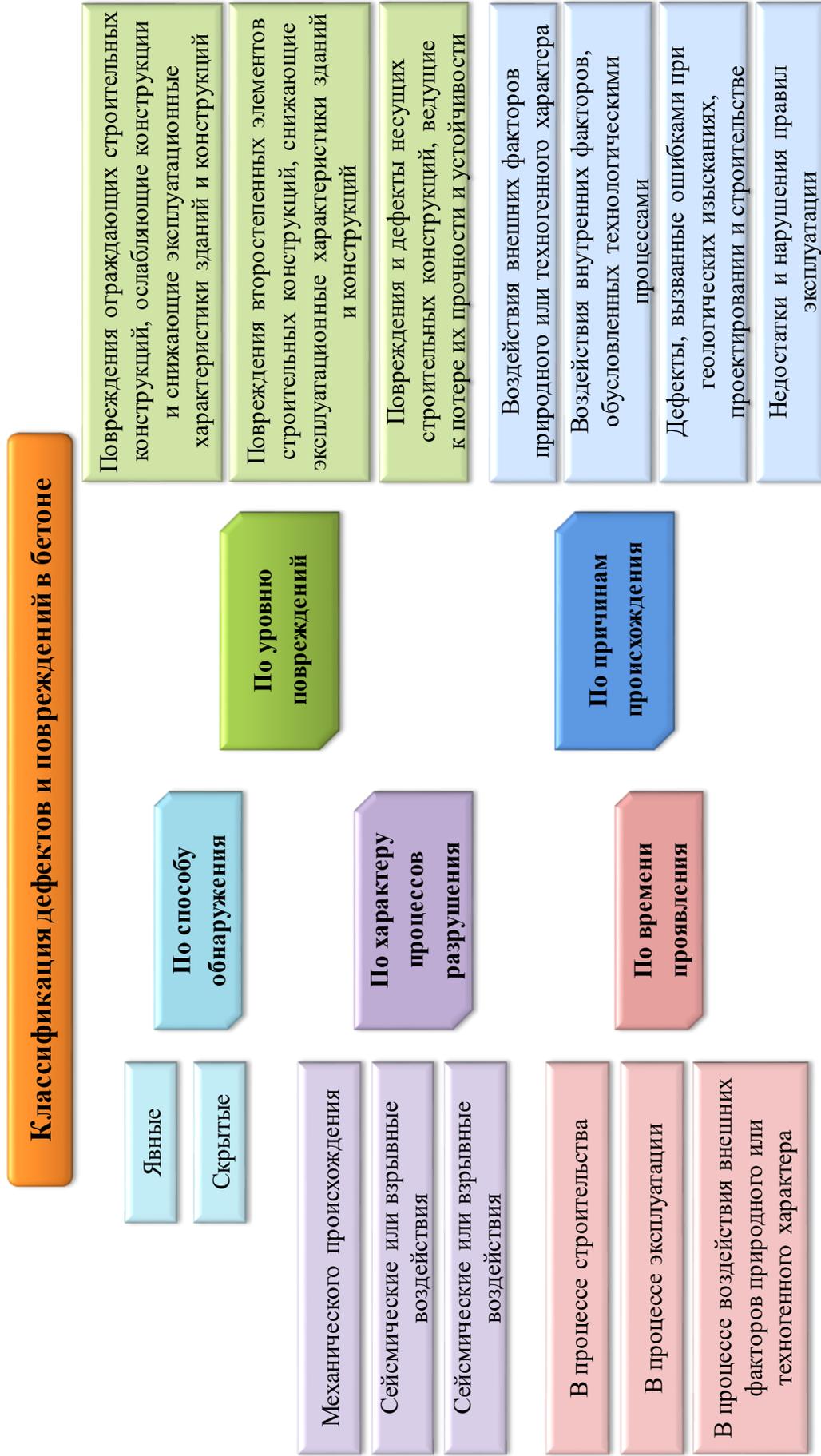
## 5 ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ БИОМИНЕРАЛИЗУЮЩЕГО СОСТАВА КАК КОМПОНЕНТА РЕМОНТНЫХ СМЕСЕЙ

### 5.1 Технология получения ремонтных смесей с биоминерализующим компонентом

Согласно ГОСТ Р 57345–2016 «Бетон. Общие технические условия» *долговечность* бетона характеризуется как промежуток времени, в течение которого строительная конструкция или ее часть при плановом техническом обслуживании, но без серьезных ремонтных мероприятий может использоваться для проектируемого назначения [149]. На долговечность бетона влияют множество факторов, которые приводят к развитию повреждений и дефектов бетонных и железобетонных конструкций: физические, химические, биологические, технологические. С целью корректности употребления терминологии разграничены понятия «дефект» и «повреждение». Согласно СП 13–102–2003 «Правила обследования несущих строительных конструкций зданий и сооружений» [150] и СП 349.1325800.2017 «Конструкции бетонные и железобетонные» [141] под *дефектом* понимается отдельное несоответствие конструкции какому-либо параметру, установленному проекту или нормативному документу. Согласно этому же нормативному документу, *повреждение* – неисправность, полученная конструкцией при изготовлении, транспортировании, выполнении строительного-монтажных работ на площадке, а также в процессе эксплуатации, включая коррозионные процессы.

В зависимости от вида дефекта или повреждения и характера возникновения определяют метод проведения ремонтных работ, а также осуществляется выбор материалов и методов для восстановления.

Дефекты бетонных и железобетонных конструкций чаще всего возникают в результате напряжений, появляющихся в процессе производства, транспортировки и монтажа изделий (рисунок 5.1).



**Рисунок 5.1** – Классификация дефектов и повреждений бетонов

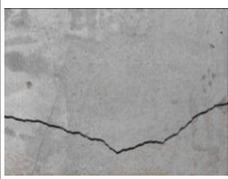
К дефектам относят:

- раковины – изъяны, возникающие в результате нарушения технологии производства и укладки бетонной смеси;
- пустоты – изъяны, возникающие в результате непрохождения бетонной смеси в отдельные участки конструкции;
- трещины, появившиеся в период до эксплуатации – изъяны, возникающие в результате неправильного твердения бетона.

Повреждения, возникающие в период эксплуатации бетонных и железобетонных изделий, носят различный характер разрушения (таблица 5.1), но чаще всего возникают:

- трещины, расщелины – изъяны, образованные в результате температурных колебаний и технологических нарушений;
- полости – изъяны, образованные в результате нарушения сплошности бетона;
- сколы – объемное разрушение, возникающее чаще всего по углам конструкции в результате механического воздействия.

**Таблица 5.1** – Виды повреждений бетона

Наименование разрушения	Вид разрушения	Характер разрушения	Возможные способы устранения
Трещины, расщелины		Появление места раскрытия между краями бетона	Заполнение ремонтным составом методом инъектирования
Полость		Поверхностное разрушение	Затирка раствором
Скол		Объемное разрушение, возникающее чаще всего по углам конструкции в результате механического воздействия	Нанесение раствора с перекрытием дефекта

Согласно ГОСТ 33762–2016 «Материалы и системы для защиты и ремонта бетонных конструкций. Требования к инъекционно-уплотняющим составам и уплотнениям трещин, полостей и расщелин» [151] расщелиной считается трещина с шириной раскрытия устьев более 0,8 мм.

Заполнение трещин или восстановление сплошности базового материала (ремонтируемой поверхности) ремонтными составами с биоминерализующим компонентом согласно СП 349.1325800.2017 подчиняются следующим принципам и методам, представленным в таблице 5.2.

**Таблица 5.2** – Принципы и методы ремонта бетонных конструкций составом с биоминерализующим компонентом (пункты согласно СП 349.1325800.2017) [141]

Принцип	Метод, реализующий принцип
1. Защита от проникания в конструкцию агрессивных веществ	1.5 Заполнение трещин, пустот или полостей 1.6 Преобразование трещин в швы
3. Восстановление бетона конструкций	3.1 Нанесение вручную растворной смеси 3.2 Укладка (заливка) бетонной смеси
4. Усиление (упрочнение) конструкций	4.5 Инъектирование в трещины, пустоты или полости 4.6 Заполнение трещин, пустот или полостей

Таким образом, в соответствии с вышеприведенной классификацией и в зависимости от характера повреждения смеси с биоминерализующим компонентом могут быть использованы как **ремонтные смеси (РС)** в целях поддержания в эксплуатационном состоянии бетонных изделий.

Ремонтные смеси на основе цемента являются наиболее распространенными для проведения восстановительных работ на бетонных объектах строительства в виду сродства структур ремонтной смеси и базового материала. Применение микробной карбонатной биоминерализации в ремонтных работах на эксплуатируемых объектах, как показывают исследования [152], приводит к

упрочнению структуры базового ремонтируемого материала, кольматации капиллярно-порового пространства кристаллами карбоната кальция, омоноличивания контактных зон, тем самым обеспечение сцепления ремонтной смеси с базовым материалом.

Для заполнения трещин используют инъекционно-уплотняющие составы на цементной основе, которые, согласно п. 5.4.1 СП 349.1325800.2017 «Конструкции бетонные и железобетонные» [141], наносятся следующими методами: под принудительным давлением, под действием гравитации и капиллярного впитывания. В виду этого ремонтные смеси с биоминерализующим компонентом для реализации принципов 1 и 4 (таблица 5.2) вводятся методом инъектирования в места раскрытия трещины, а также методом укладки (заливки) в места объемных разрушений; и реализации принципа 3 «Восстановление бетона конструкций» для заполнения поверхностных повреждений нанесением вручную или укладкой (заливкой) смеси.

С учетом вышеизложенных принципов и методов проведения ремонтных работ разработаны рецептуры ремонтных смесей (таблица 5.3):

– ремонтные составы, модифицированные биоминерализующим раствором (ПЦ+БС+РцЗ) с  $V/C=0,32$ , где часть воды затворения заменялась на биоминерализующий раствор (бактериальный инокулят, прекурсоры) в концентрации 8 % от массы вяжущего. В качестве вяжущего использовался портландцемент типа ЦЕМ I, класса прочности 42,5, нормальноотвердеющий, производства ОА «Себряковцемент». При приготовлении состава использовался рециклированный заполнитель (РцЗ) с массовой долей в составе 5 % и фракционным составом:

– для инъектирования: 0,16–0,315 – 47 %, 0,315–0,63 – 53 %;  
 – для заделки полостей: 1,25–2,5 – 34 %; 0,63–1,25 – 26 %; 0,315–0,63 – 21 %; 0,16–0,315 – 19 %;

– контрольный состав (ПЦ+РцЗ), включающий портландцемент с добавлением РцЗ соответствующих фракций согласно проведению ремонтных работ в количестве 8 % по массе вяжущего, с постоянным водоцементным

соотношением, равным 0,32.

**Таблица 5.3** – Рецептуры ремонтных смесей и методы их применения

Условное обозначение состава	Состав, % от массы вяжущего			Наименование повреждения	Метод применения
	БС	РцЗ	Вода затворения		
ПЦ+БС+РцЗ (для трещин)	8	5	24	Трещина	Инъектирование
ПЦ+БС+РцЗ (для полостей)	8	5	24	Полость	Нанесение вручную
ПЦ +РцЗ	–	5	32	Трещина / полость	Инъектирование / нанесение вручную

Последовательность технологического процесса получения ремонтных смесей, как для заполнения полостей, так и трещин имеет идентичные этапы, представленные на рисунке 5.2: приготовление биоминерализующего состава, получение РцЗ, приготовление ремонтной смеси.

**Приготовление биоминерализующего состава.** Из бункера (1) подается дистиллированная вода, расход которой контролируется дозатором, из емкости (2) подается пептоно-глюкозная смесь в миксер (3) для приготовления питательной среды, затем с помощью насоса (4) нагнетается в автоклав (5). После стерилизации питательная среда поступает в бункер (6), где к ней с помощью дозатора добавляется посевной бактериальный материал из емкости (7) для наращивания биомассы. В миксер (9) из бункера (10) подается дистиллированная вода и прекурсоры из емкости (11), затем с помощью насоса (12) раствор поступает и стерилизуется в УФ-камере (13). В смеситель (14) поступают прекурсоры и нагнетается биомасса с помощью насоса (8). Насос (15) перекачивает готовый БС в ёмкости, которые отправляется на хранение (16).

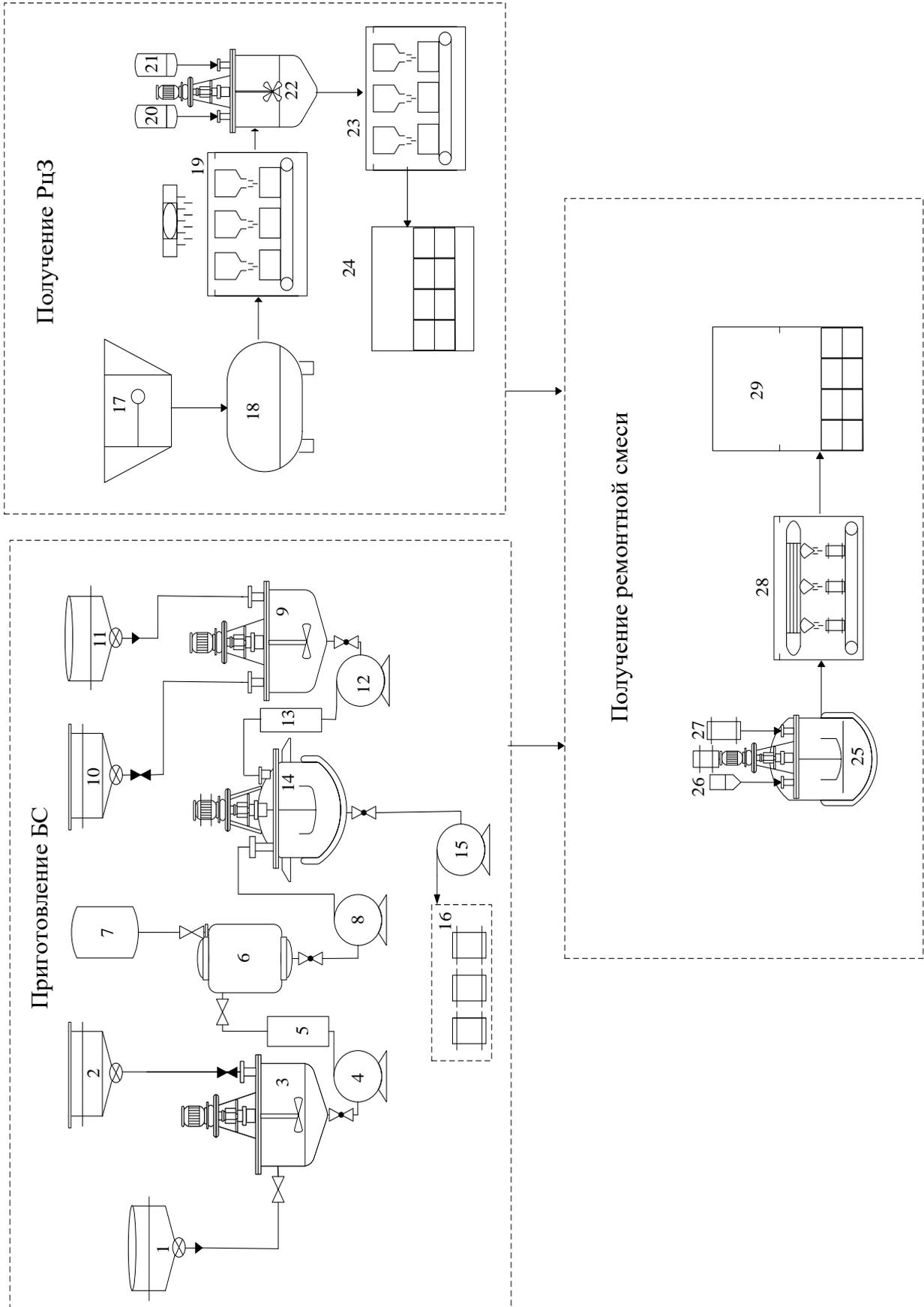


Рисунок 5.2 – Принципиальная технологическая схема получения ремонтных смесей

**Получение РцЗ.** Бетонный лом поступает в стационарную дробилку (17) для измельчения, полученный материал перемещается в сушильный барабан (18), после чего распределяется по фракциям на виброустановке (19) и поступает на хранение в бункер (20). Согласно фракционному составу для ремонтной смеси измельченный заполнитель смешивается с вяжущим, поступающим из бункера (21), в миксере (22) с дальнейшим дозированием (23) и передачей на транспортировочную линию (24).

**Приготовление ремонтной смеси.** В миксер (25) подаются РцЗ с вяжущим из ёмкости (26), а также вода затворения с введенным в нее БС из ёмкости (27). После затворения ремонтная смесь подается на линию розлива, дозируется в ёмкости (28) и отправляется на транспортировку (29).

Поскольку РС с биоминерализующим компонентом является новым и ранее не изученным, но в виду того, что наибольшую объемную долю среди всех составляющих занимает портландцемент, то выбор основных показателей свойств и эксплуатационных качеств базировался на нормативных документах, регламентирующих требования к материалам и системам для защиты и ремонта бетонных конструкций на цементном вяжущем. Определение номенклатуры свойств основывалось на ГОСТ 33762–2016 [151] и ГОСТ Р 56378–2015 [125].

Оценка свойств разработанных РС характеризуется повышением значения прочности на сжатие на 4–12 % и сцепление с основанием на 36–69 % по сравнению с составом, не имеющим БС (таблица 5.4). При этом модифицированные биоминерализующим раствором ремонтные смеси соответствуют предъявляемым техническим требованиям. С учетом полученных физико-механических показателей установлены наиболее эффективные модифицированные смеси для ремонта трещин и полостей с добавлением 5 % РцЗ.

Совмещение микробной карбонатной биоминерализации и ремонтных работ позволяет увеличить долговечность строительных конструкций из цементного камня и бетона за счет скрепления ремонтного слоя с основанием и герметизации капиллярно-порового пространства. При выборе метода

применения ремонтных смесей необходимо учитывать вид повреждения и материал основания конструкции [153].

**Таблица 5.4** – Сравнительная оценка прочностных характеристик ремонтных смесей

Наименование показателя	Требования по ГОСТ Р 56378-2015	Содержание РцЗ, %								
		ПЦ+РцЗ (контрольный)			ПЦ+БС+РцЗ (для трещин)			ПЦ+БС+РцЗ (для полостей)		
		5	10	20	5	10	20	5	10	20
Прочность на сжатие, МПа	$\geq 15$	55	52	50	60	58	56	57	54	52
Прочность сцепления с основанием, МПа	$\geq 0,8$	1,3	1,1	0,9	2,2	1,8	1,6	2	1,5	1,4

Таким образом, разработаны ремонтные смеси, содержащие (по массе вяжущего): 8 % БС (D-глюкоза – 10 г/л, пептон – 30 г/л,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  – 20 г/л,  $\text{CaCl}_2$  – 20 г/л, бактериальный инокулят  $5 \times 10^6$  кл/мл), 5 %, 10 %, 20 % РцЗ, вода затворения – 24 %. Для инъектирования трещин использован наполнитель фракций 0,16–0,315, 0,315–0,63 в соотношении 47/53; для заполнения полостей – 0,16–0,315, 0,315–0,63, 0,63–1,25, 1,25–2,5 в соотношении 19/21/26/34 соответственно. Разработанные составы обеспечивают получение ремонтных растворов с прочностью на сжатие 52–60 МПа; прочностью сцепления с основанием 1,4–2,2 МПа; сохранением продуцирующей способности штаммов *Bacillus pumilus*.

Предложенная технология получения ремонтных смесей, включает приготовление биоминерализующего состава, который должен вводиться с водой затворения не ранее 36 часов и не позднее 72 часов с момента его приготовления, непосредственно перед затворением ремонтных составов.

Предложенные рецептуры могут быть расширены путем вариации объемной доли заполнителя в системе в зависимости от заданных проектом физико-механических свойств и эксплуатационных показателей с учетом структуры и состава базового материала ремонтируемых объектов.

## 5.2 Технико-экономическое обоснование эффективности ремонтных смесей с биоминерализующим составом

Для оценки эффективности биоминерализующего раствора, входящего в ремонтный состав, и изучения физико-механических свойств, были заформованы образцы мелкозернистого бетона и цементного камня в виде кубов с размером ребра 20 мм. С целью проведения эксперимента в условиях лаборатории смоделированы трещины различной ширины раскрытия от 0,49 мм до 3,58 мм путем давления на образцы-кубы бетона и цементного камня после 28 суток твердения, помещенные между опорными плитами гидравлического пресса.



**Рисунок 5.3** – Инъектирование трещин ремонтным составом в натуральных условиях

Для проведения экспериментальных исследований в натуральных условиях проведена диагностика технического состояния объектов строительства в зоне малоэтажной застройки Белгородского района, определены участки для проведения испытаний (места с повреждениями). Перед нанесением ремонтных составов проведены подготовительные работы поверхностей (удалены грязь, пыль, отслаиваемые части основания) с целью улучшения адгезии между базовым материалом и ремонтным составом.

В натуральных условиях зерновой состав рециклированного заполнителя

соответствовал скорректированному гранулометрическому составу по кривой Фуллера. Метод инъектирования применялся для заполнения трещин на бетонных и цементных основаниях (рисунок 5.3), а полостей – в натуральных условиях ручным нанесением раствора и его разравнивание с использованием шпателя.

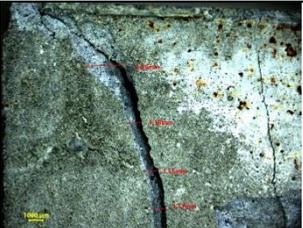
Для оценки эффективности ремонтных смесей через 28 суток проведены повторные исследования. В результате осмотра заполненных полостей составом ПЦ+РцЗ (контроль) визуализируется отслаивание отвердевшего раствора от краев основания за счет усадки (таблица 5.5). При этом включение в ремонтную смесь БС демонстрирует отсутствие трещинообразования при усадке и твердении. Места заделки повреждений модифицированными РС имели более светлый цвет, в области восстановленного повреждения отмечались части с кристаллическими новообразованиями белого цвета.

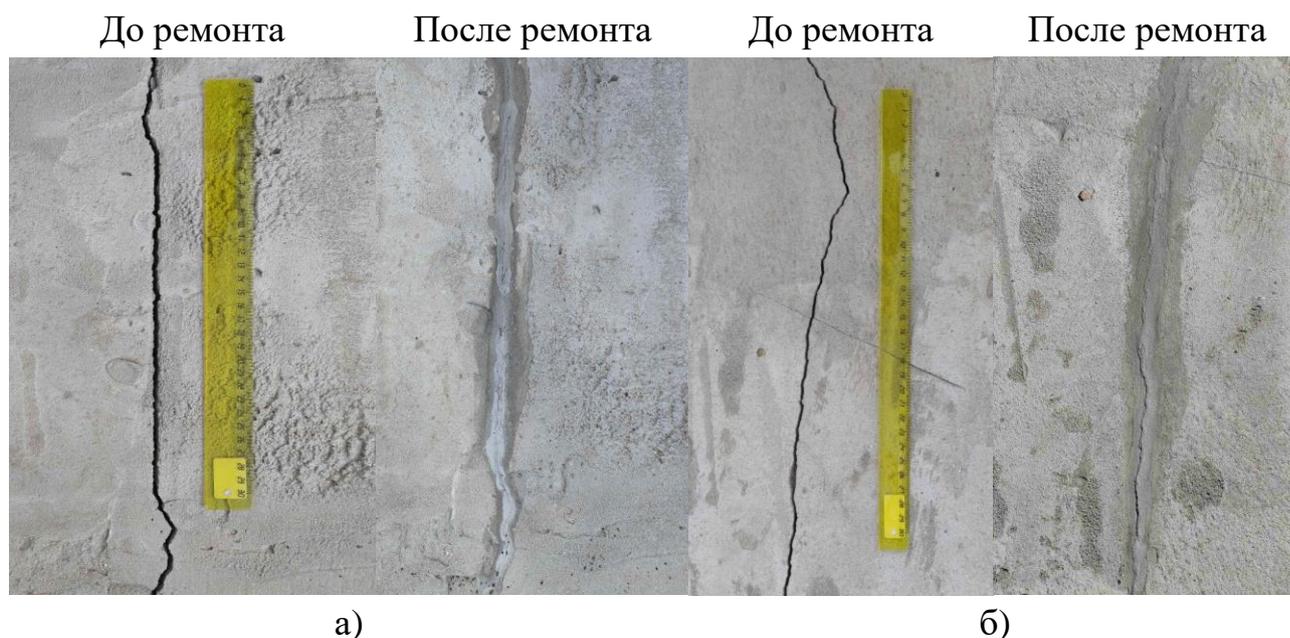
Основываясь на визуальном контроле заполнения трещин ремонтными смесями в натуральных условиях методом инъектирования, отмечается восстановление сплошности цементного камня, при этом в местах заделки при использовании бактерий, продуцирующих индукцию кристаллов карбоната кальция, наблюдаются локальные участки биоцементации (светлые участки в месте заделки с белым налетом), по сравнению с контрольным образцом, заполненным составом ПЦ+РцЗ (рисунок 5.4).

С точки зрения совместимости бетонного и цементного оснований с ремонтными смесями на основе вяжущего с биоминерализующим раствором для заделки трещин и полостей, как в лабораторных, так и в натуральных условиях следует отметить эффективность применения микробной карбонатной биоминерализации. Введение в ремонтные смеси биоминерализующего раствора приводит к продуцированию кристаллов карбоната кальция бактериальной культурой *Bacillus pumilus* с последующим упрочнением мест заделки разрушений.

В виду того, что образование трещин в цементном камне неизбежно, многими учеными исследуются возможности предотвращения их появления за счет различных технологических решений.

Таблица 5.5 – Поверхности цементного камня и бетона до и после заполнения ремонтными смесями

Наименование повреждения	Условное обозначение состава	Материал основания				Метод применения
		Цементный камень		Бетон		
		До ремонта	После ремонта	До ремонта	После ремонта	
Трещины	ПЦ+БС+РцЗ (для трещин)					Инъектирование
	ПЦ+РцЗ (контроль)					
Полости	ПЦ+БС+РцЗ (для полостей)					Нанесение вручную
	ПЦ+РцЗ (контроль)					



**Рисунок 5.4** – Поверхности цементного камня до и после заполнения ремонтными составами в натуральных условиях: а – ремонтный состав ПЦ+БС+РцЗ (для трещин); б – ремонтный состав ПЦ+РцЗ (контроль)

Потенциал применения микробной карбонатной биоминерализации в цементной системе с целью восстановления образуемых в процессе эксплуатации повреждений на сегодняшний момент приобретает актуальность.

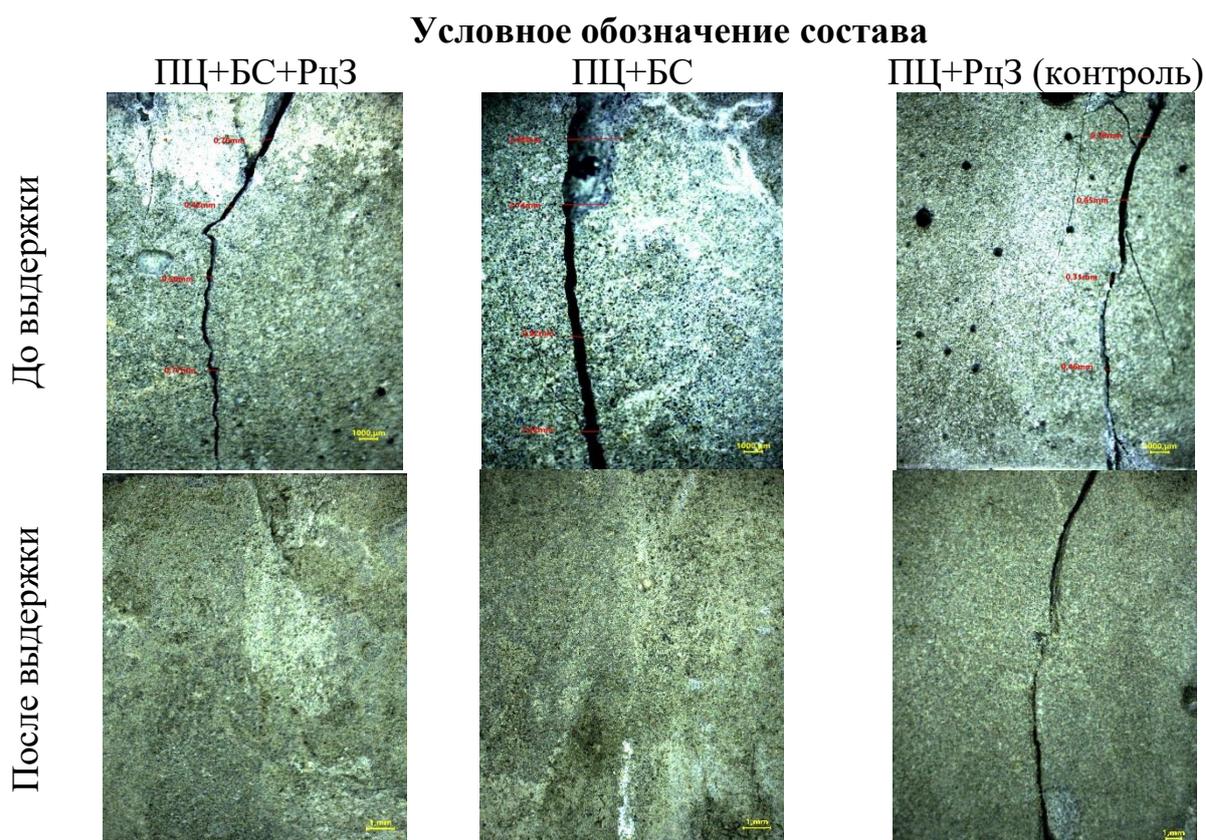
Так для оценки вклада бактериальных культур, введенных в состав цементной системы, в процесс восстановления поврежденных поверхностей строительных изделий за счет своей ферментативной активности изготавливались образцы из смеси следующих составов:

- ПЦ+БС+РцЗ с  $V/C=0,32$ , где часть воды затворения заменялась на биоминерализующий раствор в концентрации 8 % от массы вяжущего. Заполнитель РцЗ в цементной системе составлял 5 %, а фракционный состав соответствовал «идеальной» кривой Фуллера для ремонта трещин;

- ПЦ+БС с  $V/C=0,32$  с заменой воды затворения на БС в концентрации 8 % от массы цемента;

- ПЦ+РцЗ, являющийся контрольным составом без введения бактерий и прекурсоров, с содержанием заполнителя из РцЗ, крупность зерна которого соответствовала кривой Фуллера для ремонта трещин, при  $V/C=0,32$ .

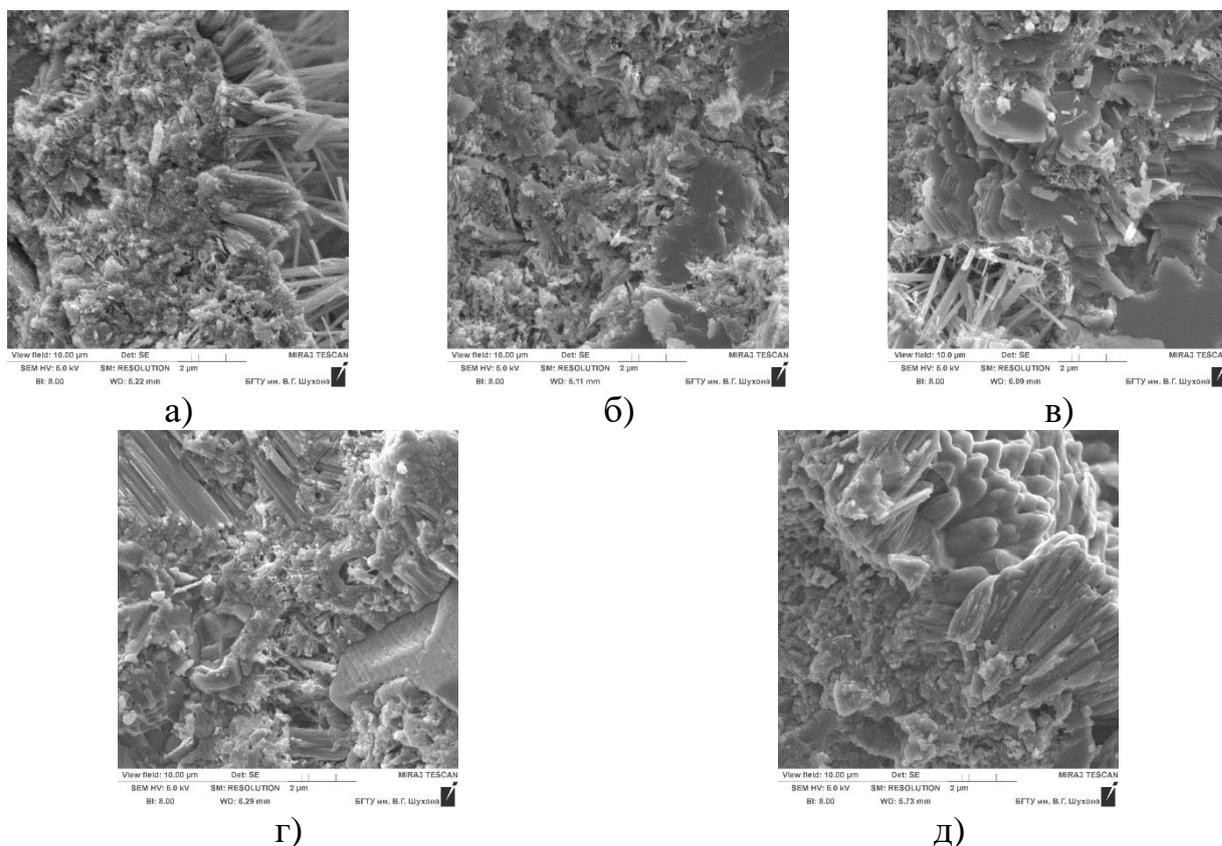
Для определения эффективности микробной карбонатной биоминерализации в восстановлении повреждений МЦК в образцах были сформированы трещины различной ширины раскрытия от 0,31 мм до 3,48 мм. В условиях лаборатории все образцы были погружены в раствор с поддержанием концентраций прекурсоров на уровне 20 г/л за счет их обновления каждые 3 дня с целью интенсификации процессов МКБ. После 28 дней выдержки произведена оценка эффективности восстановления мест раскрытия краев трещин. Позитивная результативность применения МКБ в цементной системе отмечена в образцах ПЦ+БС+РцЗ и ПЦ+БС (рисунок 5.6). В контрольном образце самовосстановление трещины отсутствует, при этом заполнение пор на поверхности произошло за счет осаждения в них прекурсоров.



**Рисунок 5.5** – Поверхности цементного камня до и после выдержки  
в растворе с прекурсорами

Таким образом, предложены составы ремонтной смеси, содержащей следующие компоненты в процентном содержании от массы вяжущего: 8 % БС

(D-глюкоза – 10 г/л, пептон – 30 г/л,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  – 20 г/л,  $\text{CaCl}_2$  – 20 г/л, бактериальный инокулят  $5 \times 10^6$  кл/мл), 5 %, 10 % и 20 % РцЗ, вода затворения – 24 %. Зерновой состав РцЗ в разработанных составах варьируется в зависимости от ремонта дефектных участков: для трещин – от 0,16 до 0,63 мм, для полостей – от 0,16 до 2,5 мм. Изменение содержания заполнителя и его гранулометрического состава позволяет регулировать в широких пределах подвижность ремонтных смесей, обеспечивая надёжное заполнение трещин или полостей.



**Рисунок 5.6** – Микроструктура растворной части в разломе трещин:

- а – ПЦ (контроль); б – ПЦ+БС; в – ПЦ+БС+РцЗ (материал основания – бетон);  
 г – ПЦ+БС+РцЗ (материал основания – цементный камень);  
 д – ПЦ+БС+РцЗ (образец, выдержанный в растворе с прекурсорами)

Оценка микроструктуры контрольного состава показала, что преобладают мелкозернистые скопления кристаллов с отдельными игольчатыми новообразованиями (рисунок 5.6, а). Модифицирование биоминерализующим раствором привело к индукции радиально-лучистых агрегатов (рисунок 5.6, б).

Стоит отметить влияние материала основания при заделке трещин на структуру образований, сформированных в ее устье. При взаимодействии растворной части ремонтной смеси с бетонным основанием образуются кристаллы преимущественно пластинчатой структуры (рисунок 5.6, в), а с цементным – можно наблюдать образования различной формы: ступенчатые и призматические кристаллы, сросшиеся в агрегаты (рисунок 5.6, г). В образце цементного камня с добавлением заполнителя из РцЗ и биоминерализующего состава, дополнительно выдержанного в растворе прекурсоров, на микроснимках отмечается уплотнение структуры с формированием сростков пластинчатых кристаллов (рисунок 5.6, д).

Таким образом, ремонт крупных повреждений рекомендуется проводить с использованием заполнителя из дробленного РцЗ с зерновым составом от 0,16 до 2,5 мм. Малые повреждения (трещины) рекомендовано заполнять ремонтной смесью с мелкофракционным заполнителем от 0,16 до 0,63 путем нагнетания в полость трещины через инжекторы.

Использование биоминерализующего раствора как компонента ремонтных смесей интенсифицирует и пролонгирует процессы восстановления повреждений в результате ферментативных процессов микроорганизмами с индукцией кристаллических карбонатных новообразований на стадиях жизненного цикла ремонтируемого материала: «ремонтные работы – эксплуатация». Практическая реализация МКБ в проведении ремонтных работ обеспечивает сохранность внешнего облика объектов строительства за счет минимизации воздействий неблагоприятных факторов окружающей среды, что предотвратит дальнейшее неконтролируемое глобальное разрушение повреждений, приводящее к фрагментации конструкций.

Расчет себестоимости ремонтных смесей основан на стоимости сырьевых материалов в средних ценах для Центрально-Черноземного экономического района (таблица 5.7).

Ввиду многофакторного влияния на срок службы строительных материалов возникает сложность в прогнозировании интервала межремонтных

циклов, в результате чего ремонтные работы осуществляются по факту технического состояния объектов. На основании этого сформулирован экономический смысл от применения ремонтных смесей, модифицированных биоминерализующим компонентом, заключающийся в возможности пролонгации процессов структурообразования за счет микробной карбонатной биоминерализации в процессе эксплуатации и достижения эффекта самозалечивания микродефектов цементной матрицы.

**Таблица 5.7** – Расход сырьевых материалов на 1 м<sup>3</sup> ремонтной смеси

Наименование материалов	Ед. изм.	Цена, руб.	Контрольный состав ремонтной смеси		Модифицированная ремонтная смесь	
			Норма расхода на 1 м <sup>3</sup>	Стоимость, руб.	Норма расхода на 1 м <sup>3</sup>	Стоимость, руб.
Пептон	кг	1503	–	–	3,3	4960
D-глюкоза	кг	5562	–	–	1,1	6118
Бактерии	кг	0	–	–	1,1	0
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	кг	450	–	–	2,2	990
CaCl <sub>2</sub>	кг	1010	–	–	2,2	2222
Вода дистиллированная	л	120	–	–	111	13320
СКЦт	кг	108	69,5	7506	69,5	7506
Цемент	кг	11	1390	15290	1390	15290
Вода водопроводная	л	4	445	1780	334	1336
<b>Стоимость, руб.</b>				<b>24576</b>		<b>51742</b>

Таким образом, производство и применение ремонтных смесей с биоминерализующим компонентом формирует предпосылки внедрения в производственный комплекс ресурсосберегающих и экологически чистых

природоподобных технологий с использованием технологии рециклинга.

### **5.3 Финансовая поддержка и апробация диссертационного исследования**

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках следующих финансируемых научно-исследовательских работ:

– гранта РФФИ № 18-29-12011 «Минералогические аспекты биотехнологической онтогении карбонатов в матрице строительного композита» в рамках конкурса – мк «Конкурс на лучшие научные проекты междисциплинарных фундаментальных исследований»; Код темы – 26-812 «Минералы как прототипы перспективных материалов и минералообразование как основа для разработки природоподобных технологий»;

– государственного задания Минобрнауки РФ № FZWN-2023-0006 «Научно-технические основы создания самоочищающихся структурно сопряженных покрытий строительных композитов» (2023–2025 гг.).

В рамках выполнения гранта РФФИ были: выявлены рациональные (с позиций технологичности) виды бактерий, питательных сред, биохимических агентов для биогенного минералообразования в искусственных условиях; проведена оценка взаимного влияния системы «бактериальный инокулят – прекурсоры» и гидратирующегося цемента на характеристики цементного теста и жизнеспособность бактериальных культур; установлен характер влияния системы «бактериальный инокулят – прекурсоры» на процессы фазообразования и поровую структуру цементного камня в зависимости от технологических факторов его получения; определены рациональные концентрации вводимой в состав цементного теста системы «бактериальный инокулят – прекурсоры» и произведена оценка физико-механических характеристик биоминерализованного цементного камня.

В рамках выполнения государственного задания был предложен принцип модификации (оптимизации структуры) вяжущих и бетонов для нанесения структурно-сопряженных покрытий в части установления закономерностей

влияния микробной карбонатной минерализации на характеристики цементных систем и разработки рациональных концентраций биоминерализующего состава.

Для внедрения результатов работы разработаны следующие нормативно-технические документы:

- стандарт организации СТО 02066339-057-2023 «Биоминерализующий состав для модификации ремонтной смеси» (Приложение А);
- стандарт организации СТО 02066339-073-2024 «Ремонтные смеси с биоминерализующим компонентом» (Приложение Б).

Апробация результатов лабораторных исследований осуществлялась в полупромышленных условиях на базе Опытного-промышленного цеха наноструктурированных композиционных материалов (ОПЦ НКМ) БГТУ им. В.Г. Шухова, где были подготовлены ремонтные смеси, а апробация в натуральных условиях осуществлялась при проведении ремонтных работ на объектах в зоне малоэтажной застройки Белгородского района, о чем имеется соответствующий акт (Приложение В).

Теоретические и экспериментальные положения диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлению 08.03.01 – «Строительство» профиля подготовки «Экспертиза и технологии перспективных материалов», 22.03.01 – «Материаловедение и технологии материалов» профиля подготовки «Материаловедение и технологии конструкционных и специальных материалов»; магистров по направлению 08.04.01 – «Строительство» профиля подготовки «Производство строительных материалов, изделий и конструкций: наносистемы в строительном материаловедении», о чем имеется соответствующая справка (приложение Г).

## 5.4 Выводы

1. Предложена технологическая схема производства ремонтных смесей с биоминерализующим компонентом. Технология производства включает в себя

следующие этапы: приготовление биоминерализующего состава, подготовка рециклированного заполнителя, смешивание биоминерализующего компонента с вяжущим и рециклированным заполнителем, соблюдая технологические параметры, для приготовления ремонтных смесей. При этом, предложенная технология получения ремонтных смесей, включает приготовление биоминерализующего состава, который должен вводиться с водой затворения не ранее 36 часов и не позднее 72 часов с момента его приготовления, непосредственно перед затворением ремонтных составов.

2. Предложены рецептуры ремонтных смесей с биоминерализующим компонентом, содержащие компоненты в процентном содержании от массы вяжущего: 8 % БС (D-глюкоза – 10 г/л, пептон – 30 г/л,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  – 20 г/л,  $\text{CaCl}_2$  – 20 г/л, бактериальный инокулят  $5 \times 10^6$  кл/мл), 5 %, 10 % и 20 % РЦЗ, вода затворения – 24 %. Зерновой состав РЦЗ в разработанных составах варьируется в зависимости от ремонта дефектных участков: для трещин – от 0,16 до 0,63 мм, для полостей – от 0,16 до 2,5 мм.

3. Изучены физические характеристики ремонтных смесей и проведен анализ соответствия требованиям нормативной документации. Установлено увеличение прочности на сжатие на 4–12 % и сцепления с основанием ремонтируемого материала на 36–69 % для модифицированных составов по сравнению с контрольным. Установлено, что при заделке трещин и полостей модифицированными биоминерализующим составом смесями наблюдается кольматация и упрочнение материала и индукция кристаллов карбоната кальция в зоне контакта основания с ремонтным составом.

4. Для оценки экономической эффективности был произведен расчет компонентов с учетом расхода. Расчет показал, что биотехнологические методы могут быть более финансово затратными в сравнении с традиционными методами. Однако, они могут оказаться единственно возможными для применения в условиях трудной технической доступности и условиях особых санитарно-гигиенических или иных требований.

5. С целью внедрения результатов работы разработаны стандарты

организации СТО 02066339-057-2023 «Биоминерализующий состав для модификации ремонтной смеси» и СТО 02066339-073-2024 «Ремонтные смеси с биоминерализующим компонентом».

б. Апробация результатов лабораторных исследований осуществлялась в полупромышленных условиях на базе Опытно-промышленного цеха наноструктурированных композиционных материалов (ОПЦ НКМ) БГТУ им. В.Г. Шухова, где были подготовлены ремонтные смеси. Апробация в натуральных условиях осуществлялась при проведении ремонтных работ на объектах в зоне малоэтажной застройки Белгородского района.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Итоги выполненного исследования.** Дополнены теоретические представления о процессах микробной карбонатной биоминерализации при использовании биоминерализующего состава в качестве модифицирующего компонента ремонтных смесей. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что введение биоминерализующего раствора в ремонтный состав на цементной основе приводит к продуцированию кристаллов карбоната кальция бактериальной культурой *Vacillus pumilus* с последующим упрочнением контактной зоны между РС и реликтовой бетонной поверхностью.

Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение ремонтных смесей на цементной основе с эффектом микробной карбонатной биоминерализации за счет использования в качестве модифицирующего компонента биоминерализующего состава (БС), вводимого с водой затворения. Установлены рациональные концентрации биоминерализующего состава в системе «вяжущее – биоминерализующий состав – рециклированный заполнитель», не оказывающие негативного влияния на процессы гидратации цемента и продуцирующую способность бактерий. Показано, что реакции преципитации карбоната кальция, приводящие к улучшению характеристик, как самой ремонтной смеси, так и контактной зоны, обеспечивают сродство структур с насыщенной вторичным кальцитом ремонтной поверхностью и эффект самовосстановления.

Установлены закономерности влияния модифицирующей добавки биоминерализующего состава на свойства и процессы структурообразования ремонтных смесей. Введение БС в диапазоне от 2 до 10 % с шагом 2% приводит к: снижению нормальной плотности цементного теста на 3–9 %; замедлению начала схватывания на 16–34 %; снижению среднего значения начальной скорости твердения (при введении 8 % БС) на 9 % и коэффициента торможения гидратации на 2 %; повышению прочности на

сжатие цементного камня при оптимальной концентрации БС на 8 %. РцЗ, как дополнительный источник кальция, в зависимости от его содержания, обеспечивает повышение прочности на сжатие на 6–27 %. С уменьшением крупности РцЗ прослеживается тенденция увеличения содержания кальцита в биоминерализованной цементной матрице от 13 до 24 %. Смывы из разломов по закрытым трещинам показали увеличение количественного содержания штаммов *Bacillus pumilus* на 35 % по сравнению с образцами с БС без РцЗ. Рациональные составы модифицированной РС, характеризуются увеличением прочности на сжатие на 4–12 %, адгезии к ремонтируемой поверхности на 36–69 % по сравнению с составом без БС.

Предложена феноменологическая модель структурообразования ремонтной смеси в системе «вяжущее – биоминерализующий состав – рециклированный заполнитель», при применении технологии МКБ. Поверхность карбонизованного рециклированного заполнителя ремонтного состава, а также вторичные карбонаты ремонтируемой поверхности (РП), выступают подложкой для роста биокарбонатов, являясь дополнительным источником ионов кальция. Тем самым, контактная зона между РС и РП, помимо продуктов гидратации, включает биогенные кристаллические новообразования, кольматирующие контракционные и капиллярные поры в процессе продуцирующей деятельности бактерий, пролонгируя процессы структурообразования в эксплуатационный период.

Разработаны ремонтные смеси, содержащие (по массе вяжущего): 8 % БС (D-глюкоза – 10 г/л, пептон – 30 г/л,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  – 20 г/л,  $\text{CaCl}_2$  – 20 г/л, бактериальный инокулят  $5 \times 10^6$  кл/мл), 5 %, 10 %, 20 % РцЗ, вода затворения – 24 %. Для инъектирования трещин использован заполнитель фракций 0,16–0,315, 0,315–0,63 в соотношении 47/53; для заполнения полостей – 0,16–0,315, 0,315–0,63, 0,63–1,25, 1,25–2,5 в соотношении 19/21/26/34 соответственно. Разработанные составы обеспечивают получение ремонтных растворов с прочностью на сжатие 52–60 МПа; прочностью сцепления с

основанием 1,4–2,2 МПа; сохранением продуцирующей способности штаммов *Bacillus pumilus*.

Предложена технология получения ремонтных смесей, включающая приготовление биоминерализующего состава, вводимого с водой затворения не ранее 36 часов и не позднее 72 часов с момента его приготовления, непосредственно перед затворением ремонтных составов.

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы могут быть **рекомендованы** для внедрения на предприятиях по производству ремонтных составов и при ремонтно-восстановительных работах, а также могут быть использованы в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Строительство» и «Материаловедение и технологии материалов».

**Перспективы дальнейших исследований** целесообразно рассматривать в направлении расширения перечня защитных покрытий для строительных материалов с применением технологии микробной карбонатной биоминерализации, а также использования МКБ для объемной модификации при производстве бетонов.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Строкова, В.В.* Микробная карбонатная биоминерализация как инструмент природоподобных технологий в строительном материаловедении / В.В. Строкова, Д.Ю. Власов, О.В. Франк-Каменецкая // *Строительные материалы*. – 2019. – №7. – С. 66–72.
2. *Гончарова, М.А.* Разработка и применение биодобавок на основе бактерий с уреазной активностью в цементных системах / М.А. Гончарова, Е.С. Дергунова // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. – 2021. – № 10 (754). – С. 117–124.
3. *Гончарова, М.А.* Особенности применения процесса биоминерализации для улучшения структурно-прочностных свойств бетона / М.А. Гончарова, Е.С. Дергунова // *Строительные материалы*. – 2023. – № 1-2. – С. 25–33.
4. *Лесовик, В.С., Загороднюк Л.Х., Чулкова И.Л., Толстой А.Д., Володченко А.А.* Сродство структур как теоретическая основа проектирования композитов будущего / В. С. Лесовик, Л. Х. Загороднюк, И. Л. Чулкова [и др.] // *Строительные материалы*. – 2015. – № 9. – С. 18-22.
5. *Хрулев, В.М.* Развитие представлений о композиционных материалах в строительном материаловедении / В.М. Хрулев // *Строительные материалы*. – №8. 2004. – С. 28–29.
6. *Лесовик, В.С.* Закон сродства структур в материаловедении / В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, И.Л. Чулкова // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 3-2. – С. 267–271.
7. *Чулкова, И.Л.* Структурообразование строительных композитов на основе принципа сродства структур / И.Л. Чулкова // *Вестник Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии*. – 2012. - № 6 (28). – С. 83–87.
8. *Лесовик, В.С.* Управление структурообразованием строительных композитов: монография. / В.С. Лесовик, И.Л. Чулкова. – Омск: СибАДИ, 2011. – 462 с.
9. *Лесовик, В.С.* Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород: Научное издание / В.С. Лесовик. – М.:

Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – 526 с.

10. *Лесовик, В.С.* Геоника (геомиметика) как теоретическая база создания строительных материалов нового поколения / В.С. Лесовик // Региональное сотрудничество БРИКС: вопросы рационального природопользования - экология, просвещение, туризм: Материалы Международной научно-практической конференции: тезисы докладов, Петрозаводск, 14–15 сентября 2023 года. – Петрозаводск: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Карельский научный центр Российской академии наук», 2023. – С. 23–24.

11. *Чулкова, И.Л.* Возможность использования сухих смесей для реставрации и реконструкции объектов старины из известняка на основе закона сродства структур / И.Л. Чулкова // Вестник Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии. – 2013. – № 6(34). – С. 66–72.

12. *Глаголев, Е.С.* Композиционные вяжущие с использованием техногенного сырья на основе закона сродства структур / Е.С. Глаголев, Д.А. Сумской, Н.Ю. Гуторов, А.Н. Чепенко // Фундаментальные основы строительного материаловедения : Сборник докладов Международного онлайн-конгресса, Белгород, 06–11 октября 2017 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2017. – С. 537–546.

13. *Строкова, В.В.* Применение микробной карбонатной биоминерализации в биотехнологиях создания и восстановления строительных материалов: анализ состояния и перспективы развития / В.В. Строкова, Д.Ю. Власов, О.В. Франк-Каменецкая, У.Н. Духанина, Д.А. Балицкий // Строительные материалы. – 2019. – № 9. – С. 83–103.

14. *Дуань, Ю.* Технология строительства с применением рециклированного бетона / Ю. Дуань, Н.М. Кандаурова, Г.П. Иванова // Труды Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета (Сибстрин). – 2020. – Т. 23, № 2(76). – С. 108–119.

15. *Аббас, З.А.* Экспериментальное исследование механических свойств рециклированных бетонов / З.А. Аббас, Т.Р. Баркая, А.В. Гавриленко // Безопас-

ность строительного фонда России. Проблемы и решения. – 2017. – № 1. – С. 1–9.

16. *Муртазаев, С.-А. Ю.* Формирование структуры и свойств бетонов на заполнителе из бетонного лома / С.-А. Ю. Муртазаев, М.Ш. Саламанова, М.И. Гишлакаева // Бетон и железобетон. – 2008. – № 5. – С. 25–28

17. *Толыпина, Н.М.* Стойкость материалов гидратационного твердения на заполнителе из бетонного лома / Н.М. Толыпина, Ш.М. Рахимбаев, Е.Н. Хахалева // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 7. – С. 6–9.

18. *Красиникова, Н.М.* Вторичное использование бетонного лома в качестве сырьевых компонентов цементных бетонов / Н.М. Красиникова, Е.В. Кириллова, В.Г. Хозин // Строительные материалы. – 2020. – № 1-2. – С. 56–65.

19. *Шевченко, В. А.* Исследование возможности получения заполнителя для бетонов из бетонного лома / В. А. Шевченко, С. А. Шатрова // Эпоха науки. – 2017. – № 9. – С. 178–182.

20. *Ефименко, А.З.* Бетонные отходы – сырье для производства эффективных строительных материалов / А.З. Ефименко // Технологии бетонов. – 2014. – № 2. – С. 17–21.

21. *Вайсберг, Л.А.* Исследование состава и физико-механических свойств вторичного щебня из дробленого бетона / Л.А. Вайсберг, Е.Е. Каменева // Строительные материалы. – 2014. – № 6. – С. 41–45.

22. *Пуляев, С.М.* Исследование процесса раннего структурообразования бетона на щебне из бетонного лома / С.М. Пуляев, М.Б. Каддо, И.С. Пуляев // Вестник МГСУ. – 2012. – № 1. – С. 68–71.

23. *Лесовик, Р.В.* Композиционные вяжущие на основе бетонного лома / Р.В. Лесовик, А.А.А. Ахмед, С.К.Ш. Аль Мамури, Т.С. Гунченко // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2020. – № 7. – С. 8–18.

24. ГОСТ 54098–2010 «Ресурсосбережение. Вторичные материальные ресурсы. Термины и определения» – Введ. 01.01.2012. – М.: Стандартинформ, 2019. – 16 с.

25. *Kwak, H.G.* Non-structural cracking in RC walls: Part I. Finite element formulation / H.G. Kwak, S.J. Ha, J.K. Kim J.K // *Cement and Concrete Research*. – 2006. – Pp.749–760.
26. *Mohammed, H.* Experimental characterization of non-encapsulated bio-based concrete with self-healing capacity / H. Mohammed, M. Ortoneda-Pedrola, I. Nakouti, A. Bras // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Article number 119411.
27. *Ryparova, P.* The role of bacterially induced calcite precipitation in self-healing of cement paste / P. Ryparova, Z. Prosek, H. Schreiberova, P. Bíly, P. Tesarek // *Journal of Building Engineering*. – 2021. – Article number 102299.
28. *Duarte, P.* Experimental and numerical study on the effect of repairing reinforced concrete cracked beams strengthened with carbon fibre reinforced polymer laminates / P. Duarte, J.R. Correia, J.G. Ferreira, F. Nunes, M.R. Arruda // *Canadian Journal of Civil Engineering*. – 2014.– V. 41– Pp. 222–231.
29. *Строкова, В.В.* Особенности метаболизма бактерий, как компонента самовосстанавливающихся материалов/ В.В. Строкова, М.И. Виценко, У.Н. Духанина, Д.А. Балицкий // *Научные технологии и инновации : эл. сб. докладов Междунар. науч.-практ. конф., Белгород: Изд-во БГТУ, 2019. – Ч. 4. – С. 369–371.*
30. *Гончарова, М.А.* Разработка и применение биодобавок на основе бактерий с уреазной активностью в цементных системах / М.А. Гончарова, Е.С. Дергунова // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. – 2021. – № 10 (754). – С. 117–124.
31. *Гончарова, М.А.* Особенности использования уреазных биодобавок в цементных системах / М.А. Гончарова, Т.К. Акчурин, Е.С. Дергунова // *Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура*. – 2022. – № 3 (88). – С. 64–69.
32. *Гончарова, М.А.* Особенности применения процесса биоминерализации для улучшения структурно-прочностных свойств бетона / М.А. Гончарова, Е.С. Дергунова // *Строительные материалы*. – 2023. – № 1-2. – С. 25–33.
33. *Ерофеев, В.Т.* Исследование биобетонов и их применение / В.Т. Ерофеев,

А.В Дергунова, С.Д.С. Аль Дулайми // Научно-технические технологии и инновации: Электронный сборник докладов Международной научно-практической конференции, посвященной 65-летию БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, 29 апреля 2019 года. Том Часть 6. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2019. – С. 56–59.

34. *Ерофеев, В.Т.* Бактерии для получения самовосстанавливающихся бетонов / В.Т. Ерофеев, С.Д.С. Аль Дулайми, В.Ф. Смирнов // Транспортные сооружения. – 2018. – Т. – 5, № 4. – С. 7.

35. *Гончарова, М.А.* Особенности применения процесса биоминерализации для улучшения структурно-прочностных свойств бетона / М.А. Гончарова, Е.С. Дергунова // Строительные материалы. – 2023. – № 1-2. – С. 25–33.

36. *Балицкий, Д.А.* К вопросу о применении микроорганизмов в строительных материалах / Д.А. Балицкий, У.Н. Духанина, М.И. Виценко // Образование, наука, производство: сб. материалов X Междунар. молодежного форума, Белгород, 21–27 сентября 2018 г. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2018. – С. 443–447.

37. *Духанина, У.Н.* Особенности применения карбонатной биоминерализации в сохранении материалов зданий и сооружений / У.Н. Духанина, В.В. Строкова, Д.А. Балицкий // Инженерные задачи: проблемы и пути решения : сб. материалов Всероссийской (национальной) науч.-практ. конф. Высшей инженерной школы САФУ, 20 ноября 2019 г. – Архангельск: САФУ, 2019. – С. 18–20.

38. *Seifan, M.* Microbially induced calcium carbonate precipitation: a widespread phenomenon in the biological world / M. Seifan, A. Berenjian // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2019. – V. 103 (12). – Pp. 4693–4708.

39. *Le Métayer-Levrel, G.* Applications of bacterial carbonatogenesis to the protection and regeneration of limestones in buildings and historic patrimony / G. Le Métayer-Levrel, S. Castanier, G. Oriol, J.-F. Loubière, J.-P. Perthuisot // Sedimentary Geology. – 1999. – V. 26. – Pp. 25–34.

40. *Anbu, P.* Formations of calcium carbonate minerals by bacteria and its multiple applications / P. Anbu, C.-H. Kang, Y.-J. Shin, J.-S. So // Springer Plus. – 2016. – V. 5 (250). – Pp. 5–26.

41. *Sidiq, A.* Is concrete healing really efficient? A review / A. Sidiq, R. Gravina, F. Giustozzi // *Construction and Building Materials*. – 2019. – V. 205. – P. 257–273.

42. *De Muynck, W.* Microbial carbonate precipitation in construction materials: a review / W. De Muynck, N. De Belie, W. Verstraete // *Ecological Engineering*. – 2010. – V. 36. – P. 118–136.

43. *Dhami, N.K.* Biomineralization of calcium carbonates and their engineered applications / N.K. Dhami, M.S. Reddy, A. Mukherjee // *Frontiers in Microbiology*. – 2013. – V. 4. – P. 314.

44. *Andalib, R.* Geo-polymer bacterial concrete using microorganism / R. Andalib, M. Zaimi, M.Z.A Majid., M.W Hussin., A. Keyvanfar, Talaiekhosani A., H. Haidar // *Journal of Environmental Treatment Techniques*. – 2015. – V. 3. – Pp. 212–214.

45. *Priyom, S.N.* An experimental investigation on the performance of bacterial concrete / S.N. Priyom, Md. Moinul Islam, Md. Saiful Islam // *Conference: 4th International Conference on Advances in Civil Engineering, 2018 (ICACE 2018)*.

46. *Gandhimathi, A.* Bacterial concrete: Development of concrete to increase the compressive and split-tensile strength using *Bacillus sphaericus* / A. Gandhimathi., D. Suji, B. Elayarajah // *International Journal of Applied Engineering Research*. – 2015. – V. 10. – Pp. 7125–7132.

47. *Oriola, F.* Evaluation of the effect of *Bacillus Pumilus* precipitate on the strength and durability of concrete / F. Oriola, J.E. Sani, A.M. Adah // *Civil and Environmental Research*. – 2018. – V. 10. – Pp. 1–10.

48. *Achal, V.* Biogenic treatment improves the durability and remediates the cracks of concrete structures / V. Achal, A. Mukerjee, M.S. Reddy // *Construction and Building Materials*. – 2013. – V. 48. – Pp. 1–5.

49. *Nguyen, H.T.* Bacterial self-healing of concrete and durability assessment / H.T. Nguyen, E. Ghorbel, H. Fares., A. Cousture // *Cement and Concrete Composites*. – 2019. – V. 104. – P. 103340.

50. *Achal, V.* Improved strength and durability of fly ash-amended concrete by microbial calcite precipitation / V. Achal, X. Pan, N.O. Zihnioglu // *Ecological Engineering*. – 2011. – V. 37. – Pp. 554–559.

51. *Al-Salloum, Y.* Effect of some biotic factors on microbially-induced calcite precipitation in cement mortar / Y. Al-Salloum, H. Abbas, I.Q. Sheikh., S. Hadi, S. Alsayed, T. Almusallam // Saudi Journal of Biological Sciences. – 2017. – V. 24. – Is. 2. – Pp. 286–294.

52. *Joshi, S.* Protection of concrete structures under sulfate environments by using calcifying bacteria / S. Joshi, S. Goyal, A. Mukherjee, A. Reddy // Construction and Building Materials. – 2019. – V. 209. – Pp. 156–166.

53. *Wang, J.Y.* Application of hydrogel encapsulated carbonate precipitating bacteria for approaching a realistic self-healing in concrete / J.Y. Wang, D. Snoeck, S. Van Vlierberghe, W. Verstraete, N. De Belie // Construction and Building Materials. – 2014. – V. 68. – Pp. 110–119.

54. *Andalib, R.* Optimum concentration of *Bacillus megaterium* for strengthening structural concrete / R. Andalib, M.Z.A. Majid, M.W. Hussin, P. Mohanadoss, A. Keyvanfar, J. Mirza, H.-S. Lee // Construction and Building Materials. – 2016. – V. 118. – Pp. 180–193.

55. *Oriola, F.* Influence of *Bacillus coagulans* on the compressive strength and durability of concrete / F. Oriola, F.P. Olusoga, J.E. Sani, U. Wilson, O.Z. Orina // Civil and Environmental Research. – 2018. – V. 10. – Pp. 7–16.

56. *Yoosathaporn, S.* A cost effective cultivation medium for biocalcification of *Bacillus pasteurii* KCTC 3558 and its effect on cement cubes properties / S. Yoosathaporn, P. Tiangburanatham, S. Bovonsombut, A. Chaipanich, W. Pathom-Aree // Microbiological Research. – 2016. – V. 186–187. – Pp. 132–138.

57. *Abudoleh, S.M.* Bioconcrete development using calcite-precipitating bacteria isolated from different sources in Jordan / S.M. Abudoleh, A.A. Mahayreh, A.A. Frejat, F.A. Hulaisy, S.O. Hamdan // International Conference on Building Materials and Materials Engineering (ICBMM 2018). – 2019. – V. 278.

58. *Achal, V.* Microbial Concrete: way to enhance the durability of building structures / V. Achal, A. Mukherjee, M.S. Reddy // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2010. – V. 23. – Pp. 730–734.

59. *Сивков, С.П.* Биодобавки для сухих строительных смесей / С.П. Сивков,

Т.В. Логинова, А.К. Мырина // Сухие строительные смеси. – 2017. – № 5. – С. 15–18.

60. Логинова, Т.В. Влияние биоминерализации на свойства цемента / Т.В. Логинова, С.П. Сивков // Национальная Ассоциация Ученых. – 2016. – № 5 (21). – С. 146–149.

61. Nain, N. Enhancement in strength parameters of concrete by application of *Bacillus* bacteria / N. Nain, R. Surabhi, N.V. Yathish, V. Krishnamurthy, T. Deepa, S. Tharannum // Construction and Building Materials. – 2019. – V. 202. – Pp. 904–908.

62. Alshalif, A.F. Improvement of mechanical properties of bio-concrete using *Enterococcus faecalis* and *Bacillus cereus* / A.F. Alshalif, J.M. Irwan, N. Othman, A. Al-Gheethi, F.S. Khalid // Environmental Engineering Research. – 2019. – V. 24. – Pp. 630–637.

63. Sreenivasulu, B. Subsurface endospore-forming bacteria possess bio-sealant properties / B. Sreenivasulu, L.K. Lingamgunta., J. Kannali, S. Gajula K., R. Bandikari, S. Dasari, V. Dalavai, P. Chinthala, P.B. Gundala, P. Kutagolla, V.K. Balaji // Scientific Reports. – 2018. – V. 8. – P. 6448.

64. Chaurasia, L. A novel approach of biomineralization for improving micro and macro-properties of concrete / L. Chaurasia, V. Bisht, L.P. Singh // Construction and Building Materials. – 2018. – V. 195. – Pp. 340–351.

65. Shaheen, N. Influence of bio-immobilized lime stone powder on self-healing behaviour of cementitious composites / N. Shaheen, R.A. Khushnood, S. Ud Din, A. Khalid // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 431 (1). – P. 062002.

66. Александрова, А.К. Синтез карбонатных блоков с использованием биоцементов / А.К. Александрова, С.П. Сивков // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 2 (198). – С. 16–18.

67. Логинова, Т.В. Влияние биоминерализации на прочность гипсового вяжущего / Т.В. Логинова, С.П. Сивков // Проблемы науки. – 2017. – № 1 (14). – С. 5–7.

68. Balam, H.N. Effects of bacterial remediation on compressive strength, water absorption, and chloride permeability of lightweight aggregate concrete / H.N. Balam,

D. Mostofinejad, M. Eftekhar // *Construction and Building Materials*. – 2017. – V. 145. – Pp. 107–116.

69. *Yoon, H.-S.* Evaluation of sulfuric acid resistance of biomimetic coating mortars for concrete surface protection / H.-S. Yoon, K.-H. Yang, S.-S. Lee // *Journal of the Korea Concrete Institute*. – 2019. – V. 31. – Pp. 61–68.

70. *Логинова, Т.В.* Исследование свойств бактериальных цементов / Т.В. Логинова, С.П. Сивков // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2017. – Т. – 31. – № 1 (182). – С. 15–16.

71. *Ерофеев, В.Т.* Исследование изменений прочностных характеристик цементных композитов в зависимости от концентрации в них бактерий и возраста образцов / В.Т. Ерофеев, С.Д.С. Аль Дулайми // *Приволжский научный журнал*. – 2018. – № 3 (47). – С. 70–77.

72. *Seifan, M.* Microbial calcium carbonate precipitation with high affinity to fill the concrete pore space: nanobiotechnological approach / M. Seifan., A. Ebrahimezhad, G. Younes, A. Berenjian // *Bioprocess and Biosystems Engineering*. – 2018. – V. 42. – Pp. 37–46.

73. *Wang, J.Y.* Self-healing concrete by use of microencapsulated bacterial spores / J.Y. Wang, H. Soens, W. Verstraete, N. De Belie // *Cement and Concrete Research*. – 2014. – V. 56. – Pp. 139–152.

74. *Wang, J.* Application of modified-alginate encapsulated carbonate producing bacteria in concrete: a promising strategy for crack self-healing / J. Wang, A. Mignon, D. Snoeck, V. Wiktor, N Boon., N. De Belie // *Frontiers in Microbiology*. – 2015. – V. 6. – P. 1088.

75. *Alazhari, M.* Application of expanded perlite encapsulated bacteria and growth media for self-healing concrete / M. Alazhari, T. Sharma, A. Heath, R. Cooper., K. Paine // *Construction and Building Materials*. – 2018. – V. 160. – Pp. 610–619.

76. *Ivanov, V.* Basics of construction microbial biotechnology / V. Ivanov, J. Chu, V. Stabnikov // *Biotechnologies and Biomimetics for Civil Engineering*. – 2015. – Pp. 21–56.

77. *Talaiekhosani, A.* A review of self-healing concrete research development / A. Talaiekhosani, A. Keyvanfar., A. Shafaghat, R. Andalib, M. Majid, M. Fulazzaky, M.

Rosli, C. Lee, M.W. Hussin, N. Hamzah, F. Marwar, H. Haidar // *Journal of Environmental Treatment Techniques*. – 2014. – Pp. 1–11.

78. *De Muynck, W.* Bacterial carbonate precipitation as an alternative surface treatment for concrete / W. De Muynck, K. Cox, N. De Belie, W. Verstraete // *Construction and Building Materials*. – 2008. – V. 22. – Pp. 875–885.

79. *Логинов, Т.В.* Улучшение свойств затвердевшего гипсового камня методами биотехнологии / Т.В. Логинова, А.К. Мырмина, Н.А. Сергеева, А.О. Карамаш, С.П. Сивков, Н.Б. Градова // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2015. – Т. 29. – № 7 (166). – С. 53–55.

80. *Joshi, S.* Microbial healing of cracks in concrete: a review / S. Joshi, S. Goyal, A. Mukherjee, M.S. Reddy // *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. – 2017. – V. 44. – Pp. 1511–1525.

81. *Morsali, S.* The application of bacteria as a main factor in self-healing concrete technology / S. Morsali, Y. Gamze, Z. H. Zar gari, A. Tahni // *Journal of Building Pathology and Rehabilitation*. – 2019. – V. 4(1). – P. 7.

82. *Dhami, N.K.* Bacillus megaterium mediated mineralization of calcium carbonate as biogenic surface treatment of green building materials / N.K Dhami., M.S. Reddy, A. Mukherjee // *World Journal of Microbiology and Biotechnology (Formerly MIRCEN Journal of Applied Microbiology and Biotechnology)*. – 2013. – V. 29. – Pp. 2397–240.

83. *Мырмина, А.К.* Применение биоминерализации для поверхностного упрочнения бетонов / А.К. Мырмина, С.П. Сивков // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – Т. 30. – № 7 (176). – С. 72–73.

84. *Nguyen, T.* Bacterial self-healing of concrete and durability assessment / T. Nguyen, E. Ghorbel, H. Fares, A. Cousture // *Cement and Concrete Composites*. – 2019. – V. 104. – P. 103340.

85. *Ganiyu, A.* Properties of biological self-healing concretes; a short review / A. Ganiyu, A. Babr, W. Ajagbe, M., Nasiru A. Keyvanfar, M.Z. Majid // *Conference: 1st International Conference on Cement and Concrete Technology, 2017*. – P. 376–385.

86. *Nasiru, M.* Testst and metods of evaluating self-healing efficiency of concerte: a review / M. Nasiru, A. Keyvanfar, M.Z. Majid, S. Ghoshal, S.E.Y. Mohammadyan, A.

Ganiyu, M.S. Kouchaksaei, M. Mahdi Taheri, H. Kamyab, M. R. Shirdar, R. Mccaffer // Construction and Building Materials. – 2016. – Pp. 1123–1132.

87. *Rathnayaka, I.* Review on self-healing concrete with *Bacillus subtilis* / I. Rathnayaka / I. Rathnayaka // Annual International Research Symposium (AIRS). – 2019. – Pp. 1–5.

88. *De Muynck, W.* Influence of urea and calcium dosage on the effectiveness of bacterially induced carbonate precipitation on limestone / W. De Muynck, K. Verbeke, N. De Belie, W. Verstraete // Ecological Engineering. – 2010. – V. 36 – Pp. 99–111.

89. ГОСТ 24211–2008 Добавки для бетонов и строительных растворов. – Введ. 01.01.2011. – М.: Стандартинформ, 2010. – 12 с.

90. *Явинский, А.В.* Использование добавок-ускорителей твердения в тяжелом бетоне / А.В. Явинский // Фундаментальные и прикладные исследования молодых учёных : сборник материалов VII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, приуроченной к 110-летию со дня рождения Т.В. Алексеевой, Омск, 20–21 апреля 2023 года. – Омск: Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет (СибАДИ), 2023. – С. 385–388.

91. *Raval, A.R.* The influence of accelerators on compressive strength and setting time of cement to achieve high early strength for 3D concrete printing technology / A.D. Raval, C.G. Patel // Materials Today: Proceedings. – 2024. – Pp. 2214–7853.

92. *Кашапов, Р.Р.* Влияние комплексной добавки на твердение цементного камня / Р. Р. Кашапов, Н. М. Красиникова, Н. М. Морозов, В. Г. Хозин // Строительные материалы. – 2015. – № 5. – С. 27–30.

93. *Пшеничный, Г.Н.* Хлористый кальций – добавка к цементным бетонам / Г.Н. Пшеничный, Г.Ю. Чариков, Е.А. Арутюнов // Технологии бетонов. – 2018. – № 7-8(144-145). – С. 20–23.

94. *Ахмеров, Р.Р.* Влияние хлоридов на свойства тампонажных растворов / Р.Р. Ахмеров, Д.Р. Ахмеров // Достижения науки и образования. – 2018. – № 1(23). – С. 27–29.

95. *Heng, C.* The influence of inorganic admixtures on early cement hydration from the point of view of thermodynamics / C. Heng, P. Feng, S. Ye, Q. Li, P. Hou, X. Cheng // *Construction and Building Materials*. – 2020. – V. 259. – Article number 119777.

96. *Тараканов, О.В.* Повышение эффективности действия противоморозных добавок в технологии бетона / О.В. Тараканов, Т.К. Акчурин, И.В. Ерофеева, Е.А. Белякова // *Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура*. – 2022. – № 4(89). – С. 114–129.

97. *Галеев, А.Ф.* Комплексный ускоритель твердения бетона / А.Ф. Галеев, Р.Р. Кашапов, Н.М. Морозов, Н.М. Красиникова // *Научные технологии и инновации : Юбилейная Международная научно-практическая конференция, посвященная 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова (XXI научные чтения), Белгород, 09–10 октября 2014 года. Том 3*. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2014. – С. 102–105.

98. *Steger, L.* Experimental evidence for the acceleration of slag hydration in blended cements by the addition of  $\text{CaCl}_2$  / L. Steger, S. Blotevogel, L. Frouin, C. Patapy, M. Cyr // *Cement and Concrete Research*. – 2021. – V. 149. – Article number 106558.

99. *Xu, C.* Chlorine immobilization and performances of cement paste/mortar with C-S-Hs-PCE and calcium chloride / C. Xu, H. Li, B. Dong, X. Yang // *Construction and Building Materials*. – 2020. – V. 262. – Article number 120694.

100. *Kim H.-Y.* Urea additives for reduction of hydration heat in cement composites / H.-Y. Kim // *Construction and Building Materials*. – 2017. – V. 156. – Pp. 790–798.

101. *Demirboğa, R.* The effects of urea on strength gaining of fresh concrete under the cold weather conditions / R. Demirboğa, F. Karagöl, R. Polat, M.A. Kaygusuz // *Construction and Building Materials*. – 2014. – V. 64. – Pp. 114–120.

102. Журавлев, В.А. Химическая добавка к бетонам на основе карбамида / В.А. Журавлев, Т.В. Мурашкина, Н.В. Гилязидинова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2005. – № 6(51). – С. 88–89.
103. Zhang, H. Effects of urea on carbonation properties and microstructure of cementitious materials / H. Zhang, L. Chen, S. Mu, J. Cai, J. Liu, J. Hong // Materials today communications. – 2023. – V. 36. – Article number 106570.
104. Ильина, Л.В. Влияние карбамид-содержащих добавок на прочность цементного камня / Л.В. Ильина, Г.И. Бердов, К.С. Дьякова, Д.И. Козорез // Эксперт: теория и практика. – 2023. – № 4(23). – С. 58–61.
105. Makul, N. Effect of granular urea on the properties of self-consolidating concrete incorporating untreated rice husk ash: Flowability, compressive strength and temperature rise / N. Makul // Construction and Building Materials. – 2018. –V. 162. – Pp. 489–502.
106. Mwaluwinga, S. Influence of urea in concrete / S. Mwaluwinga, T. Ayano, Kenji Sakata // Cement and Concrete Research. – 1997. – V. 27. – Pp 733–745.
107. Polat, R. The effect of antifreeze additives on fresh concrete subjected to freezing and thawing cycles / R. Polat // Cold Regions Science and Technology. – 2016. –V. 127. – Pp. 10–17.
108. Karagol, F. Behavior of fresh and hardened concretes with antifreeze admixtures in deep-freeze low temperatures and exterior winter conditions / F. Karagol, R. Demirboga, W. Khushefati // Construction and Building Materials. –2015. – V. 76. – Pp. 388–395.
109. Shukla, A. Natural pozzolans a comparative study: a review / Shukla A., Gupta N., Gupta A., Goel R., Kumar S // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. –2020. – V. 804. – Article number 012040.
110. Wang, Y. Accelerators for normal concrete: A critical review on hydration, microstructure and properties of cement-based materials / Y. Wang, L. Lei, J. Liu, Y. Ma, Y. Liu, Z. Xiao, C. Shi // Cement and Concrete Composites. – 2022. – V. 134. – Article number 104762.
111. ТУ 6-09-4711-81 Реактивы. Кальций хлористый (обезвоженный), чи-

стый. Технические условия.

112. ГОСТ 6691–77 Реактивы. Карбамид. Технические условия. – Введ. 01.07.1978. – М.: Стандартинформ. – 2009. – 9 с.

113. ТУ 9385-060-39484474-2009 Пептон для бактериологических питательных сред сухой.

114. ГОСТ 6038–79 Реактивы. D-глюкоза. Технические условия. – Введ. 01.07.1980. – М.: ИПК Издательство стандартов. – 2003. – 6 с.

115. ГОСТ 31108-2020 Цементы общестроительные. Технические условия. – Введ. 01.03.2021. – М.: Стандартинформ. – 2020. – 16 с.

116. *Нетрусов, А.И.* Практикум по микробиологии: учеб. пособ. / под ред. А.И. Нетрусова. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 608 с.

117. ГОСТ 9758–2012 Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний. – Введ. 01.11.2013. – М.: Стандартинформ. – 2019. – 6 с.

118. *Сайдумов, М.С.* Влияние гранулометрического состава заполнителей на свойства бетонных и растворных смесей / М.С. Сайдумов, Т.С.А. Муртазаева, А.Х. Аласханов, В.А. Байтиев // Вестник ГГНТУ. Технические науки. – 2020. – Т. 16. – № 1(19). – С. 57–63.

119. ГОСТ 31108–2020 Цементы общестроительные. Технические условия. – Введ. 01.03.2021. – М.: Стандартинформ. – 2020. – 16 с.

120. ГОСТ 23732–2011 Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия. – Введ. 01.10.2012. – М.: Стандартинформ. – 2019. – 12 с.

121. ГОСТ 310.3–76 Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема – Введ. 01.01.78. – М. Издательство стандартов. – 1992. – 11 с.

122. ГОСТ 10180–2012 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам – Введ. 01.07.2013. – М.: Стандартинформ. – 2018. – 21 с.

123. ГОСТ 12730.3–2020 Бетоны. Методы определения водопоглощения. – Введ. 01.09.2021. – М.: Стандартинформ. – 2021. – 4 с.

124. ГОСТ 10181–2014 Смеси бетонные Общие требования. – Введ.

01.07.2015. – М.: Стандартиформ. – 2019. – 23 с.

125. ГОСТ Р 56378-2015 Смеси бетонные. Методы испытаний. – Введ. 01.09.2015. – М.: Стандартиформ – 2015. – 41 с.

126. *Рахимбаев, Ш.М.* Прогнозирование долговечности строительных материалов / Ш.М. Рахимбаев, Н.М. Авершина // Ресурсосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций. – Белгород: Везелица, 1993. – С. 8.

127. *Духанина, У.Н.* Воздействие кислорода и ионов кальция на морфогенез бактерий рода *Bacillus* / У.Н. Духанина, Д.А. Балицкий, В.В. Строкова // Наука и инновации в XXI веке: актуальные вопросы, открытия и достижения : сб. статей XIII Междунар. науч.-практ. конф., 20 мая 2019 г. – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение», 2019. – С. 48–50.

128. *Духанина, У.Н.* Микробная карбонатная биоминерализация для вторичной защиты бетона: дис. ... канд. техн. наук: 2.1.5 / Духанина Ульяна Николаевна. – Белгород, 2023. – 181 с.

129. *Дроздов, О.И.* Влияние прекурсоров на морфологию новообразований при биоминерализации / О. И. Дроздов, У. Н. Духанина, Д. А. Балицкий // XII Международный молодежный форум "Образование. Наука. Производство" : Материалы форума, Белгород, 01–20 октября 2020 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2020. – С. 431–436.

130. *Балицкий, Д.А.* Влияние компонентов биоминерализующего состава на физику цементного теста / Д.А. Балицкий // Инженерные задачи: проблемы и пути решения: материалы V Всероссийской (национальной) научно-практической конференции Высшей инженерной школы САФУ. – Архангельск: Изд-во САФУ, 2024. – С. 12–15.

131. *Ковалев, Н.С.* Регулирование свойств цемента регенерационными стоками сахарорафинадных заводов / Н.С. Ковалев, Е.В. Куликова // Вестник Воронежского государственного аграрного университета. – 2016. – № 4(51). – С. 140–146.

132. ГОСТ 31108–2020 Цементы общестроительные. Технические условия. – Введ. 01.01.2022. – М.: Стандартинформ. – 2020. – 15 с.

133. *Mignon, A.* Crack mitigation in concrete: superabsorbent polymers as key to success? / A. Mignon, D. Snoeck, P. Dubruel, S. Van Vlierberghe, N. De Belie // *Materials*. – 2017. – V.10. – Article number 237.

134. *Шошин, Е.А.* Физико-химические основы технологии силикат-кальциевых дисперсий для цементных вяжущих: дис. ... д-ра. техн. наук: 2.6.14 / Шошин Евгений Александрович. – Белгород, 2022. – 420 с.

135. *Рахимбаев, Ш.М.* Расчет констант скорости некоторых процессов технологии искусственных конгломератов / Ш.М. Рахимбаев // *Проблемы материаловедения и совершенствование технологии производства строительных изделий*. – Белгород : БТИСМ, 1990. – С. 42-51.

136. *Рахимбаев, Ш.М., Авершина Н.М.* Прогнозирование долговечности строительных материалов по единичному сроку испытания / Ш.М. Рахимбаев, Н.М. Авершина // *Строительные материалы*. – 1994. – №4. – С. 17–18.

137. *Поспелова, М.А.* Регулирование кинетики твердости цементных системы химическими добавками: дис. ... канд. техн. наук. – Белгород, 2003. – 130 с.

138. ГОСТ 30515–2013 Цементы. Общие технические условия. – Введ. 01.01.2015. – М.: Стандартинформ. – 2019. – 37 с.

139. *Stroková, V.V.* Effect of agents of initiation of carbonate biomineralization on cement properties / V.V. Stroková, V.V. Nelyubova, U.N. Duhanina, D.A. Balitsky, O.I. Drozdov // *Materials Science Forum*. – 2021. – V. 1040. – Pp. 159–164.

140. *Образцов, Илья Вячеславович.* Оптимизация зерновых составов цементно-минеральных смесей для производства строительных композитов методами компьютерного моделирования: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Образцов Илья Вячеславович. – Воронеж, 2014. – 131 с.

141. СП 349.1325800.2017 Свод правил. Конструкции бетонные и железобетонные: Утвержден приказом Министерства строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации от 12 декабря 2017 г. N 1647/пр: введен 13.06.2018 – Москва: ГУП ЦПП, 2003– 87 с.

142. СП 82–101–98 Свод правил. Приготовление и применение растворов строительных: Принят и введен в действие письмом Госстроя России от 17 июня 1998 г. № АБ-20-218/12: введен 15.07.1998. – Москва: ГУП ЦПП, 1999 – 33 с.

143. *Строкова, В.В.* Влияние состава и дисперсности заполнителя на его цементацию при карбонатной биоминерализации / В.В. Строкова, У.Н. Духанина, Д.А. Балицкий, О.И. Дроздов, В.В. Нелюбова, О.В. Франк-Каменецкая, Д.Ю. Власов // Строительные материалы. – 2022. – № 7. – С. 63–70.

144. *Духанина, У.Н.* Выделение и идентификация бактерий рода *Bacillus* из почвенных грунтов / У.Н. Духанина, Д.А. Балицкий, Е.Н. Гончарова, В.В. Строкова // Высокие технологии и инновации в науке : сб. статей Междунар. научн. конф., Санкт-Петербург, 27 ноября 2018 г. – ЧНОУ ДПО ГНИИ, 2018. – С. 7–15.

145. *Stroková, V.V.* The study of the quartz sand bio consolidation processes as a result of carbonate mineralization by urolithic bacteria / V.V Stroková, U. Duhanina, D. Balitsky // Materials Science Forum. – 2020. – V. 1011. – Pp. 44–51.

146. *Строкова, В.В.* Полиморфизм и морфология карбонатов кальция в технологиях строительных материалов, использующих бактериальную биоминерализацию / В.В. Строкова, У.Н. Духанина, Д.А. Балицкий, О.И. Дроздов, В.В. Нелюбова, О.В. Франк-Каменецкая, Д.Ю. Власов // Строительные материалы. – 2022. – № 1–2. – С. 82–122.

147. *Stroková, V.V.* Influence of medium composition on biomineralization and morphology of newgrowths / V.V Stroková, U.N Duhanina, D.A Balitsky // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1582 (1). – P. 012083.

148. *Духанина, У.Н.* Влияние микробной карбонатной минерализации на гидрофобность поверхности цементного камня / У.Н. Духанина, В.В. Строкова, Д.А. Балицкий // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2020. – № 7. – С. 19–25.

149. ГОСТ Р 57345–2016 Бетоны. Общие технические условия – Введ. 01.07.2017. – М.: Стандартинформ. – 2017. – 74 с.

150. СП 13–102–2003 Свод правил. Правила обследования несущих строительных конструкций зданий и сооружений: Принят и рекомендован к приме-

нию в качестве нормативного документа в Системе нормативных документов в строительстве постановлением Госстроя России от 21 августа 2003 г. № 153: введен 21.08.2003 – Москва: ГУП ЦПП, 2003 – 26 с.

151. ГОСТ 33762–2016 Материалы и системы для защиты и ремонта бетонных конструкций. Требования к инъекционно-уплотняющим составам и уплотнениям трещин, полостей и расщелин. – Введ. 01.01.2017. – М.: Стандартинформ. – 2016. – 81 с.

152. *Stroková, V.V.* Crack closure in a cement matrix using bacterial precipitation of calcium carbonate / V.V. Stroková, U. Dukhanina, D. Balitsky // *Lecture Notes in Civil Engineering*. – 2021. – V. 95. – Pp. 158–164.

153. *Духанина, У.Н.* Состав пропиточного раствора для бактериальной биоминерализации и особенности его взаимодействия с компонентами цементной системы / У.Н. Духанина, Д.А. Балицкий, В.В. Строкова, А.Ю. Есина, А.А. Кузнецова // *Строительство и техногенная безопасность*. – 2023. – № 28. – С. 37–44.

**ПРИЛОЖЕНИЯ**

Титульный лист стандарта организации на получение биоминерализующего  
состава для модификации ремонтной смеси

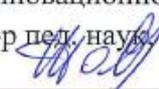
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА  
(БГТУ им. В.Г. Шухова)

**СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ**

**СОГЛАСОВАНО:**

Проректор по научной и  
инновационной деятельности

д-р тех. наук, профессор

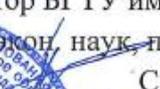
 Т.М. Давыденко

«20» сентября 2023 г.

**УТВЕРЖДАЮ:**

Ректор БГТУ им. В.Г. Шухова,

доктор физ.-математ. наук, профессор

 С.Н. Глаголев

«20» сентября 2023 г.

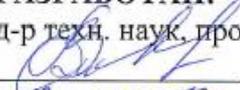


**БИМИНЕРАЛИЗУЮЩИЙ СОСТАВ  
ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ РЕМОНТНОЙ СМЕСИ**

Технические условия  
СТО 02066339-057-2023

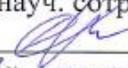
**РАЗРАБОТАН:**

д-р техн. наук, проф.

 В.В. Строкова

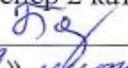
«19» сентября 2023 г.

мл. науч. сотр.

 У.Н. Духанина

«19» сентября 2023 г.

инженер 2 категории

 Д.А. Балицкий

«19» сентября 2023 г.

Белгород 2023 г.



## Акт об апробации результатов работы

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор БГТУ им. В.Г. Шухова,  
техн. наук, профессор

Евтушенко Е.И.

*Евтушенко* 2024 г.

АКТ

апробации результатов научно-исследовательской работы по применению  
ремонтных смесей с биоминерализующим компонентом

Мы, нижеподписавшиеся, заведующий кафедрой материаловедения и технологии материалов, д-р техн. наук, профессор В.В. Строкова, начальник Опытно-промышленного цеха наноструктурированных композиционных материалов В.А. Кобзев, младший научный сотрудник НИИ Наносистемы в строительном материаловедении У.Н. Духанина, младший научный сотрудник Инновационного научно-образовательного и опытно-промышленного центра наноструктурированных композиционных материалов Д.А. Балицкий, составили акт о нижеследующем:

– ремонтные смеси с биоминерализующим компонентом были использованы при ремонтных работах на объектах строительства в зоне малоэтажной застройки Белгородского района. Нанесение составов проводилось методом инъектирования и вручную;

– результаты обследования показали улучшение адгезионных характеристик контактной зоны между ремонтируемой поверхностью и ремонтными составами, а также отсутствие трещинообразования и отслаивания смесей от базового материала при твердении.

В.В. Строкова

В.А. Кобзев

У.Н. Духанина

Д.А. Балицкий

## Справка о внедрении результатов работы в учебный процесс

**УТВЕРЖДАЮ**  
Проректор по цифровой  
трансформации и образовательной  
деятельности БГТУ им. В.Г. Шухова,  
канд. техн. наук, доцент  
\_\_\_\_\_ В.М. Поляков  
«*27*» *июль* 2024 г.



**СПРАВКА**  
**о внедрении результатов научно-исследовательской работы**  
**в учебный процесс**

Теоретические положения и результаты экспериментальных исследований, полученные при выполнении диссертационной работы Д.А. Балицкого «Биоминерализующий состав как модифицирующий компонент ремонтной смеси», используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлению 08.03.01 – «Строительство» профиля подготовки «Экспертиза и технологии перспективных материалов», 22.03.01 – «Материаловедение и технологии материалов» профиля подготовки «Материаловедение и технологии конструкционных и специальных материалов»; магистров по направлению 08.04.01 – «Строительство» профиля подготовки «Производство строительных материалов, изделий и конструкций: наносистемы в строительном материаловедении», что отражено в рабочих программах дисциплин «Долговечность строительных материалов и изделий», «Коррозия и защита материалов», «Технология получения наноструктурированных композитов строительного и специального назначения».

Зам. заведующего кафедрой  
материаловедения  
и технологии материалов,  
канд. техн. наук, доцент



Л.Н. Боцман