

УДК 678.643.425.033:620.193.8

Строганов В.Ф. – доктор химических наук, профессор

E-mail: svf08@mail.ru

Сагадеев Е.В. – доктор химических наук, профессор

E-mail: sagadeev@list.ru

Вахитов Б.Р. – аспирант

E-mail: vbrcorp@yandex.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Применение модельных сред для оценки биостойкости минеральных строительных материалов

Аннотация

Постановка задачи. Цель исследования - подбор состава модельной среды для оценки биостойкости минеральных строительных материалов.

Результаты. Основные результаты исследования состоят в том, что экспериментально обоснован и предложен состав модельной среды (состоящей из одноосновной уксусной, двухосновной щавелевой и трехосновной лимонной кислот) для моделирования процессов биоповреждения минеральных строительных материалов. Оценена роль индивидуальных карбоновых кислот в моделировании процессов биоповреждения цементно-песчаных растворов.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что в итоге проведенных исследований подобран состав модельной среды для оценки биостойкости минеральных строительных материалов. Установлено, что присутствие уксусной кислоты в модельной смеси карбоновых кислот необходимо минимизировать или полностью исключить при замене ее другим сочетанием карбоновых кислот.

Ключевые слова: цементно-песчаный раствор, уксусная кислота, щавелевая кислота, лимонная кислота, модельная смесь карбоновых кислот.

Как известно, проблема биологической коррозии минеральных строительных материалов, изделий и конструкций на их основе является весьма актуальной и многогранной [1, 2]. Различные виды биодеструкторов: бактерии [3], плесневые грибы [2], а также мхи, лишайники, водоросли и растения заселяя поверхность минеральных строительных материалов, обуславливают их разрушение. На долю микроорганизмов приходится более 40 % всех биоповреждений в строительной отрасли [2]. Это обстоятельство вызывает необходимость проведения исследований по изучению механизмов и стадий биодеструкции [4, 5] и разработке методов увеличения прочностных характеристик минеральных строительных материалов [6].

Как отмечалось ранее [2, 7], экспериментальные исследования биоповреждения строительных материалов с использованием штаммов микроорганизмов в силу объективных причин: трудо- и материалозатратны, опасны для здоровья экспериментаторов и не позволяют изучать кинетику процессов биокоррозии. В этой связи для проведения исследований процессов биоповреждения строительных материалов нами предлагается и используется косвенный метод оценки биостойкости строительных материалов в растворах карбоновых кислот, моделирующих продукты метаболизма плесневых грибов [2, 8]. Для аппаратного обеспечения предложенного метода разработано несколько запатентованных вариантов кинетической лабораторной установки, позволяющей испытывать строительные материалы на биостойкость в широком интервале температур и pH среды [9, 10]. Используемые модельные среды представляют собой водные растворы одно-, двух- и трехосновных карбоновых кислот (уксусная, щавелевая, янтарная, глутаровая, яблочная, винная, лимонная и др.) различной концентрации [11]. Однако известно, что плесневые грибы в процессе своей жизнедеятельности продуцируют более широкий спектр карбоновых кислот различной основности [2]. Поэтому, при моделировании процессов биоповреждения минеральных

строительных материалов предпочтительнее использовать не индивидуальные кислоты, а смесь карбоновых кислот, качественный и количественный состав которых соответствует культуральной жидкости плесневых грибов и может быть идентифицирован методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [12].

Ранее в работе [7] при моделировании в течение 28 суток (согласно ГОСТ 9.048-89) при температуре 25 °С процессов биоповреждения цементно-песчаных растворов (ЦПР), применялась модельная среда состоящая из одноосновной уксусной, двухосновной щавелевой и трехосновной лимонной кислот. Состав модельной среды подбирался в строго определенном количественном соотношении (табл. 1) и имел значение pH = 3 (рекомендуемое в литературе для карбоновых кислот [2]).

Таблица 1

Состав модельной среды для испытания образцов ЦПР на биостойкость в течении 28 суток при температуре 25 °С [7]

Компоненты смеси	Концентрация кислот в смеси (об. %)
Уксусная кислота	33,0
Щавелевая кислота	50,0
Лимонная кислота	17,0

Однако в процессе экспозиции образцов ЦПР в модельной среде в лабораторной кинетической установке выяснился неожиданный эффект: сложность автоматического удерживания pH среды на заданном уровне. Значение pH модельной среды постоянно сдвигалось в щелочную область и для удержания pH на заданном уровне требовалось периодически подливать свежую модельную среду, что не только увеличило ее расход, но и снижало точность проведения эксперимента. Обнаруженный эффект, по-видимому, объясняется тем, что в процессе экспозиции образцов ЦПР в модельной среде происходило взаимодействие (комплексообразование) уксусной кислоты с вымываемыми в раствор солями Ca^{2+} с образованием хорошо растворимой в воде соли ацетата кальция $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (рис. 1).

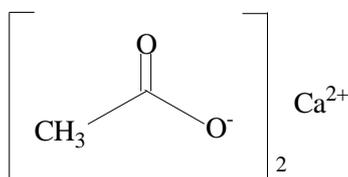


Рис. 1. Структура ацетата кальция

В связи с тем, что соль ацетата кальция образована основанием средней силы и слабой органической кислотой, то ее гидролиз протекает по аниону с образованием гидроксид-ионов (OH^-):

Первая стадия гидролиза

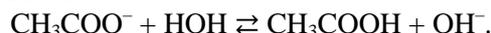
Молекулярное уравнение:



Полное ионное уравнение:

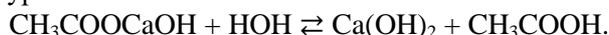


Краткое ионное уравнение:



Вторая стадия гидролиза

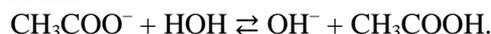
Молекулярное уравнение:



Полное ионное уравнение:



Краткое ионное уравнение:



Таким образом, образующиеся в ходе гидролиза ацетата кальция гидроксид-ионы, сильно подщелачивают модельную среду.

Следует отметить, что в отличие от уксусной кислоты, другие компоненты модельной среды - щавелевая и лимонная кислоты в процессе экспозиции образцов ЦПР в среде образуют нерастворимые в воде соли: оксалат кальция CaC_2O_4 (рис. 2) и цитрат кальция $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ (рис. 3), которые в процессе проведения эксперимента по оценке биостойкости ЦПР оседают на образцах или на дне испытательной емкости лабораторной кинетической установки.

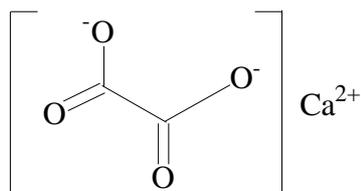


Рис. 2. Структура оксалата кальция

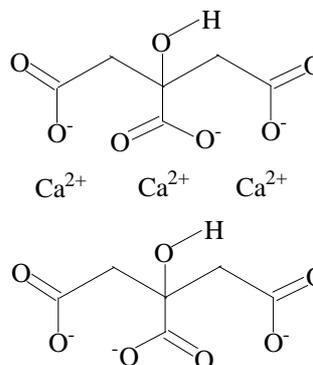


Рис. 3. Структура цитрата кальция

Структура оксалата кальция (рис. 2) и цитрата кальция (рис. 3) идентифицирована ИК-спектрально на основании анализа частот валентных колебаний свободных и связанных (участвующих в образовании хелатных комплексов с ионами Ca^{2+}) гидроксильных групп, полос валентных колебаний карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ и карбоксилат-анионов COO^- . Установлено отсутствие частот валентных колебаний свободных карбоксильных групп COOH , что, по видимому, свидетельствует об их участии в реакции комплексообразования с ионами Ca^{2+} .

С целью уменьшения отрицательного влияния установленного эффекта, был скорректирован количественный состав модельной среды (табл. 2) и сокращено время экспозиции образцов ЦПР.

Известно, что согласно правилу Вант-Гоффа повышение температуры модельной среды на каждые десять градусов в 2-4 раза ускоряет процесс биодеструкции минеральных строительных материалов, что позволяет сократить время проведения испытаний. Дальнейшее изучение процессов биодеструкции ЦПР проводилось в течение 8 суток при температуре модельной среды $40\text{ }^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 3$. В связи с повышением температуры среды с 25 до $40\text{ }^\circ\text{C}$ и сокращением времени экспозиции образцов ЦПР с 28 до 8 суток проведена экспериментальная корректировка процентного состава компонентов исходной модельной среды при удержании уровня $\text{pH} = 3$. При данном количественном соотношении карбоновых кислот сильно уменьшилось образование водорастворимой соли ацетата кальция и значение pH среды стабилизировалось на одном уровне. Это очевидно можно объяснить только преобладающим влиянием трехосновной гидроксикарбоновой лимонной кислоты, концентрация которой в смеси была увеличена в два раза за счет уменьшения концентрации двухосновной щавелевой кислоты. Предложенный вариант состава модельной среды приведен в табл. 2.

Таблица 2

Состав модельной среды для испытания образцов ЦПР на биостойкость в течении 8 суток при температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$

Компоненты смеси	Концентрация кислот в смеси (об. %)
Уксусная кислота	45,5
Щавелевая кислота	21,7
Лимонная кислота	32,8

В данной модельной среде проведено изучение биостойкости образцов ЦПР на основе портландцементов М500 ЦЕМ I 42,5 Н и М400 ЦЕМ II/А-П 32,5 Н в лабораторной кинетической установке, согласно описанному в работах [9, 11].

На рис. 4 представлены кинетические зависимости $R_{\text{изг}} = f(t)$ изменения прочностных характеристик образцов ЦПР после экспозиции в модельной среде при температуре 40 °С.

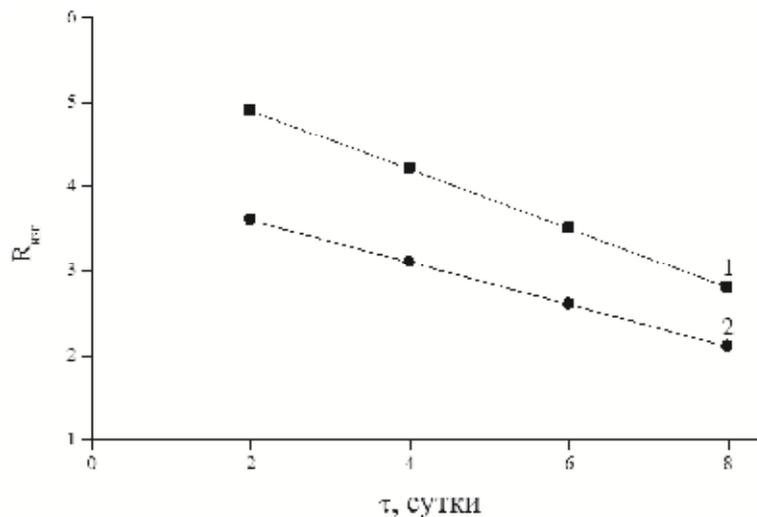


Рис. 4. Изменение прочности на изгиб образцов ЦПР во времени при экспозиции в модельной среде:

1 – портландцемент М500 ЦЕМ I 42,5 Н; 2 – портландцемент М400 ЦЕМ II/А-П 32,5 Н

На рис. 5 представлены кинетические зависимости $R_{\text{сж}} = f(t)$ изменения прочностных характеристик образцов ЦПР после экспозиции в модельной среде при температуре 40 °С.

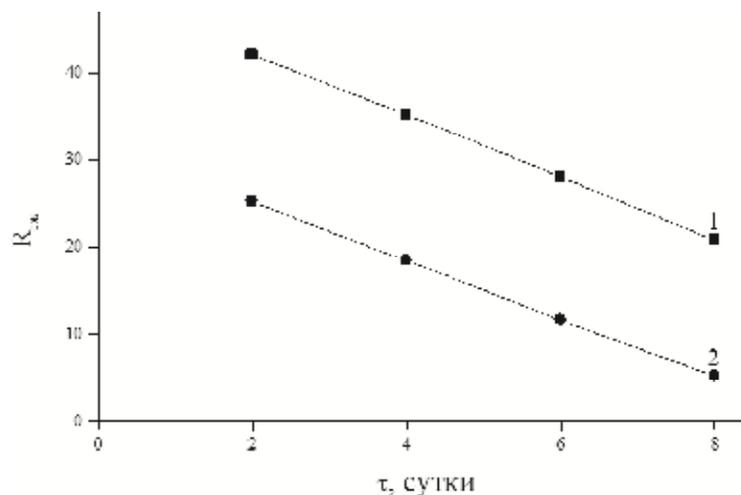


Рис. 5. Изменение прочности на сжатие образцов ЦПР во времени при экспозиции в модельной среде:

1 – портландцемент М500 ЦЕМ I 42,5 Н; 2 – портландцемент М400 ЦЕМ II/А-П 32,5 Н

При анализе полученных кинетических зависимостей наблюдается уменьшение прочностных характеристик ЦПР при экспозиции в модельной смеси, что свидетельствует о протекании процесса разрушения образцов. Следует отметить, что во всех случаях наблюдается линейный характер зависимостей $R_{\text{изг}} = f(t)$ и $R_{\text{сж}} = f(t)$. При этом коэффициент корреляции установленных зависимостей r составляет не менее 0,999, а значение стандартного отклонения S_d равно 0,01 и менее. Линейный (а не изначально

предполагаемый полиномиальный) характер установленных зависимостей, по-видимому, объясняется тем, что со вторых суток проведения кинетического эксперимента скорость процессов взаимодействия (комплексобразования) компонентов модельной среды с образцами ЦПР становится практически постоянной. При вымывании солей Ca^{2+} из образцов ЦПР происходит их взаимодействие с карбоновыми кислотами среды с образованием нерастворимых в воде солей оксалата и цитрата кальция. По мере выхода солей кальция в среду, мелкокристаллический кварцевый песок ссыпается с вертикально стоящих образцов ЦПР и оседает на дно испытательной емкости кинетической установки. Таким образом, для взаимодействия со средой открываются новые участки поверхности образцов ЦПР и процесс взаимодействия с модельной средой многократно продолжается. При этом общая площадь всех образцов ЦПР, участвующих в реакции взаимодействия с фиксированным объемом модельной среды в течение восьми суток практически не меняется, что, по-видимому, и обуславливает постоянную скорость процесса взаимодействия кальциевых солей ЦПР с компонентами модельной среды и линейный характер кинетических зависимостей падения прочностных характеристик.

Количественно процесс взаимодействия ЦПР со средой (табл. 3) представлен в данных потери прочности образцов ЦПР после экспозиции в модельной среде, которые подтверждают кинетические зависимости.

Таблица 3

**Изменение прочностных характеристик ЦПР после экспозиции в течение 8 суток
в модельной среде при 40 °С**

Марка портландцемента для изготовления ЦПР	Потеря прочности, %	
	$DR_{изг}$	$DR_{сж}$
M500 ЦЕМ I 42,5 Н	60,6	51,4
M400 ЦЕМ II/A-II 32,5 Н	68,2	83,9

Для сравнения с данными табл. 3, в табл. 4 представлены значения потери прочности образцов ЦПР после экспозиции в среде уксусной кислоты, а в табл. 5 - после экспозиции в среде лимонной кислоты.

Таблица 4

**Изменение прочностных характеристик ЦПР после экспозиции в течение 8 суток
в среде уксусной кислоты при 40 °С**

Марка портландцемента для изготовления ЦПР	Потеря прочности, %	
	$DR_{изг}$	$DR_{сж}$
M500 ЦЕМ I 42,5 Н	35,2	37,4
M400 ЦЕМ I 32,5 Н	37,9	49,8

Таблица 5

**Изменение прочностных характеристик ЦПР после экспозиции в течение 8 суток
в среде лимонной кислоты при 40 °С**

Марка портландцемента для изготовления ЦПР	Потеря прочности, %	
	$DR_{изг}$	$DR_{сж}$
M500 ЦЕМ I 42,5 Н	47,9	54,9
M400 ЦЕМ II/A-II 32,5 Н	74,2	62,5

На основе анализа данных табл. 3-5 можно сделать вывод о том, что биостойкость ЦПР, определяется не только маркой портландцемента и временем экспозиции в модельной среде, но и ее химическим составом. Следует также отметить, что значения потери прочности ЦПР как на изгиб, так и на сжатие после экспозиции в модельной среде смеси кислот и в среде индивидуальной лимонной кислоты достаточно близки между

собой. Например, потеря прочности на изгиб ЦПР на основе портландцемента М400 ЦЕМ II/A-II 32,5 Н в модельной среде составляет 68,2 %, а в среде лимонной кислоты - 74,2 %. Потеря прочности на сжатие ЦПР на основе портландцемента М500 ЦЕМ I 42,5 Н в модельной среде составляет 51,4 %, а в среде лимонной кислоты - 54,9 %. В тоже время, следует отметить, что значения потери прочности ЦПР как на изгиб, так и на сжатие после экспозиции в среде индивидуальной уксусной кислоты оказались значительно меньше, чем в модельной среде смеси кислот. На основании анализа кинетических данных можно сделать вывод, что основной вклад в процесс биоповреждения ЦПР при экспозиции в модельной среде трех кислот, по-видимому, вносит комплекс лимонной и щавелевой кислот проявляющих, таким образом, эффект синергизма (взаимоусиление).

Таким образом, на основании полученных результатов исследований следует отметить, что присутствие уксусной кислоты в модельной смеси карбоновых кислот необходимо минимизировать или полностью исключить при замене ее другим сочетанием карбоновых кислот. Применение щавелевой и лимонной кислот в новых перспективных вариантах модельных смесей для оценки биостойкости минеральных строительных материалов, по-видимому, является наиболее целесообразным.

Список библиографических ссылок

1. Allsopp D., Seal K. J., Gaylarde Ch. C. Introduction to biodeterioration. Cambridge University Press, Cambridge. 2004. 252 p.
2. Строганов В. Ф., Сагадеев Е. В. Введение в биоповреждение строительных материалов: монография. Казань : КГАСУ, 2014. 200 с.
3. Anichi S. E., Abu G. O. Biodeterioration of pipeline concrete coating material by iron oxidizing and sulphate reducing bacteria // Journal of petroleum and environmental biotechnology. 2012. V. 3. № 1. P. 1- 5.
4. Marquez J. F., Sanchez-Silva M., Husserl J. Review of reinforced concrete biodeterioration mechanisms: Abstracts of the VIII International conference on fracture mechanics of concrete and concrete structures / Toledo, Spain, 2013. P. 1- 9.
5. Silva M. R., Naik T. R. Biodeterioration of concrete structures in coastal zone: Abstracts of the 3rd international conference on sustainable construction materials and technology / Kyoto, Japan, 2013. P. 1- 8.
6. Ибрагимов Р. А., Изотов В. С. Влияние механохимической активации вяжущего на физико-механические свойства тяжелого бетона // Строительные материалы. 2015. № 5. С. 17- 19.
7. Строганов В. Ф., Сагадеев Е. В. Проблемы биоповреждения минеральных строительных материалов в модельных средах // Известия КГАСУ. 2014. № 3 (29). С. 140- 147.
8. Способ испытания строительных материалов на биостойкость : патент № 2471188 Рос. Федерация. № 2011142738/15 ; заявл. 21.10.2011 ; опубл. 27.12.2012. Бюл. № 36. 5 с.
9. Лабораторная установка для испытания образцов строительных материалов на биостойкость в модельных средах : патент № 151772 Рос. Федерация. № 2014106685/15; заявл. 21.02.2014 ; опубл. 20.04.2015, Бюл. № 11. 2 с.
10. Лабораторная установка для испытания образцов строительных материалов на биостойкость в модельных средах: патент № 170410 Рос. Федерация. № 2016123279; заявл. 10.06.2016; опубл. 24.04.2017. Бюл. № 12. 1 с.
11. Строганов В. Ф., Сагадеев Е. В., Вахитов Б. Р. Исследование устойчивости цементно-песчаных растворов при экспозиции в среде карбоновых кислот: лимонной и щавелевой // Известия КГАСУ. 2015. № 3 (33). С. 153- 158.
12. Yakovleva G. Yu., Zajnullina A. R., Stroganov V. F., Sagadeev E. V., Vahitov B. R., Bayazitova A. A., Okunev R. V., Ilinskaya O. N. Assessment of biodamage resistance of various concrete grades // International journal of pharmacy and technology. V. 8. №. 4. 2016. P. 24291- 24299.

Stroganov V.F. – doctor of chemical sciences, professor

E-mail: svf08@mail.ru

Sagadeev E.V. – doctor of chemical sciences, professor

E-mail: sagadeev@list.ru

Vahitov B.R. – post-graduate student

E-mail: vbrcorp@yandex.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Application of model mediums for the biostability assessment of mineral construction materials

Abstract

Problem statement. The purpose of the study is to select the composition of the model medium for assessing the biostability of mineral construction materials.

Results. The main results of the study are that experimentally justified and proposed the composition of the model medium (consisting of monobasic acetic, dibasic oxalic and tribasic citric acids) for modeling the processes of biodeterioration of mineral construction materials. The role of individual carboxylic acids in the modeling of biodeterioration processes of cement-sand mortars is estimated.

Conclusions. The significance of the results obtained for the construction industry is that as a result of the studies carried out, the composition of the model environment for the assessment of the biostability of mineral construction materials was selected. Found that the presence of acetic acid in carboxylic acids model mixture should be minimized or completely eliminated by replacing it with another combination of carboxylic acids.

Keywords: cement-sand mortar, acetic acid, oxalic acid, citric acid, model medium of carboxylic acids.

References

1. Allsopp D., Seal K. J., Gaylarde Ch. C. Introduction to biodeterioration. Cambridge University Press, Cambridge. 2004. 252 p.
2. Stroganov V. F., Sagadeev E. V. Introduction to the biodeterioration of construction materials: monograph. Kazan : KGASU, 2014. 200 p.
3. Anichi S. E., Abu G. O. Biodeterioration of pipeline concrete coating material by iron oxidizing and sulphate reducing bacteria // Journal of petroleum and environmental biotechnology. 2012. V. 3. № 1. P. 1- 5.
4. Marquez J. F., Sanchez-Silva M., Husserl J. Review of reinforced concrete biodeterioration mechanisms: Abstracts of the VIII International conference on fracture mechanics of concrete and concrete structures / Toledo, Spain, 2013. P. 1- 9.
5. Silva M. R., Naik T. R. Biodeterioration of concrete structures in coastal zone: Abstracts of the 3rd international conference on sustainable construction materials and technology / Kyoto, Japan, 2013. P. 1- 8.
6. Ibragimov R. A., Izotov V. S. Influence of mechanochemical activation of binder on physico-mechanical properties of heavy concrete // Stroitel'nyye materialy. 2015. № 5. P. 17- 19.
7. Stroganov V.F., Sagadeev E.V. The problems of biodeterioration of mineral construction materials in model test // Izvestiya KGASU, 2014, № 3 (29). P. 140- 147.
8. The test method of construction materials on biostability : patent 2471188 of the Rus. Federation. № 2011142738 ; decl. 21.10.2011 ; publ. 27.12.12. Bull. in № 36. 5 p.
9. The laboratory setup for testing samples of construction materials on the biostability in modeling mediums : patent № 151772 of the Rus. Federation. № 2014106685/15 ; decl. 21.02.2014 ; publ. 20.04.2015. Bull. in № 11. 2 p.
10. The laboratory setup for testing samples of construction materials on the biostability in modeling mediums : patent № 170410 of the Rus. Federation. № 2016123279 ; decl. 10.06.2016 ; publ. 24.04.2017. Bull. in № 12. 1 p.
11. Stroganov V. F., Sagadeev E. V., Vahitov B. R. The investigation of the stability of cement-sand mortar during the exposure in the carboxylic acids medium: citric and oxalic acids // Izvestiya KGASU, 2015, № 3 (33). P. 153- 158.
12. Yakovleva G. Yu., Zajnullina A. R., Stroganov V. F., Sagadeev E. V., Vahitov B. R., Bayazitova A. A., Okunev R. V., Ilinskaya O. N. Assessment of biodamage resistance of various concrete grades // International journal of pharmacy and technology. V. 8. № 4. 2016. P. 24291- 24299.