

**Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Ивановский государственный политехнический университет»**

*На правах рукописи*



**Логинова Светлана Андреевна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ  
БИОКОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ**

Специальность 05.02.13 - «Машины, агрегаты и процессы (строительство)»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:



Доктор технических наук,  
профессор, советник РААСН  
Румянцева Варвара Евгеньевна

Иваново - 2020

**СОДЕРЖАНИЕ**

<b>Введение.....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. Анализ состояния вопроса биологического разрушения бетона.....</b>	<b>12</b>
1.1 Современное представление о биокоррозии бетона.....	15
1.2 Биологическая коррозия в рамках классификации видов коррозии В.М. Москвина.....	17
1.2.1 Коррозия первого вида.....	17
1.2.2 Коррозия второго вида.....	19
1.2.3 Коррозия третьего вида.....	23
1.2.4 Биологическая коррозия.....	25
1.3 Характеристика групп коррозионно-активных микроорганизмов	27
1.3.1 Характеристики основных бактерий-деструкторов.....	28
1.3.2 Характеристики основных микромицетов-деструкторов.....	30
1.3.3 Методы идентификации микроорганизмов на биоповрежденных участках строительных изделий и конструкций.....	35
1.4 Биокоррозия бетона.....	36
1.4.1 Коррозия бетона под воздействием продуктов метаболизма бактерий.....	37
1.4.2 Коррозия бетона под воздействием продуктов жизнедеятельности грибов.....	38
1.5 Роль и влияние абиотических факторов внешней среды на процесс биодеструкции бетона.....	40
1.6 Влияние гидродинамических процессов на биокоррозию бетона	41
1.7 Основные средства и методы защиты бетона от биоповреждений	44
1.8 Математические модели процессов жидкостной коррозии бетона с учетом воздействия биодеструкторов.....	46

1.8.1 Основные положения математической теории коррозии бетона.....	47
1.8.2 Эмпирические модели процессов коррозии бетона.....	48
1.8.3 Математические модели на основе феноменологических уравнений переноса .....	49
1.9 Постановка задач исследования.....	53
<b>Глава 2. Материалы, приборы и методики экспериментальных исследований.....</b>	<b>55</b>
2.1 Объекты исследований.....	55
2.1.1 Портландцемент.....	55
2.1.2 Вода.....	56
2.1.3 Штаммы микроорганизмов, применяемых при исследовании	56
2.1.3.1 Культивирование микроорганизмов. Обработка поверхности бетонных образцов.....	58
2.1.3.2 Определение количества микроорганизмов.....	61
2.1.3.3 Идентификация микроорганизмов.....	61
2.2 Основные методы исследований.....	62
2.2.1 Количественный анализ по методу комплексонометрии.....	63
2.2.2 Потенциометрический метод определения водородного показателя.....	64
2.2.3 Дифференциально-термический анализ.....	65
2.2.4 Рентгенофлуоресцентный метод анализа образцов цементного камня.....	66
2.2.5 Определение плотности, водопоглощения и пористости.....	67
2.2.6 Исследование физико-механических свойств цементного камня.....	69
<b>Глава 3. Разработка математической модели процесса массопереноса при жидкостной коррозии бетона с учетом воздействия микроорганизмов – деструкторов.....</b>	<b>70</b>
3.1 Постановка и решение задачи массопереноса через двухслойную	

неограниченную пластину.....	70
3.2 Результаты численных экспериментов. Проверка адекватности математической модели .....	90
<b>Глава 4. Экспериментальное изучение процесса биокоррозии бетона</b>	<b>93</b>
4.1 Постановка задачи экспериментального исследования.....	93
4.2 Описание экспериментальной установки.....	94
4.3 Синтез методик проведения эксперимента, анализ и обработка данных.....	95
4.4 Результаты экспериментального исследования.....	118
<b>Глава 5. Определение коэффициентов массопереноса. Проверка адекватности математической модели.....</b>	<b>119</b>
5.1 Определение коэффициентов массопереноса.....	119
5.2 Проверка условий универсальности математической модели биологической коррозии бетона.....	122
<b>Заключение.....</b>	<b>130</b>
<b>Библиографический список.....</b>	<b>132</b>
<b>Приложения.....</b>	<b>147</b>
Приложение 1.....	148
Приложение 2.....	149
Приложение 3.....	150
Приложение 4.....	151
Приложение 5.....	152
Приложение 6.....	153

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность избранной темы.** С момента начала широкого применения бетонных и железобетонных конструкций в промышленном и гражданском строительстве остается актуальной проблема обеспечения их долговечности в условиях воздействия агрессивных сред.

Бетон остается наиболее широко используемым строительным материалом современного строительства. Эта позиция сохраняется благодаря уникальной линии физико-механических свойств по сравнению с другими классическими строительными материалами. Несмотря на теоретический срок службы бетона, достигающего миллиона лет, коррозия, спровоцированная действием агрессивных сред и микроорганизмов, является одним из наиболее важных факторов, способствующих преждевременной деградации бетона [1-6].

Микробные процессы затрагивают структурную целостность многих наземных и морских конструкций, мостов, зданий и сооружений, в результате чего бетон подвергается биодеградации.

Микробиологическая коррозия бетона является серьезной глобальной проблемой, ущерб от которой оценивается в размере миллиардов долларов в год [1]. В настоящее время микробные сообщества, ответственные за ухудшение структуры бетона, остаются недостаточно изученными. Для разработки новых подходов к снижению вероятности возникновения биокоррозионных процессов необходимо углубленное изучение микробного разнообразия и структуры сообществ корродированного бетона. Комплексное изучение причинно-следственных факторов и механизмов процессов биоповреждений имеет важное значение для эффективной профилактики и контроля процесса износа бетонных конструкций.

Кроме того, исследование микробиологического воздействия на цементные материалы имеет санитарно-гигиеническое значение. Нередко микроорганизмы могут представлять опасность для здоровья человека. Например, микроорганизмы *Aeromonas*, *Pleisiomonas*, *Mycobacterium*, *Flavobacterium*, *Serratia* и др. являются возбудителями различных инфекционных заболеваний у человека [2].

Разрушение цементных бетонов при биокоррозии, как и при других видах коррозионной деструкции, определяются процессами массопереноса и химическими реакциями. Успешное прогнозирование долговечности строительных конструкций, эксплуатирующихся в водной среде, возможно путем математического моделирования, учитывающего как свойства цементного бетона, параметров жидкости, так и характер воздействия микрофлоры.

Привлечение математического аппарата к исследованию микробиологической коррозии дает возможность уяснить суть обменных процессов между цементным камнем и бактериальной клеткой, прогнозировать этот обмен и наметить возможные пути уменьшения коррозионного разрушения.

**Степень разработанности темы.** Диссертационная работа выполнена в рамках научно-исследовательского направления под общим руководством академика РААСН С.В. Федосова, связанного с теоретическими и экспериментальными исследованиями процессов массопереноса при коррозии бетона и железобетона. К настоящему времени данной научной школой представлен ряд математических моделей процессов коррозии в разных средах. Тем не менее моделирование процессов массопереноса при биокоррозии цементных бетонов в жидкой среде не проводилось. Остается не охарактеризованной значимость коррозионно-агрессивных групп микроорганизмов как фактора жидкостной коррозии бетонных и железобетонных конструкций. Все вышесказанное определило актуальность цели настоящей работы, которая выполнялась в рамках НИОКР НИИСФ РААСН по теме: «Управление процессами коррозионной деструкции строительных материалов в условиях комплексного воздействия окружающей среды для повышения безопасности жизнедеятельности».

**Цель диссертационного исследования.** Установление и обобщение закономерностей массопереноса при биокоррозии цементных бетонов в жидкой среде. Определение основных параметров (коэффициентов массопроводности, массоотдачи), изучение кинетики и динамики исследуемого процесса. Построение расчетной математической модели жидкостной коррозии цементных бетонов с

учетом биогенного фактора. Разработка на основе полученных данных научно обоснованных рекомендаций по повышению коррозионной стойкости мостовых опор и гидротехнических сооружений.

**Задачи диссертационного исследования:**

1. Установить подходы к механизмам воздействия биогенного фактора на общий коррозионный процесс цементных бетонов.
2. Разработать физико-математическую модель процесса диффузии целевого компонента «свободного» гидроксида кальция в твердой фазе цементного бетона и в биопленке, образованной микроорганизмами в жидкой среде, которая позволяет получить решения краевой задачи массопереноса в системе «цементный бетон - биопленка - жидкость», что в совокупности дает возможность осуществлять мониторинг процесса массопереноса в области контроля биоразрушений цементных бетонов.
3. Провести численный эксперимент с целью изучения влияния коэффициентов массопроводности и массоотдачи на кинетику и динамику процесса.
4. Провести натурный эксперимент для проверки адекватности и универсальности предлагаемой математической модели и разрабатываемого инженерного метода расчета.
5. Разработка практических рекомендаций для более рациональной эксплуатации подводных бетонных конструкций в биологически агрессивных средах.

**Научная новизна:**

- разработана физико-математическая модель процесса массопереноса «свободного» гидроксида кальция в системе «цементный бетон - биопленка - жидкость» при жидкостной коррозии с учетом воздействия биогенного фактора;
- получены аналитические решения задачи массопереноса в процессах биокоррозии бетона для системы «цементный бетон - биопленка - жидкость», что дает возможность расчета концентрации «свободного» гидроксида кальция в твердой фазе и концентрации растворенного гидроксида кальция в жидкой фазе;

- определены основные параметры массопереноса (коэффициенты массопроводности и массоотдачи) при бактериальной и грибковой коррозии бетона;

- в лабораторных условиях проведены исследования по изучению закономерностей формирования сообществ бактерий и микромицетов на цементном бетоне в жидкой среде.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Расширены представления о механизмах и степени воздействия различных групп микроорганизмов на общий процесс коррозионного разрушения цементных бетонов в жидкой среде.

Предложенная физико-математическая модель массопереноса «свободного» гидроксида кальция в системе «цементный бетон - биопленка - жидкость» для биологически активных сред позволяет рассчитывать динамику полей концентраций «свободного» гидроксида кальция по толщине бетонной конструкции, а также кинетику массопереноса в твердой и жидкой фазах, с целью прогнозирования продолжительности коррозионного процесса.

Проведена верификация математической модели на основе данных эксперимента. Высокое сходство результатов теоретического расчета с экспериментальными данными свидетельствует об адекватности предложенной математической модели и позволяет рекомендовать ее для прогнозирования последствий воздействия биоагрессивных эксплуатационных сред на бетонные и железобетонные конструкции.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В работе проанализирован отечественный и мировой опыт научно-исследовательских работ в области биологической коррозии строительных материалов, обобщена практика применения современных методов антикоррозионной защиты. На основании этого поставлена цель, сформулированы задачи, предложены пути их решения, разработана физико-математическая модель массопереноса при биокоррозии и проведена проверка достоверности полученных результатов.



Для реализации цели и поставленных задач диссертации использовались методы микробиологического исследования, электро- и комплексонометрии, рентгенофлуоресцентного и дифференциально-термического анализов, а также методы математической статистики для обработки результатов эксперимента.

**Положения, выносимые на защиту:**

- физико-математическая модель массопереноса «свободного» гидроксида кальция в системе «цементный бетон - биопленка - жидкость» при коррозии с учетом воздействия коррозионно-агрессивных групп микроорганизмов на уровне феноменологических уравнений;
- аналитические решения задачи массопереноса в процессах коррозии в биологически активных средах;
- результаты верификации основных положений физико-математической модели процесса биокоррозии бетонов, подтверждающие адекватность предложенной модели.

**Степень достоверности полученных результатов.** Достоверность научных результатов диссертационной работы обусловлена соответствием используемых методов поставленным задачам, согласованностью полученных теоретически рассчитанных и экспериментальных данных в пределах допустимой погрешности, согласованностью с результатами ранее проведенных исследований другими авторами.

**Апробация результатов.** Основные положения диссертации опубликованы в научных журналах, рецензируемых ВАК Министерства образования и науки РФ: «Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского» № 1(55), 2015; «Строительные материалы» №12, 2017; «Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение» №2, 2018 и №3, 2019; «International Journal for Computational Civil and Structural Engineering», 2018; Magazine of Civil Engineering, №7, 2020.

Доложены на XXI Международной научно-технической конференции «Информационная среда вуза» г. Иваново, 2015; XII Международной научно-практической конференции «Современные инструментальные системы,

информационные технологии и инновации», г. Курск, 2015; Международной научно-практической конференции «Современные тенденции в науке и образовании», г. Москва, 2015; Международной научно-практической конференции «Новые задачи технических наук и пути их решения», г. Уфа, 2015; веб-конференции «Первые Международные Лыковские научные чтения, посвящённые 105-летию академика А.В. Лыкова - МЛНЧ - 2015», г. Москва, 2015; Международной научно-технической конференции «Повышение эффективности процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности» (МНТК Плановский-2016), г. Москва, 2016; межвузовской научно-технической конференции с Международным участием «Молодые ученые развитию промышленно-текстильного кластера» (Поиск-2017), г. Иваново; XXII Международном научно-практическом Форуме «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» (SMARTEX), г. Иваново, 2017; VII Международной молодежной научной конференции «Молодежь и XXI век», г. Курск, 2017; I-ом научно-практическом форуме «SMARTBUILD», г. Иваново, 2018; 72-ой Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, г. Ярославль, 2019; VI Всероссийской (с междунар. уч.) научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительства, ЖКХ и техносферной безопасности», г. Волгоград, 2019; II Международной научно-технической конференции «Инженерные системы и энергоэффективность в строительстве, природообустройстве», Республика Крым, 2019.

#### **Внедрение результатов исследований.**

Полученные представления о коррозионной деструкции бетонов при биокоррозии с учетом особенностей процессов массопереноса позволяют своевременно спрогнозировать последствия воздействия жидких сред с учетом действия биогенного фактора, что подтверждается эффективностью их применения на производственных объектах (акт о внедрении от 17.06.2019 г., ООО «Геопроект», г. Иваново). Разработанные практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных

конструкций применялись при проведении промышленной экспертизы строительных конструкций зданий и сооружений (акт о внедрении ООО «Базовый инжиниринг», г. Иваново). Экономический эффект составил 8,9% от стоимости сметных работ.

Теоретические и практические результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс кафедры «Нанотехнологий, физики и химии» ФГБОУ ВО «ИВГПУ» при изучении бакалаврами направления подготовки 08.03.01 «Строительство» дисциплины «Коррозия металлов и способы защиты», магистрами направления подготовки 15.04.02 «Технологические машины и оборудование» дисциплин «Мониторинг коррозии и защита от коррозии» и «Методы защиты от коррозии оборудования и сооружений» (акт о внедрении от 06.09.2019 г.).

**Личный вклад автора.** Автором, по согласованию с научным руководителем, сформулированы цель и задачи исследования, проанализированы возможные пути их решения, выбраны объекты, методология исследования, обработаны, интерпретированы и обобщены экспериментальные результаты. Лично автором осуществлен комплекс практических исследований, постановка и решение краевой задачи массопереноса «свободного» гидроксида кальция в системе «цементный бетон - биопленка - жидкость» при коррозии с учетом воздействия коррозионно-агрессивных групп микроорганизмов. В совместных работах, выполненных в соавторстве с академиком РААСН, доктором технических наук, профессором С.В. Федосовым, доктором технических наук, профессором В.Е. Румянцевой, кандидатом биологических наук, доцентом Т.В. Чесноковой автор лично участвовал в проведении теоретических и экспериментальных исследований и обсуждении результатов.

**Публикации.** По материалам выполненных исследований опубликовано 19 работ, из них 4 работы в изданиях, включенных в перечень ВАК Минобрнауки РФ, 1 работа в издании, включенном в международную базу цитирования Scopus, и 1 работа в издании, включенном в международную базу цитирования Web of Science.

## **ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА БИОЛОГИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ БЕТОНА**

Бетон является одним из самых универсальных и широко используемых строительных материалов по всему миру.

Коррозия бетона представляет собой необратимый процесс деградации первичных полезных свойств и характеристик материала.

Процесс коррозии бетона зависит от физических, химических и биологических воздействий окружающей среды, а также физико-химических свойств самого бетона.

В общем случае под биокоррозией понимается нарушение функциональных свойств материалов и конструкций объектами живой природы [7, 8].

В последнее время микробное разрушение бетонных и железобетонных конструкций всё больше привлекает внимание ученых как серьезная проблема, связанная со структурной целостностью и сроком службы мостовых конструкций и различных гидросооружений [7].

Кроме того были зафиксированы многочисленные повреждения микроорганизмами бетонных и каменных зданий, доисторических и ренессансных картин, памятников архитектуры [145]. В некоторых случаях именно грибковые виды были идентифицированы как причина биоразрушения конкретной инфраструктуры [9, 10].

Исследования в области микробного воздействия на бетон [10, 146, 147] показали, что к микроорганизмам, наиболее часто участвующим в биодegradации бетона, относятся бактерии, цианобактерии, грибы, водоросли и лишайники. Их рост и развитие зависит от состава, пористости, водопроницаемости материала, подверженного коррозионному разрушению, а также от условий окружающей среды.

Первое исследование, посвященное микробиологическому биоразрушению бетона, было проведено в 1900 году учеными из Лос-Анджелеса [148, 149]. Тогда при обследовании бетонного водопроводного канала в поверхностном слое поврежденного бетона были обнаружены нитрифицирующие бактерии.

В СССР первые исследования микробной коррозии бетона были проведены в 1931 году академиком Б.Л. Исаченко [8].

Позже, в 1945 году К.Д. Паркер идентифицировал бактерию рода *Thiobacillus* как причину конкретного биоразрушения в канализационных системах [150, 151]. Микробы рода *Thiobacillus* действовали путем окисления элементарной серы, тиосульфата и гидросульфата с образованием сульфидов, серной кислоты и тетратионатов [11, 12, 147]. Также было установлено, что эти микроорганизмы могут использовать сероводород из атмосферы для получения серной кислоты, которая, в свою очередь, солюбилизирует карбонат кальция в бетоне [13, 147].

В 50-е годы XX века были описаны два типа сероокисляющих бактерий (SOB) рода *Thiobacillus*: нейтрофильные сероокисляющие бактерии (NSOB) и ацидофильные сероокисляющие бактерии (ASOB) [10, 14]. Нейтрофильные сероокисляющие бактерии колонизируют на поверхности бетона, когда среда определяется как слабощелочная ( $\text{pH}=7-9$ ), и могут оказывать большое влияние на создание среды, которая подходит для ацидофильных сероокисляющих бактерий, путем дальнейшего снижения  $\text{pH}$  среды. Затем ASOB начинают колонизировать и дополнительно уменьшать  $\text{pH}$ , путем окисления тиосульфата, элементарной серы и полиотионатов, присутствующих в окружающей среде, до серной кислоты, что приводит к ухудшению прочностных характеристик бетона [15, 16]. Эти исследования послужили толчком для дальнейших работ в области биокоррозии.

Позднее, было установлено, что нитрифицирующие бактерии родов *Nitrosomanas* и *Nitrobacteria*, также способны разрушать бетон, посредством образования кислот [151-154]. Эти организмы были обнаружены на внутренних стенах железобетонных градирен и зданий [17, 18, 155]. Было диагностировано, что они способствуют окислению аммиака до азотной кислоты. Постепенное разрушение структуры бетона происходит в результате производства азотной кислоты, которая растворяет нитрат кальция [10, 12]. Этот вид бактерий способен продуцировать до 220 миллимолей азотной кислоты за 1 год, что ведет к ускоренной деградации бетона [16].

Значительный вклад в изучение процессов микробиологической коррозии строительных сталей и бетонов внесли работы советских исследователей Е.И. Андреев, И.А. Козловой, А.М. Рожанской [13, 18].

Изучению влияния эксплуатационной среды на биостойкость строительных композитов посвящены работы В.Т. Ерофеева, А.А. Горбушина, Б.В. Громова, В.И. Соломатова [3, 6, 14, 17].

Установлено, что в большинстве случаев биокоррозия протекает повсеместно с другими видами деструкции. Биоповреждения могут быть вызваны биомеханическим путем, например, прирастанием водорослей или мха ризоидами прямо к поверхности бетонной конструкции, либо биохимическим, в результате образования бактериями агрессивных газов и кислот.

Биодеструкция бетонных конструкций способствует увеличению пористости бетона и ускорению диффузионных процессов в нем, тем самым стимулируя коррозионные процессы.

В результате обширных исследований [16, 18, 19] влияния бактерий на бетон было установлено, что наиболее активными коррозионными агентами к цементному камню являются аэробные тионовые и нитрифицирующие бактерии, значительно снижающие прочность бетона. В свежеизготовленном бетоне, который имеет высокощелочную среду ( $\text{pH} > 12$ ), эти бактерии не развиваются. Но в результате карбонизации значение  $\text{pH}$  опускается до 9 и ниже, что является оптимальной средой для развития вышеуказанных бактерий и их разновидностей. В результате жизнедеятельности данных бактерий  $\text{pH}$  на поверхности бетона снижается еще больше - до 5 и меньше, создавая благоприятные условия для развития иных видов бактерий [16, 17]. Кроме того, исследователями была зафиксирована [17] положительная корреляция между видовым разнообразием бактерий-деструкторов на поверхности бетона и величиной  $\text{pH}$ . Поэтому тионовые и нитрифицирующие бактерии относят к ключевым организмам - маркерам - для запуска микробиологической коррозии [18].

Не менее опасными для бетона признаны анаэробные азотфиксирующие бактерии, образующие масляную кислоту  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  [18], способствующую

уменьшению сил сцепления составных частей цементного камня вследствие образования олеата кальция  $\text{Ca}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$  и разложения извести и иных гидратных новообразований. Также идентифицирована коррозионная опасность уробактерии. Они воздействуют на мочевины (содержащуюся в сточных водах), гидролизуют ее, выделяя при этом аммиак  $\text{NH}_3$  и угольную кислоту  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Далее аммиак взаимодействует в присутствии извести цемента с сульфатами воды, образуя легко растворимую соль  $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [19].

Кислоты, продуцируемые микробами, реагируют с гидроксидом кальция на поверхности бетона и снижают pH [15, 18]. В результате оксид кальция, который является основным составляющим бетона, начинает выщелачиваться из бетона. Скорость выщелачивания ионов кальция прямо пропорциональна биоразрушению бетона, поскольку она указывает на изменения в бетоне химического характера, что в конечном итоге приводит к эрозии поверхности [16]. Следовательно, скорость выщелачивания кальция служит средством оценки конкретного биоразрушения.

Реакция серной кислоты, метаболита сероокисляющих бактерий [10], с гидроксидом кальция и карбонатом кальция в бетоне приводит к образованию гипса и этtringита. Эти продукты увеличивают внутреннее давление бетона, тем самым провоцируя образование новых трещин.

Исследованиями [12, 14, 16] подтверждается, что в коррозионном процессе разрушения цементного камня принимают участие не только бактерии, но и грибы. При этом грибы разрушают пористый материал как в результате прорастания гиф в тело бетона, так и за счет выделения продуктов метаболизма.

## 1.1 СОВРЕМЕННОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О БИОКОРРОЗИИ БЕТОНА

Микробиологической коррозии подвержены практически все строительные материалы. По оценкам [20] не менее 20% всех коррозионных повреждений вызваны деятельностью микроорганизмов.

Микроорганизмы способны прямо или косвенно разрушать материал. Прямое воздействие в основном осуществляется путем заселения

поверхности бетона микроорганизмами и, таким образом, активации процесса аэрации. Этот процесс характеризуется постепенным ростом биопленки на бетонной поверхности. Биопленка формируется сообществами различных видов бактерий и некоторых высших организмов, образуя тонкие покрытия. При косвенном воздействии биологическая коррозия инициируется метаболическими продуктами микроорганизмов, такими как сероводород, серная и азотная кислоты. Биогенные кислоты способствуют высвобождению кальция, тем самым постепенно разрушая структуру бетона.

Опасность микробиологической коррозии заключается в том, что микроорганизмы интенсивно размножаются, легко адаптируясь к меняющимся физико-химическим условиям среды.

Установлено, что большая часть микробной активности протекает на поверхности бетона. Исследователями отмечается логарифмическое уменьшение микробных популяций с глубиной бетона из-за ограниченного поступления сероводорода и кислорода.

Для оптимального роста и развития микроорганизмов требуются определенный диапазон pH и температуры, аэробная или анаэробная среда.

Установлено, что степень агрессивного биологического воздействия среды на бетон будет максимальной при значении  $\text{pH} = 7,2-7,6$  [16, 17].

Существенным фактом является способность определенных культур изменять pH. Оптимальный pH для развития микроорганизмов близок к нейтральному ( $\text{pH}=7$ ), несмотря на то, что некоторые бактерии способны быстро адаптироваться к pH, близкому к 1. Так в случае с бактерией рода *Thiobacillus* [17, 18], которая при секреции  $\text{H}_2\text{SO}_4$  значительно изменяет pH среды, делая ее очень коррозионной.

Обычных антикоррозионных мер недостаточно, поскольку они, обеспечивая эффективную защиту от кислот и иных коррозионных химических соединений, могут быть разлагаемы микроорганизмами.



## 1.2 БИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ В РАМКАХ КЛАССИФИКАЦИИ ВИДОВ КОРРОЗИИ В.М. МОСКВИНА

В середине XX века в СССР была сформирована научная школа профессора В. М. Москвина, занимавшаяся проблемами в области коррозионной стойкости и долговечности бетона и железобетона [21, 22]. В 1952 году профессор В.М. Москвин предложил видовую классификацию коррозионного разрушения цементного камня [21].

Дальнейшие теоретические и прикладные успехи в этом направлении связаны с именами ученых Ю.М. Баженова, Н.А. Мощанского, Ф.М. Иванова, В.И. Бабушкина, С.Н. Алексеева, А.Ф. Полака, Б.В. Гусева, А.В. Волженского, В.Б. Ратинова, Г.С. Рояка, В.Ф. Степановой, В.Т. Ерофеева, Н.К. Розенталя, П.Г. Комохова, А.Е. Шейкина, А.В. Ферронской, С.В. Федосова и других [23-44, 97-118]. Ими были сформулированы общие теоретические представления о механизме коррозионных процессов в бетоне.

Исследованием процесса массопереноса в коррозионных процессах занимались В.М. Москвин, Н.А. Мощанский, Ф.М. Иванов, А.Ф. Полак, В.Б. Ратинов, С.В. Федосов и другие ученые [21-44, 97-118].

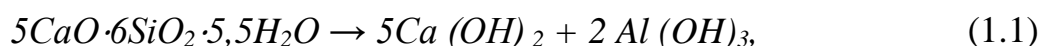
Накопленный в ходе исследований фактический материал служит основой для разработки физико-химических и математических моделей коррозионных процессов с целью совершенствования инженерных методик расчета и разработки рекомендаций по повышению долговечности строительных конструкций [23, 39, 44, 108-112].

### 1.2.1 КОРРОЗИЯ ПЕРВОГО ВИДА

Согласно классификации В. М. Москвина к первому (I) виду химической коррозии бетона и железобетона относят коррозию «выщелачивания» [21]. Процесс выщелачивания возникает в цементном камне бетона при воздействии на него слабоминерализованных вод, что приводит к физико-химическому растворению продуктов гидратации цемента.

Влиянию такого вида коррозии чаще всего подвергаются наливные и емкостные сооружения, трубы, плотины, мостовые конструкции, причальные стенки морских и речных портов, сваи фундамента и т.д. [24, 26].

В процессе фильтрации жидкости через бетон вымывается определенное количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и начинается ступенчатое растворение всех гидратных соединений цементного камня по схеме:



Основные компоненты цементного камня стабильны только в контакте с поровой жидкостью, в которой содержится растворенный в определенной концентрации гидроксид кальция. При обтекании поверхности конструкции водой или фильтрации воды через толщу конструкции под давлением происходит постепенное вымывание извести, то есть протекает процесс «выщелачивания». В первую очередь разрушаются многие основные соединения, выделяя в раствор дополнительное количество гидроксида кальция. В связи с этим снижается концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в жидкой фазе и растворению начинают подвергаться уже менее основные гидратные соединения цементного камня. Выщелачивание гидроксида кальция из бетона приводит к потере прочности бетона. При потере бетоном 33%  $\text{CaO}$  наступает его разрушение [19].

При значении  $\text{pH} < 10,17$  растворяются основные продукты гидратации цемента. Наиболее устойчив к распаду однокальциевый гидросиликат, однако он вполне устойчив только в растворах  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при концентрации не ниже 0,05 г  $\text{CaO}$  в 1 л ( $\text{pH}=11$ ). Дальнейшее снижение концентрации ведет к полному разложению ксонотлита на  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Другие минералы устойчивы в водной среде при значительно более высокой концентрации гидроксида кальция [27, 28].

Далее при уменьшении концентрации гидроксида кальция менее 0,56 г/л (в расчете на  $\text{CaO}$ ) происходит разложение  $\text{C}_3\text{AH}_{12}$  и  $\text{C}_3\text{AH}_6$  и переход их в  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , который, в свою очередь гидролизуеться при концентрациях гидроксида кальция ниже 0,36 г/л (в расчете на  $\text{CaO}$ ) [29].

Устойчивость гидроферритов зависит от концентрации гидроксида кальция. Четырехкальциевый гидроферрит  $4\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  может быть стабилен только при концентрации гидроксида кальция не менее 1,06 г/л (в расчете на CaO). При концентрации гидроксида кальция не ниже 0,64 г/л (в расчете на CaO) устойчивы лишь менее основные гидроферриты с общей формулой  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ . При концентрации гидроксида кальция ниже 0,64 г/л (в расчете на CaO) гидролиз идет до полного распада гидроферритов с выделением гидроксида железа [22].

На скорость коррозии первого (I) вида существенное влияние оказывает химический состав воды. Особенно важен уровень содержания в ней бикарбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) и угольной кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Так, если в контакте с бетоном находятся воды с повышенным содержанием бикарбонатов и карбонатов кальция, то накопление карбонатов кальция в капиллярах приводит к повышению плотности бетона и уменьшению скорости фильтрации. В свою очередь, присутствие в растворе ионов, таких как анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  повышает растворимость гидроксида кальция [30-34].

Стойкость бетона против коррозии I вида зависит также от химического состава применяемых цементов. Преобладание в портландцементе высокоосновных соединений (алита  $\text{C}_3\text{S}$ , белита  $\text{C}_2\text{S}$ ) снижает стойкость бетона, если в раствор переходит большое количество CaO.

### 1.2.2 КОРРОЗИЯ ВТОРОГО ВИДА

Второй (II) вид коррозии включает процессы воздействия на бетон кислот и магниезальных солей. Легкорастворимые продукты обменных реакций выносятся водой в виде аморфной массы, либо остаются на месте реакции [34].

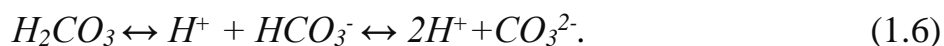
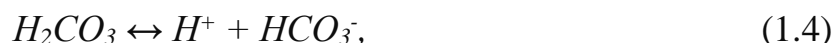
Например, под влиянием соляной кислоты на бетон, образуются легкорастворимые соединения, которые быстро разрушаются:



Согласно [35] ни один из обычных видов цемента не выдерживает воздействия кислых сред при  $\text{pH}<4$ . В средах с  $\text{pH}<6,5$ , все виды цемента в разной степени термодинамически не устойчивы [34, 36].

Наиболее часто встречается коррозия бетона под действием углекислых вод.

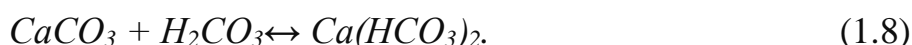
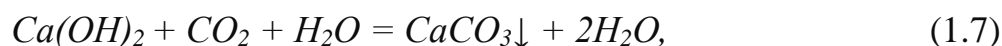
Угольная кислота диссоциирует в воде в два этапа:



В водных растворах  $H_2CO_3$  неустойчива. Часть угольной кислоты, образующейся путем растворения углекислого газа, называется свободной. Содержание ее в природных водах не превышает 150 мг/л [33]. Характер действия воды с этой кислотой, зависит от концентрации растворенной угольной кислоты, содержания ионов кальция и бикарбонат-ионов, свойств бетона. Увеличение  $CO_2$  создает условия для растворения карбонатной пленки бетона.

Углекислота, относящаяся к ряду очень слабых кислот, способна разрушить цементный камень. Ангидрид угольной кислоты в разной концентрации присутствует во всех природных водах.

При фильтрации сквозь тело бетона углекислой воды наблюдается специфический характер разрушения. Сначала происходит растворение  $CaCO_3$  и цементный камень постепенно насыщается бикарбонатом  $Ca(HCO_3)_2$ .



По истечении времени и при условии, что раствор не меняется, между гидрокарбонатом и карбонатом кальция устанавливается равновесие.

Затем гидроксид кальция с бикарбонатом образует труднорастворимый карбонат кальция, который заполняет капилляры бетона, уплотняя его. Лишенная кислоты вода выщелачивает составляющие части бетона и процесс коррозии идет по механизму первого (I) вида.

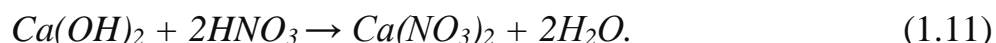
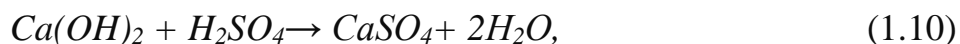
Реакция между агрессивной углекислотой и карбонатом кальция протекает быстро, а диффузия  $Ca(OH)_2$  идет медленно. Вследствие этого карбонатный слой постепенно разрушается. Разрушение идет до тех пор, пока либо скорость диффузии не станет равной скорости углекислой коррозии карбонизированного слоя, либо не начнется непосредственное разрушение гидратированных

элементов цементного камня. Но и в последнем случае при избытке ионов  $\text{OH}^-$  на поверхности цементного камня вначале будет образовываться в твердом виде карбонат кальция, переходящий затем в раствор в виде гидрокарбоната. Толщина карбонизированного слоя может достигнуть нескольких десятков миллиметров, что отрицательно сказывается на коррозионной стойкости арматурной стали в бетоне.

Проблему предупреждения воздействия углекислот решают путем использования глиноземистого цемента, либо введением в состав портландцемента 25% тонкомолотого известняка. В практике эксплуатации некоторых видов сооружений наблюдается разрушение бетона кислыми сточными водами, содержащими органические кислоты [39]. Механизм воздействия органических кислот зависит от их относительных молекулярных масс, чем они больше, тем больше их агрессивность. К низкомолекулярным кислотам относятся: молочная, масляная, уксусная, щавелевая и т.д. Особой коррозионной агрессивностью обладает молочная кислота ( $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$ ). Ее раствор разрушает пуццолановый, шлакопортландцементы, обычный портландцемент, а глиноземистый цемент устойчив только до  $\text{pH}=4$  [43]. К высокомолекулярным: олеиновая, стеариновая и т.д. Разрушение от действия этих кислот более сильное, если бетон эксплуатируется в воздушной, а не в водной среде. Также для бетонов наиболее опасны жиры и растительные масла, так как в их состав входят глицериды и другие сложные эфиры, которые в контакте с цементным камнем гидролизуются, распадаясь на спирт и кислотные компоненты, образующие с гидроксидом кальция соответствующие соли. Агрессивность растительных и животных масел определяется их вязкостью, определяющей степень проникновения их в бетон.

Наиболее сильное действие оказывают 1% водные растворы соляной, серной, азотной кислот, любые растворы органических кислот.

Действие кислоты сводится к ее реакции с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , гидросиликатами кальция и др. В зависимости от вида кислоты в процессе реакции образуются различные соли. Например [43]:

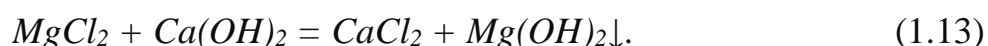


Аналогичные реакции возможны и при диффузии в поры бетона растворов азотной, уксусной и некоторых других кислот, с образованием соответствующих соединений кальция.

Скорость дегенерации цементного камня обусловлена растворимостью солей кальция. Если в результате реакции образовались малорастворимые соли, то, скапливаясь на поверхности бетона, они уменьшают доступ агрессивного раствора вглубь цементного камня. В этом случае сдерживающим фактором скорости коррозии становится скорость диффузии ионов через образовавшийся слой продуктов реакции. Если продукты реакции являются растворимыми и уносятся движущимся раствором, скорость коррозии обуславливается скоростью притока агрессивной среды и размером поверхности соприкосновения среды и цементного камня. Так как коррозия негидратированных зерен цемента идет медленнее, чем вымывание гидроксида кальция, скорость фильтрации значительно превалирует над средней скоростью коррозии.

Кислотная коррозия относится к специфическим видам коррозии, чаще всего протекает в промышленном производстве, связанном с выпуском или применением кислот.

Ко второму виду коррозии бетона относят также действие магниевых солей на бетон, в основе которого лежат следующие реакции:



Продуктом реакции является труднорастворимое соединение в виде  $Mg(OH)_2$ , которое либо выпадает в осадок, либо вымывается из цементного камня. Реакции между ионами  $Mg^{2+}$  и  $OH^-$  обычно осуществляется на внешней поверхности бетона, что приводит к накоплению в порах рыхлой массы  $Mg(OH)_2$ , не являющейся препятствием для диффузии  $Ca(OH)_2$ , характерной для коррозии I

вида. Кроме этого снижается рН поровой жидкости до 10, что благоприятно влияет на растворение и гидролиз гидратных продуктов реакции.

Содержание магниезальных солей ( $MgSO_4$  и  $MgCl_2$ ) в грунтовых водах невелико в сравнении с морской водой.

Не менее опасна для бетона коррозия в щелочных средах. В результате воздействия на бетон щелочей растворимость  $Ca(OH)_2$  значительно снижается. Наиболее агрессивно на бетон действуют растворы  $NaOH$ , затем растворы  $KOH$ ,  $NH_3$  и  $Na_2CO_3$ .

Наибольшую устойчивость к растворам щелочей имеют бетоны на пуццолановых и шлакопортландцементных. Выбирая состав бетонов для таких сред, необходимо уделять большое внимание выбору заполнителей. При высоких концентрациях щелочей наиболее эффективными оказываются плотные карбонатные породы.

### 1.2.3 КОРРОЗИЯ ТРЕТЬЕГО ВИДА

Механизм коррозии третьего (III) вида обусловлен возникновением внутренних напряжений, образующихся в результате накопления в порах и капиллярах бетона труднорастворимых солей [34].

Процессы, протекающие в бетоне при коррозии третьего вида, подробно описаны в работах В.М. Москвина, С.В. Шестоперова, Ф.М. Иванова, С.В. Федосова [21-25, 34, 39, 43].

Наиболее изученной разновидностью коррозии третьего вида является сульфатная коррозия [19].

Содержание в воде сульфат-ионов может приводить не только к повышению растворимости компонентов цементного камня, но и провоцировать обменные процессы, сопровождающиеся выпадением в осадок таких кристаллических продуктов, как гидросульфаталюминат кальция (ГСАК) и гипс. Кристаллизация этtringита сопровождается увеличением объема примерно в 4,76 раз [44, 45]. В данном случае разрушение бетона объясняется тем, что, накапливаясь в порах бетона, продукты реакции способствуют возникновению в них внутренних

напряжений, направленных наружу, что приводит к возникновению трещин в бетоне. Внешние признаки и скорость протекания сульфатной коррозии определяются концентрацией сульфат-ионов, видом катиона, химическим и минералогическим составом вяжущего. В грунтовых, сточных и других водных средах наиболее часто встречаются сульфаты Ca, Na, K и Mg.

Под влиянием сульфат-ионов в порах бетона могут образовываться три основные соединения:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Возможность появления каждого из соединений определяется термодинамическими условиями, возникающие при смешении жидкой агрессивной среды, которая содержит сульфат-ионы, и порового электролита, находящегося в контакте с твердыми продуктами гидратации цементного камня и зернами заполнителя. Проведенные исследователями [45] термодинамические расчеты показали, что образование этtringита  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  возможно при  $\text{pH} > 10$  и низкой концентрации сульфат-ионов; моносульфат  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  - при  $\text{pH} = 12,5$  и дефиците сульфат-ионов. Эксперименты [40, 45] показали, что больше всего ГСАК образуется, когда концентрация сульфат-ионов находится в пределах 1000-1500 мг/л.

Присутствие в агрессивной растворе солей типа NaCl, NaBr,  $\text{NaNO}_3$  с концентрациями, не менее концентрации содержания сульфат-иона в растворе, препятствует образованию кристаллов ГСАК.

Таким образом, независимо от типа кристаллической решетки и от того, как меняется объем системы, накопления твердой фазы в ограниченном поровом пространстве всегда вызывает возникновение в стенках пор напряжений, которые разрушают бетон.

Кристаллизация гипса в порах цементного камня начинается при наличии в них насыщенного раствора извести ( $\sim 1200$  мг/л) и достижении концентрации  $\text{CaSO}_4$ , равной 1500 мг/л [41]. В растворах, которые не содержат гидроксида кальция и других солей, кристаллизация гипса начинается при более высокой концентрации, а именно 2020-2040 мг/л.



Весь кальций из гидроксида кальция поровой жидкости переходит в гипс, если концентрация  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  равна 3040 мг/л, а  $\text{MgSO}_4$  - 2570 мг/л [45]. Если же концентрация сульфатов в растворе менее 0,18%, гипс не кристаллизуется и единственной твердой фазой при взаимодействии цементного камня с сульфатами остается ГСАК. Однако факт наличия ГСАК и гипса среди продуктов коррозии цементного камня еще не может считаться признаком сульфатной коррозии. Более того, в цементном камне в определенных условиях ГСАК представляет собой элемент структуры, а в гидратированном сульфатно-шлаковом цементе он является одним из главных структурных компонентов. Вместе с тем известны случаи, когда в бетоне, разрушенном действием сульфатных вод, не удавалось найти кристаллы ГСАК [41, 45].

Разрушение бетона при воздействии растворов сульфатов объясняется еще и возникновением осмотического давления положительного знака, когда давление направлено изнутри наружу, что приводит к возникновению трещин.

Стоит отметить, что сульфатостойкость цементных бетонов и растворов зависит от физико-химических характеристик поровой жидкости, изменение которых в период ранней гидратации обеспечивает ту или иную степень сульфатостойкости материала [44]. Устойчивость гипсоцементно-пуццолановых и гипсошлакоцементных вяжущих в сульфатных средах обусловлена пониженной концентрацией СаО. Уменьшение содержания алюминия в цементе является признанным способом повышения сульфатостойкости, поскольку уменьшается вероятность образования ГСАК под действием сульфатов.

#### 1.2.4 БИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Современные ученые [15, 46] выделяют биологическую коррозию, как самостоятельный вид коррозии, поскольку это явление вызвано взаимодействием трех элементов: материал, среда, микроорганизмы. На основе исследований [3, 17, 46] можно выделить несколько особенностей протекания биологической деструкции бетонов в сравнении с I, II и III видами коррозии по классификации В.М. Москвина [21].

В отличие от коррозии I, II и III видов, точно спрогнозировать каким образом повлияет повышение температуры на биокоррозию невозможно. Может наблюдаться как ускорение, так и замедление процесса деструкции. Это связано с тем, что при высоких температурах многие виды микроорганизмов-деструкторов погибают. Механическое воздействие, ультрафиолетовые лучи, электрический ток и радиоактивные излучения также приводят к гибели многих видов микроорганизмов, и как следствие, к замедлению коррозионного процесса.

Установлено, что на изменение прочностных характеристик бетона в результате биологического разрушения влияют как физические, так и химические факторы [17]. Физические факторы включают в себя учет закономерностей поселения микроорганизмов и изменений в этой связи структуры бетона. Изменение прочностных характеристик, вызванных химическими факторами, оценивают, исходя из значений концентрации агрессивной среды во всех точках тела бетона в любой момент времени  $t$  (из решения II уравнения Фика) [6]:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} \quad (1.14)$$

где:  $C(x, \tau)$  - концентрация агрессивной среды в точке тела в данный момент времени  $t$ ;  $k$  – коэффициент диффузии;  $x$  – координата точки, м;  $\tau$  – время, с.

Таким образом, в основе процессов, приводящих к изменению прочности бетонов при биокоррозии, лежат решения уравнений массопереноса. Эти решения во многом определяются начальными и граничными условиями. В некоторых случаях развитие микроорганизмов и выделение продуктов метаболизма до максимально возможных количеств могут продолжаться длительное время [17]. Очевидно, что тогда следует искать решение уравнений с граничными условиями, отражающими закономерности этих длительных изменений. При этом концентрация среды с течением времени возрастает и может оставаться неизменной длительное время. Возможно также уменьшение концентрации агрессивной среды ввиду биотрансформации микроорганизмов. Не исключается и усиление агрессивности среды, если на смену имеющейся популяции микроорганизмов приходит более жизнеспособная ее разновидность.

Очевидно, что коррозия цементного камня находится в зависимости от поселения на его поверхности микроорганизмов и интенсивности выделения продуктов их метаболизма, т.е. кислот. Исходя из этого, ученые [6, 17] пришли к выводу о схожести химических реакций, протекающих при биологической коррозии и при коррозии II вида по классификации В.М. Москвина.

Известно, что изменение давления среды оказывает большое влияние на скорость химических реакций. В случае биокоррозии влияние давления незначительно [47]. Микроорганизмы способны стимулировать коррозию в широких интервалах температур и относительной влажности. Они могут локально повышать влажность, температуру, тем самым ускоряя коррозию бетона.

Кроме того, микроорганизмы способны долгое время (несколько десятков лет) находиться в стадии покоя, которая возникает в неблагоприятных условиях. Временная форма существования у бактерий – циста либо спора, у грибов – склероций (скопление гиф) [46]. Они могут сохраняться сравнительно долго в совершенно сухой среде, не теряя способности к развитию при попадании в благоприятные условия.

Также стоит отметить высокую адаптивную способность микроорганизмов к совершенствующемуся химическому составу бетонов и методам антикоррозионной защиты. Биоценозы, образованные грибами совместно с бактериями, оказывают на бетон более негативное действие, чем каждый вид в отдельности. Понимание механизмов биоразрушения строительных конструкций позволит дать разумные рекомендации по ликвидации последствий биопоражения и по предупреждению этого негативного явления в будущем.

### 1.3 ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУПП КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ

На основании исследований [26, 48-50, 154, 155] были выделены основные группы микроорганизмов, наиболее часто участвующих в процессах коррозии бетона: фототрофные, литотрофные, гетеротрофные и анаэробные.

К фототрофным микроорганизмам относятся цианобактерии - грамотрицательные бактерии, способные к фотосинтезу [51].

Группу литотрофных микроорганизмов представляют десульфатирующие, тионовые, нитрифицирующие и железобактерии, способные катализировать коррозионное разрушение металлов, бетона и других материалов неорганической природы [52].

К гетеротрофным микроорганизмам относятся многие виды бактерий и грибов, способные воспринимать углерод только из органических соединений. Активно участвуют в биодеградации бетона за счет синтеза агрессивных ферментов, таких как сероводород, аммиак, различные органические кислоты и др. [51].

Анаэробные микроорганизмы – агенты биоповреждения, развивающиеся при отсутствии кислорода путем синтеза аденозинтрифосфат (АТФ) из аденозиндифосфата (АДФ) и фосфорной кислоты с использованием энергии субстрата [53].

Бетон, за счет капиллярно-пористой структуры, наиболее уязвим при воздействии биодеструкторов. В результате этого микроорганизмы способны проникать вглубь материала, ухудшая физико-технические свойства бетона, вплоть до разрушения.

### 1.3.1 ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСНОВНЫХ БАКТЕРИЙ-ДЕСТРУКТОРОВ

Бактерии - это простые прокариотические организмы, метаболизм которых, позволяет адаптироваться к самым разнообразным видам среды обитания. Оптимальными условиями для роста и размножения бактерий являются  $pH=0,5 - 13$ , температура от  $-12^{\circ}C$  до  $110^{\circ}C$  [156].

Группы бактерий, прямо или косвенно участвующие в процессе биокоррозии, представляют собой: I - бактерии, производящие внеклеточные полимерные вещества (EPS); II - кислотопродуцирующие бактерии, III - окисляющие серу бактерии; IV - железосодержащие бактерии; V -

сульфатвосстанавливающие (SRB) и сульфидокисляющие (SOB) бактерии [12, 53].

Хотя механизм протекания коррозии бетона, вызванной микроорганизмами, до сих пор не полностью изучен, исследователями [54-57, 59, 153-155] установлено, что в коррозионных процессах главным образом участвуют сульфатвосстанавливающие (SRB) и сульфидокисляющие (SOB) бактерии [12].

Окисляющие серу бактерии представляют собой аэробные и факультативно анаэробные микроорганизмы [57], которые получают необходимую энергию для роста от окисления неорганических соединений серы, таких как сульфид, сульфит, тиосульфат [58]. Наиболее изученными видами являются ацидитиобациллы - грамотрицательные, стержневидные, аэробные микроорганизмы, использующие  $\text{CO}_2$  в качестве единственного источника углерода [54]. Сюда также относят бактериальные виды родов *Sulfolobus*, *Thiomicrospira*, *Beggiatoa*, *Acidithiobacillus* и *Thiothrix*, *Thiosphaera* и *Paracoccus denitrificans* [53].

SRB образуют морфологическую и филогенетически гетерогенную группу, включающую бактерии и ограниченные анаэробные архебактерии [50, 54]. В основном они грамотрицательные, мезофильные, термофильные и, как правило, спорообразующие [54]. Стимуляция роста SRB обусловлена существующими анаэробными условиями в образуемой биопленке. Основным источником серы является сульфат ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), который может быть восстановлен SRB до сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) в анаэробных условиях.  $\text{H}_2\text{S}$  переносится через поверхность воздух-вода на аэробные бетонные поверхности, где хемоавтотрофные бактерии, включая SOB, превращают сероводород и другие соединения серы, такие как тиосульфат ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) и элементарную серу (S) в биогенную серную кислоту ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), которая разрушает бетон.

### 1.3.2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСНОВНЫХ МИКРОМИЦЕТОВ-ДЕСТРУКТОРОВ

Биокоррозия, вызываемая микромицетами, протекает в самых различных экологических условиях и является звеном общего круговорота веществ в природе. В результате деструктивного воздействия микроскопических грибов практически все строительные материалы могут изменять свои механические, физические и химические свойства.

В настоящее время таксонометрическое разнообразие микроскопических грибов, поражающих бетон, включает более 400 видов [61], к которым в основном относятся гетеротрофные сапротрофы. Повышенная активность грибов в биоповреждении бетона обусловлена рядом видовых особенностей [60, 61]. Установлено, что микромицеты отличаются повышенным спорообразованием, способностью проникать в поры бетона, а также адсорбироваться на его поверхности. Благодаря мицелиальному строению, грибы способны стремительно распространяться по субстрату.

В отличие от бактерий, грибы не способны к самостоятельному синтезу органических веществ и существуют за счёт готовых форм этих соединений, поэтому обычно встречаются на загрязнённой поверхности камня или при наличии в нём органических добавок. Микромицеты имеют мощный ферментативный аппарат, благодаря чему способны синтезировать множество различных ферментов, таких как амилаза, липаза, фосфатаза, комплекс целлюлоз и др. [79].

Гетерогенность популяций микромицетов оценивается по их принадлежности к определенному культурально-морфологическому типу и другим признакам. Так, например, колонии *Penicillium negricans* и *Aspergillus niger* отличаются широким видовым разнообразием. Появление новых штаммов может индуцироваться применением биоцидов и сменой условий окружающей среды [60, 63].

Оптимальным значением рН среды для большинства грибов является 4,0-5,0. Но некоторые грибы предпочитают щелочную среду, например, *Aspergillus*

*clavatus* растет и спороносит при pH=13,0. В зависимости от кислотности среды у многих видов грибов могут изменяться культуральные и морфологические признаки (характер роста мицелия, окрас колоний и др.). Грибы способны изменять кислотность среды благодаря выделению метаболитов.

Высокий уровень адаптационной способности грибов объясняется явлением гетерокариоза [62], т.е. возможностью миграции ядер в мицелии. Учеными [62, 63] был доказан тот факт, что грибы обладают высокой стойкостью к радиации. Так, в 1998 г. на стенах и других строительных сооружениях во внутренней части помещения, построенного над реактором №4 Чернобыльской АЭС, были обнаружены обширные повреждения бетонных поверхностей мицелиальными грибами [62]. По результатам исследований [63] высокое давление излучения в реакторе, в результате аварии в 1986 г., привело к изменениям в геноме грибковых штаммов, позволившим им адаптироваться к радиоактивной среде.

Согласно ряду исследований [59- 65] наиболее часто в роли биодеструкторов выступают микромицеты классов *Ascomycetes*, *Basidiomycetes*, *Deuteromycetes*, *Zygomycetes*. К числу наиболее распространенных биодеструкторов относят грибы родов *Penicillium* (*P. glaucum*, *P. chrisogenum*, *P. purpurogenum*, *P. funiculosum*, *P. citronum*, *P. rugulosum*, *P. ochrochloron*), *Aspergillus* (*A. fumigatus*, *A. terreus*, *A. niger*, *A. flavus*, *A. luteus*), *Trichoderma* (*T. viride*, *T. sp.*), *Cladosporium* (*C. cladosporioides*, *C. sphaerospermum*) [66].

Род *Alternaria* [64] - многоклеточные темноокрашенные конидии булабовидной вытянутой формы, сидящие цепочками или одиночно на слабо развитых конидиеносцах; имеют темно-серую и черную окраску.

Род *Aspergillus* [65] - одноклеточные, неразветвленные конидиеносцы, верхушки которых вздуты и несут на своей поверхности цепочки конидий, имеющих округлую форму и различную окраску (зеленую, желтую, коричневую).

Род *Aureobasidium* [64] - дрожжевые одноклеточные грибы, в виде отдельных овальных клеток; при бесполом размножении образуют почки или делятся, что приводит к одноклеточному росту с образованием псевдогифов и ложного мицелия в виде цепочек удлиненных клеток.

Род *Fusarium* [64] – грибы, макроконидии которых большей частью с 3-5 перегородками, веретеновидной, веретеновидно-серповидной, серповидной, реже ланцетовидной формы; образуются в воздушном мицелии на простых или ветвящихся конидиеносцах; мицелий у этих грибов чаще белого, бело-розового, розово-сиреневого цвета.

Род *Penicillium* [66] - конидиеносцы многоклеточные, ветвящиеся; на концах разветвлений конидиеносца располагаются стеригмы с цепочками конидий, которые бывают зеленой, голубой, серо-зеленой окраски или бесцветные. Верхняя часть конидиеносца имеет вид кисточки разной степени сложности.

Род *Stemphylium* [64]- конидиеносцы темно-оливкового, белого, желтого цвета. Конидии одиночные, бородавчатые, различных размеров и форм.

Род *Rizopus* [64]- колонии грибов образованы хорошо развитым воздушным дифференцированным мицелием. Спорангии крупные, шаровидные, при созревании приобретающие колокольчатую или грибовидную форму.

Грибы склонны к установлению симбиотических связей с водорослями и цианобактериями. Сожительство фотобионта и микобионта является взаимовыгодным типом существования. Фотобионт поставляет микобионту углеводы, получает воду и минеральные вещества.

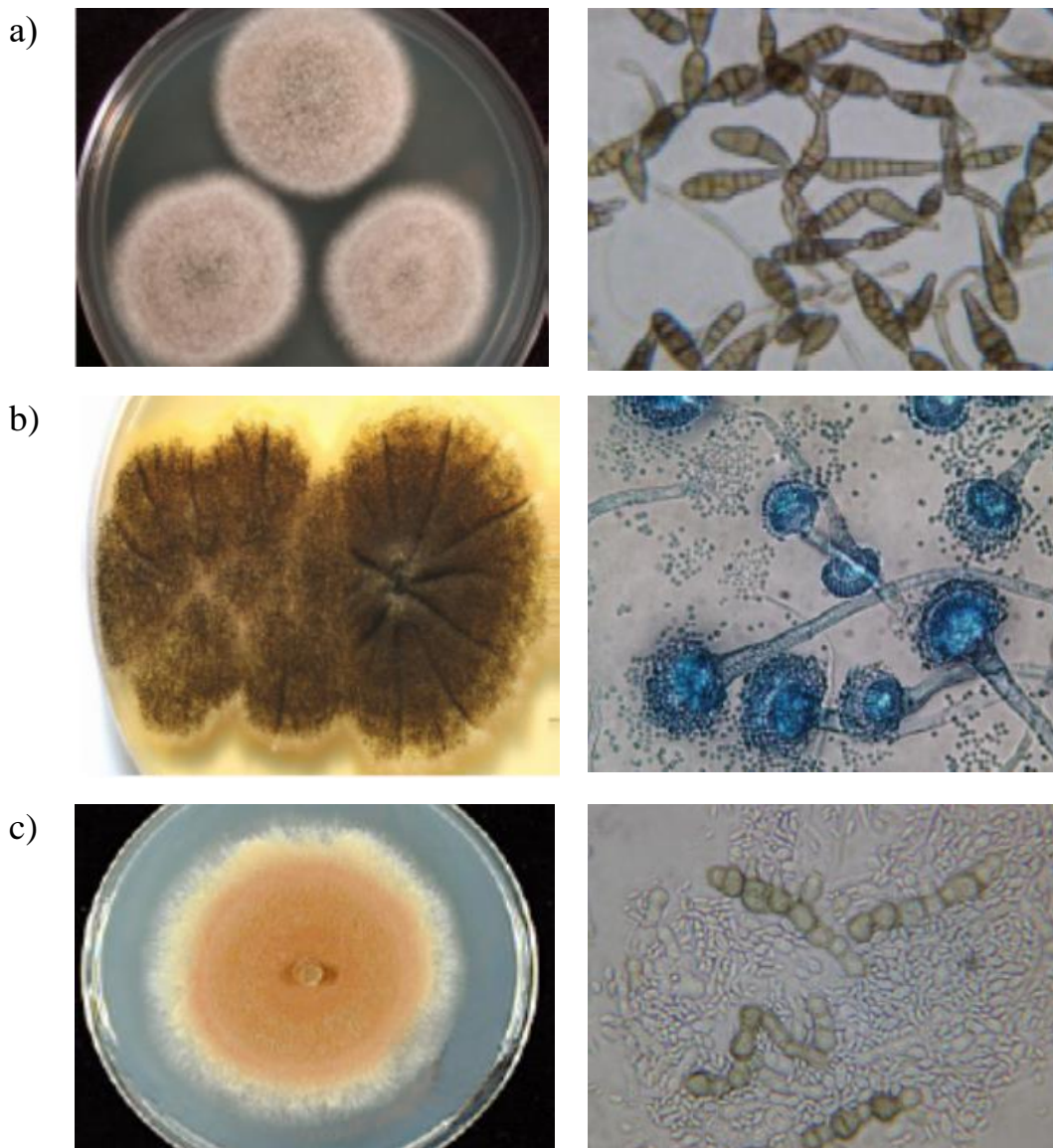
Экосистемы грибов в жидкой среде чаще всего представлены видами родов *Olpidium*, *Chytridium*, *Achlya*, *Saprolegnia*, *Aphanomyces*, *Allomyces*, *Tetracladium*, *Clavariopsis*, *Lunulospora* - активными участниками различных биогенных обрастаний [64]. Типичны в этих условиях хитридиомицеты и оомицеты.

Заселение микромицетами поверхности бетонных и железобетонных конструкций сопровождается снижением прочностных и эксплуатационных характеристик материалов, нередко потерей эстетических свойств конструкций [67, 69].

Экономический ущерб является весомым, но не единственным негативным последствием биоповреждений строительных материалов, вызываемых микромицетами. Также необходимость контроля развития микромицетов на конструкциях зданий и сооружений обусловлена тем, что микромицеты способны



провоцировать развитие микозов, микоаллергозов, микотоксикозов у человека. В последние годы во всем мире наблюдается неуклонный рост частоты возникновения микозов различных видов [67]. Наиболее опасны для человека *Aspergillus niger*, *A. flavus*, *A. fumigatus*, - возбудители микозов внутренних органов. Установлено, что микотоксины, продуцируемые грибами рода *Aspergillus* и *Penicillium* обладают повышенной канцерогенной активностью [67, 68].



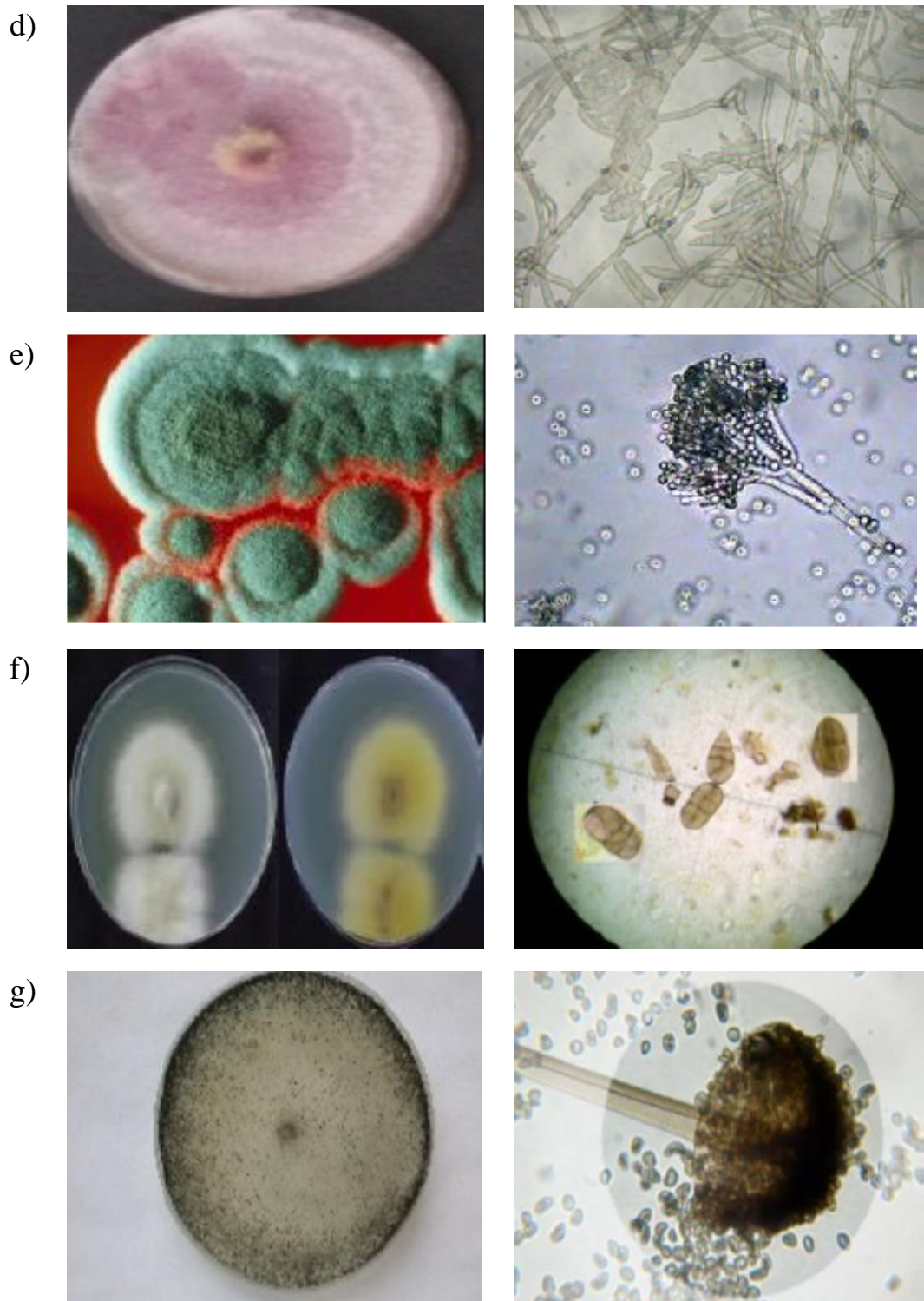


Рис. 1.1 Колонии грибов:

- a) род *Aspergillus* [65]; b) род *Alternaria* [64]; c) род *Aureobasidium* [64];  
 d) род *Fusarium* [64]; e) род *Penicillium* [66]; f) род *Stemphylium* [64];  
 g) род *Rizopus* [64].

### 1.3.3 МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ МИКРООРГАНИЗМОВ НА БИОПОВРЕЖДЕННЫХ УЧАСТКАХ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

Бетонная биокоррозия представляет собой высокодинамичный процесс, включающий взаимодействие различных фототрофных, гетеротрофных и хемолитотрофных организмов в различном процентном соотношении, изменяющемся во времени.

Знание микробного разнообразия корродированных бетонных поверхностей необходимо для эффективного прогнозирования, предотвращения и устранения коррозионного процесса. Новейшие инструменты исследования, разработанные в последние десятилетия для преодоления ограничений, налагаемых традиционными методами культивирования, показали, что микробное разнообразие в природной среде значительно шире, чем сообщалось ранее [70-72]. В настоящее время существует множество методов выявления и оценки микробиологического повреждения: гравиметрический, хемоллю-минисцентный, радиометрический и др. [70, 71, 73-75].

Методы исследования микробиологической деструкции бетонных изделий и конструкций, применяемые в полевых условиях, весьма ограничены [75]. Помимо визуального осмотра, проводят оценку параметров пористости материала, показателя рН и глубины карбонизации. Однако указанные методы не позволяют определить основные факторы, способствующие развитию микроорганизмов. Идентификация таксонометрического состава агрессивных агентов биодеструкции в таких условиях также затруднительна.

К способам идентификации биодеструкторов на поврежденной поверхности бетона относят микробиологические методы, такие как культивирование бактерий, иммунологический и ферментативный анализы [73, 76].

Ранее исследования, использующие культурно-зависимые методы для характеристики микроорганизмов на бетонных поверхностях, включали бактерии *Thiobacillus* и *Acidithiobacillus* в число ключевых биодеструкторов [73]. Однако,

поскольку большинство микроорганизмов трудно выращивать на искусственных средах в лабораторных условиях, такие методы исследования часто обеспечивают неполное микробиологическое описание экологических матриц [74].

Зарубежные молекулярные микробиологические методы предлагают более полную характеристику и точную количественную оценку микробных сообществ.

Например, «CENSUS» - метод, основанный на количественной полимеразной цепной реакции (ПЦР) [73]. «CENSUS» основан на амплификации нуклеиновых кислот для количественного определения конкретных микроорганизмов, их групп или функциональных генов, участвующих в биокоррозии или других биологических процессах.

Метод «QuantArray» - гибридная технология, сочетающая возможность высокопараллельного обнаружения микрочипов ДНК с точной количественной оценкой ПЦР [73]. «QuantArray» обеспечивает одновременную количественную оценку ключевых организмов-деструкторов и функциональных генов.

«NGS» - метод на основе генетической дактилоскопии, который обеспечивает всестороннюю характеристику микробного сообщества [73].

«PLFA» - широкомасштабный биохимический подход для оценки жизнеспособности биомассы и видового состава микробного сообщества.

#### 1.4 БИОКОРРОЗИЯ БЕТОНА

На сегодняшний день механизм биоразрушения бетона остается не достаточно изученным. Присутствие биодеструкторов на поверхности материала является достаточным фактором для запуска процесса микробного разрушения бетона. Как правило, их метаболические конечные продукты отвечают за ухудшение характеристик бетона [61, 70, 76]. Двумя основными неорганическими кислотами, выделяемыми микроорганизмами в качестве метаболических конечных продуктов, являются: серная кислота, продуцируемая окисляющими серу бактериями, и азотная кислота, получаемая нитрифицирующими бактериями. Нитрифицирующие бактерии получают энергию в результате окисления восстановленных соединений азота (аммиака, азотистой кислоты).

#### 1.4.1 КОРРОЗИЯ БЕТОНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРОДУКТОВ МЕТАБОЛИЗМА БАКТЕРИЙ

Адгезия бактерий, выделение метаболитов и образование биопленок на поверхности бетона меняют химические условия на границе раздела «бетона-жидкость», вызывающие или ускоряющие процесс коррозии [76, 79].

Биоаккумуляция, накопление органического материала на поверхности металла, приводит к образованию биопленок, что является основной характеристикой процесса коррозии, вызванной микробным воздействием [79].

Биопленка, возникающая после адсорбции органических и неорганических молекул на поверхности материала, изменяет существующие кинетические реакции, ускоряя износ материала [77-79]. В биопленках микробные популяции проявляют функциональную взаимозависимость и коллективно способствуют микробной деструкции бетона.

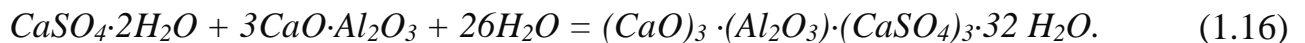
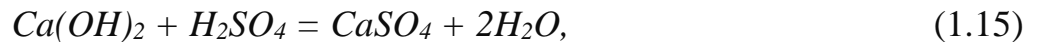
Формирование биопленки включает следующие стадии [76]:

- I. образование пленки путем адсорбции органических и неорганических молекул на бетонной поверхности, которая изменяет распределение нагрузки на поверхность материала, а также служит источником питания для бактерий, способствует адгезии свободно плавающих микроорганизмов, присутствующих в жидкости;
- II. адгезия и размножение бактерий, образующих микроколонии;
- III. увеличение толщины биопленки.

На настоящий момент, бактерии рода *Thiobacillus* считаются основными биодеструкторами бетона [76, 78]. Это неспорообразующие, грамотрицательные, очень подвижные палочкообразные бактерии с одним полярным жгутиком или с пучком жгутиков. Продукт их метаболизма приводит к образованию серной кислоты, которая воздействуя на цементный камень, вызывает ухудшение физико-механических свойств. Бактерии рода *Thiobacillus* колонизируют при условии, что рН бетона должен быть меньше 9, и при условии, что присутствует достаточная влажность, питательные вещества и кислород [79]. Этот вид

бактерий развивается при средних температурах от 10 до 40°C. Заселяясь на поверхности бетона, тионовые бактерии окисляют  $H_2S$ ,  $CaS$ ,  $Al_2S_3$  и  $S$  до серной кислоты. В дальнейшем серная кислота, взаимодействуя с гидроксидом кальция, образует двуводный гипс.

Не менее опасными считаются сульфатвосстанавливающие бактерии [12, 78], которые в анаэробных условиях превращают сульфаты в сульфиды, такие как сероводород ( $H_2S$ ). В свою очередь, они катализируют рост аэробных бактерий *Thiobacillus*. Рядом исследователей [78] серная кислота была идентифицирована как коррозионное вещество. Когда серная кислота воздействует на цементный камень, происходит реакция между кислотой и гидроксидом кальция ( $Ca(OH)_2$ ) с последующим образованием этtringида согласно следующим уравнениям:



Образование таких солей создает внутреннюю напряженность в бетоне и приводит к растрескиванию.

#### 1.4.2 КОРРОЗИЯ БЕТОНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРОДУКТОВ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ГРИБОВ

Лабильность и большое разнообразие ферментных систем позволяют микроскопическим грибам использовать в качестве источников питания материалы любого происхождения, в том числе и бетон. Наиболее подвержены грибковому разрушению бетонные конструкции на предприятиях химической, пищевой и медицинской промышленности, т.к. специфичность этих производств связана с наличием богатой питательной среды для микроорганизмов.

Неудивительно, что среди активных продуцентов органических кислот насчитывается большое количество видов микромицетов, обитающих на каменистых поверхностях. В частности ацидофилирующая активность грибов заметно отражается на субстратах, содержащих кальций. Еще в ранних работах, касающихся исследования способности грибов продуцировать органические кислоты [76, 81-83], отмечалось, что карбонат кальция, в свою очередь,

существенным образом влияет на образование грибами органических кислот, в особенности щавелевой кислоты. Исследователи [76, 82] выделяют два способа, которыми грибы могут воздействовать на бетон: биомеханический и биохимический.

Прямая биомеханическая деградация происходит путем проникновения грибных гифов в тело бетона. Грибные гифы могут воздействовать со значительной механической силой, которая возникает в результате тургорного давления в гифе [82]. Биомеханическое проникновение в тело бетона облегчается тигмотропизмом роста грибов [81]. Наиболее активными микробиодеструкторами бетона являются грибы родов *Aspergillus* и *Penicillium*. Грибы способны продуцировать широкий спектр органических кислот, таких как уксусная, щавелевая, лимонная, фумаровая и глюкуроновая кислоты [81], которые разрушают бетонную поверхность. В свою очередь, это способствует проникновению грибковых гиф в тело бетона и увеличению пористости [82].

Фунгицидное разрушение бетона протекает по ступенчатому механизму. Сначала на поверхности материала поселяются ксерофилы, виды грибов, способные развиваться при минимальном количестве влаги (например, виды рода *Aspergillus*). В процессе жизнедеятельности они выделяют дополнительную влагу, способствуя формированию микробных ассоциаций с другими видами грибов, наиболее требовательных к влаге в период вегетации (гигрофилы, мезофилы).

При достаточной влажности и оптимальной температуре, оболочка физиологически зрелой споры гриба разрывается и из неё выходит ростовая трубка, которая, удлиняясь, становится гифой. Сначала развитие нового мицелия идет за счет запасных веществ самой споры, в дальнейшем - путем абсорбции питательных веществ из материала.

В целом температурные границы роста грибов значительно уже (от 0 до 55 °С), чем у бактерий (от 0 до 70 °С) [81]. Однако отмечается [80], что среди грибов существуют и психротолерантные организмы, способные расти и развиваться при низких температурах. Например, вид грибов *Aspergillus fumigatus* является эвритермным, способным расти при самых различных температурах. В общем

случае, при оптимальной температуре наблюдается отчетливая зависимость роста грибов от концентрации субстрата в среде. В экстремальных температурных условиях такая зависимость отсутствует. На основании этого, уместен вывод о том, что температура оказывает фунгистатическое и фунгицидное действие на грибы. Это действие тесно связано с другими факторами, такими как кислотность и влажность среды, возраст мицелия. Как правило, в различных климатических районах идентифицируется разный видовой состав микроскопических грибов.

### 1.5 РОЛЬ И ВЛИЯНИЕ АБИОТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС БИОДЕСТРУКЦИИ БЕТОНА

Установлено, что при биокоррозионном разрушении наиболее значимыми являются процессы, включающие комплексное действие климатических и экологических факторов (свет, температура, влажность, химический состав среды и др.). Под воздействием этих факторов начинаются процессы изменения химического состава и структуры бетона. Изначально грибостойкий бетон начинает разрушаться и использоваться в качестве источника энергии определёнными видами микроорганизмов, располагающими подходящим комплексом метаболитов.

Однако стойкость бетона к микробному воздействию, как правило, определяется непосредственно после их выпуска без учёта фактов климатического и механического воздействия, имеющих место в процессе эксплуатации бетона и влияющего на их устойчивость к действию биодеструкторов.

Наиболее достоверные результаты могут дать испытания, проводимые в природных условиях при естественном заражении, позволяющие учесть сумму факторов, воздействующих на бетон в реальных условиях. Проведение подобных натурных испытаний весьма затруднительно. В связи с этим для количественной оценки микробного воздействия в процессе деструкции бетона необходимо проведение сложно реализуемых лабораторных испытаний по определению степени микробиологического участия в коррозионном процессе.



Поскольку потеря ценных свойств бетона, т.е. его старение, является накопительным процессом, то цикличное действие внешних факторов (например, повышение/понижение температуры среды), часто отражается в скачкообразном протекании процесса деградации. В это же время, когда температурный режим становится неблагоприятен для развития микроорганизмов, скорость биодеструкции бетона значительно снижается. Однако многие биодеструкторы могут долгое время сохраняться при отрицательных температурах, не утратив при этом своей жизнеспособности. При установлении оптимальной температуры происходит быстрый переход микроорганизмов из анабиотического состояния в активную фазу.

Таким образом, процессы биоповреждения и старения бетона дополняют и усугубляют друг друга [85]. Однако стоит отметить, что к настоящему моменту существующие ГОСТ 9.049–91 и ГОСТ 9.050–75 по биостойкости разработаны без учета специфики эксплуатации строительных материалов.

## 1.6 ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА БИОКОРРОЗИЮ БЕТОНА

Биообрастание подводных сооружений (опор мостов, пирсов, опор нефтедобывающих платформ и т.д.) приводит к увеличению сопротивления опор волновым нагрузкам, к ускорению коррозионных процессов и т.д. [84, 85].

Создание математических моделей должно осуществляться на основе точных представлений о физической картине процессов, протекающих при биокоррозии бетона в водной среде.

Для мостовых опор и причальных сооружений характерно преобладание ровных вертикальных поверхностей, что обуславливает достаточно равномерное распределение сообществ обрастания. Динамика оседания микроорганизмов, находящихся в жидкой среде, обуславливается возникновением благоприятных условий для их роста и развития. Согласно ряду исследований [85] в благоприятной среде локальное прикрепление микроорганизмов к субстрату наблюдается спустя 2-3 недели. В настоящем диссертационном исследовании точечное оседание микроорганизмов было отмечено на 28-ые сутки (п. 4.3). Далее

отмечалось интенсивное увеличение плотности фонообразующих (основных) видов микроорганизмов при сохранении благоприятных условий. Накопление продуктов метаболизма (комплексы органических кислот) начинается с момента прикрепления микроорганизмов к субстрату, увеличиваясь с ростом общей биомассы. В подавляющем большинстве случаев микроорганизмы образуют биопленку, состоящую из скопления органических и неорганических соединений. Толщина образующейся биоплёнки зависит от гидравлической нагрузки, концентрации органических веществ, от пористости материала, влияния факторов внешней среды [76].

Нередко турбулентные потоки в пограничном слое приводят к нарушению целостности биопленки. Сброс биомассы и ее рост происходят непрерывно, поэтому на практике биопленка никогда не имеет строго определенной толщины по всей поверхности конструкции [85]. В литературных источниках [84, 85] встречается значение средней толщины биообрастаний, характерных для пресных вод, которое составляет 3-5 см.

Наибольшему накоплению биомассы подвергаются вертикальные поверхности в областях с малыми величинами давления жидкости, т.е. в местах срыва потока [86, 87]. Таким образом, в рассматриваемом в данной работе случае, накопление биомассы будет происходить на поверхности раздела фаз, т.е. на правой границе бетонной опоры.

Критерием существования того или иного режима движения жидкости является число Рейнольдса ( $R_e$ ), представляющее собой отношение сил инерции к силам трения, возникающим в движущейся жидкости:

$$R_e = \frac{\rho \cdot d \cdot v}{\mu} = \frac{d \cdot v}{\vartheta}, \quad (1.17)$$

где:  $v$  — средняя скорость движения жидкости, м/с;  $d$  — величина, характеризующая линейные размеры тела, обтекаемого жидкостью, м;  $\mu$  — динамический коэффициент вязкости жидкости, мПа·с;  $\rho$  — плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>,  $\vartheta$  — коэффициент кинематической вязкости воды, м<sup>2</sup>/с.

Схема обтекания одиночной опоры квадратного сечения потоком жидкости при малых числах Рейнольдса представлена на рис. 1.2.

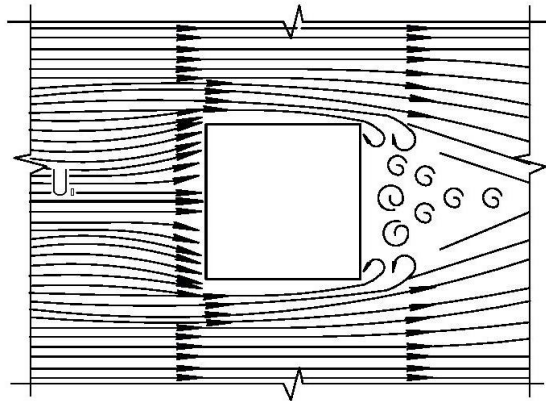


Рис. 1.2. Схема обтекания опоры квадратного сечения потоком жидкости при малых числах Рейнольдса

В случае биообрастания поверхность мостовой опоры имеет значительную шероховатость, которая влияет на сопротивление трения и способствует возникновению турбулентного движения в пограничном слое (рис. 1.3) [86].

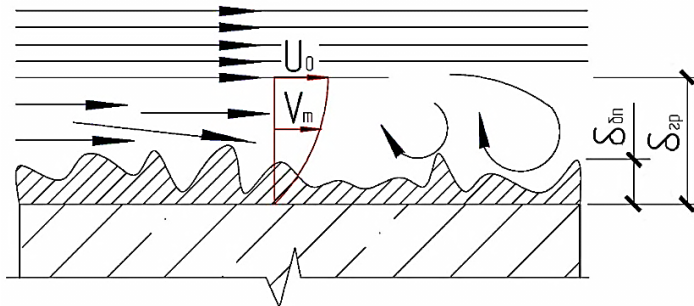


Рис. 1.3. Схема потока жидкости в пограничном слое:

$\delta_{гр}$  – толщина пограничного слоя;  $\delta_{бп}$  – толщина биопленки;  
 $U_0$  – скорость основного потока;  $V_m$  – распределение средней скорости при турбулентном течении.

Скорость течения жидкости вблизи обтекаемой поверхности намного меньше скорости течения в основной части потока, а в месте контакта поверхности и жидкости равна нулю. В соответствии с теорией пограничного слоя на обтекаемых поверхностях существует две зоны: зона натекания и зона установившегося размера турбулентного пограничного слоя [85, 86]. В случае обтекания поверхности, подверженной биообрастанию, турбулентность в таких

слоях возникает значительно раньше, чем при обтекании гладких поверхностей. Толщина пограничного слоя не может обладать четко выраженной границей в связи с природной неравномерностью биообрастания поверхности.

В соответствии с теорией пограничного слоя на обтекаемых поверхностях существует две зоны: зона натекания и зона установившегося размера турбулентного пограничного слоя [86]. В случае обтекания поверхности, подверженной биообрастанию, турбулентность в таких слоях возникает значительно раньше, чем при обтекании гладких поверхностей. Толщина пограничного слоя не может обладать четко выраженной границей в связи с природной неравномерностью биообрастания поверхности.

Имеющиеся представления о гидродинамических процессах, протекающих при биообрастании бетонных конструкций на границе раздела двух фаз, позволяют исследовать массообменные процессы при разных скоростях потока воды.

## 1.7 ОСНОВНЫЕ СРЕДСТВА И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ БЕТОНА ОТ БИОПОВРЕЖДЕНИЙ

Выбор профилактических методов биообработки бетона зависит от вида присутствующих микроорганизмов, типа агрессивной среды и степени повреждения материала. Для предотвращения разрушения бетона предпринимают следующие меры:

- Покрытие бетонных поверхностей красками, эпоксидами и полимерами [87-95].
- Изменение состава бетона, а также использование ингибирующих коррозию примесей [88, 90, 156-159].
- Очистка поверхности с использованием химических или биологических средств (биоцидов) [87, 95, 157].

Эти методы обычно комбинируются для уменьшения или искоренения биокоррозионных процессов в бетоне.

Защитные или противообрастающие покрытия, препятствующие образованию биопленок на материале, широко используются в различных

отраслях промышленности, однако, этот способ не является высокоэффективным, т.к. нередко такие покрытия могут использоваться некоторыми видами бактерий в качестве источника питательных веществ [90, 159]. Как правило, защитные покрытия бетона испытывают на устойчивость к серной кислоте, продуцируемой тиобациллами, и к органическим кислотам, как основным продуктам метаболизма микромицетов. В частности возможно даже применение безвредных микроорганизмов, замещающих нишу поселения патогенных биодеструкторов: такой подход был, например, запатентован против нежелательных морских обрастаний в 2002 г. [159]. В данном случае безвредные микроорганизмы защищают материал путем выделения нужных органических веществ, препятствующих росту и развитию патогенной микрофлоры.

Мировая практика исследований и защиты от биокоррозии [91, 156-159] доказала, что ведение в состав цементных бетонов химических веществ, угнетающих или уничтожающих вредоносную микрофлору является перспективным. Наиболее подвержена биоповреждению поверхность бетона, поэтому наибольший биоцидный эффект достигается сочетанием биодобавок и защитных покрытий.

Главным на сегодняшний день средством борьбы с микробиологической коррозией остается обработка естественных и технологических сред биоцидными химическими препаратами [93, 95]. Общая эффективность любого биоцида зависит от его механизма действия, устойчивости к условиям окружающей среды и совместимости с компонентами обрабатываемого материала. Основные действующие вещества в составе биоцида – четвертичные аммониевые соединения, альдегиды, соединения хлора, йод, спирты и некоторые другие.

Механизм действия различных биоцидов и фунгицидов различны. Например, гуанидиновые фунгициды [93] образуют на поверхности тонкую защитную пленку, которая в течение нескольких лет служит барьером для роста и развития мицелиальных грибов и иных микроорганизмов на поверхности бетона. Биоциды вызывают гибель микроорганизмов за счёт катализации окислительных процессов.

Классический подход, который используется для определения механизма действия биоцида - установление корреляционной связи между минимальной концентрацией ингибитора и возникающих в результате этого биохимических и физиологических изменений в патогенной микрофлоре. В общем случае активные ингредиенты контактируют с различными клеточными структурами (клеточная стенка, цитоплазматическая мембрана, мембранные ферменты, цитоплазма и генетический материал [93]). Эксперименты [88, 93], проведенные с сопоставлением различных штаммов показали, что грамотрицательные бактерии, отличающиеся многослойностью клеточной стенки, более устойчивы к действию биоцидов, чем грамположительные.

Однако в целях обеспечения экологической безопасности серьезно ограничено количество используемых эффективных биоцидных химических веществ. Так же стоит учитывать и тот факт, что все виды бактерий по-разному реагируют на биоциды [87]. Поскольку микроорганизмы обладают резистентностью, ни один биоцид не подходит для долгосрочного использования. Когда бактерии подвергаются воздействию биоцидов в сублетальных дозах, то происходит лишь незначительное повреждение клеток. Это приводит к необратимым изменениям в фенотипе микроорганизмов и, как следствие, к приобретению устойчивости к аналогичным противомикробным препаратам. Поэтому эффективное использование существующих и синтез новых биоцидов и фунгицидов возможны лишь при глубоком знании механизмов их действия на метаболизм микроорганизмов, а также процессов, вызывающих их гибель.

## 1.8 МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ БЕТОНА С УЧЕТОМ ВОЗДЕЙСТВИЯ БИОДЕСТРУКТОРОВ

Длительная эксплуатация бетонных и железобетонных конструкций в различных агрессивных средах приводит к появлению повреждений.

Мониторинг технического состояния конструкций, прогнозирование их долговечности и надежности возможны только на основе соответствующих

методов расчета, позволяющих выполнять соответствующие количественные оценки с надлежащей точностью.

В настоящее время широкое распространение получили различного вида математические модели процессов коррозии бетона и арматуры [96-107, 111-113, 117].

Теоретической основой для математического моделирования кинетических закономерностей химических реакций при коррозионных процессах являются фундаментальные физические и химические законы.

Для составления системы математических уравнений исследуемый процесс представляют состоящим из отдельных стадий, протекающих в пространстве и времени с учетом кинетики химических реакций, процессов массопереноса, фазовых превращений. Скорость каждой стадии выражается феноменологическими уравнениями.

### 1.8.1 ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КОРРОЗИИ БЕТОНА

Определение скорости коррозии бетона вызывает ряд затруднений, в связи с тем, что на кинетику процесса влияет совокупность факторов. При решении таких задач принято использовать теорию математического моделирования, позволяющую получать безразмерные комплексы, выражающие химическую и физическую сущность исследуемых явлений.

Одним из основных условий построения математической модели является установление механизма исследуемого процесса.

При построении математических моделей процессов коррозии, в частности бетона, принципиальным является вопрос, связанный с обоснованием и выбором расчетной схемы процессов коррозии, протекающих в капиллярно-пористой среде.

В общем случае существующие математические модели подразделяют на эмпирические и модели на основе феноменологических уравнений переноса.

Эмпирические модели учитывают наибольшее числа факторов, влияющих на кинетику коррозионных процессов. Моделирование на основе

феноменологических уравнений позволяет относительно просто и быстро вычислять необходимые коэффициенты. Впервые обосновал возможность применения математического моделирования для описания коррозионного разрушения бетона профессор А.Ф. Полак [36, 98, 105, 106].

Особенностью физико-математических моделей коррозии цементного камня является необходимость их формулирования в виде краевых задач.

При этом процесс коррозии является квазистационарным, т.е. в пределах временных интервалов и интервалов по координате процесс рассматривается в качестве равновесного.

Наряду с требованиями адекватности модели должны отвечать также условию универсальности, т.к. только в этом случае для решения практических задач могут использоваться физически обоснованные константы [111]. В основу универсальной математической модели должны быть положены обобщенные уравнения, описывающие процессы в наиболее общем случае.

### 1.8.2 ЭМПИРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ БЕТОНА

Эмпирические модели нашли самое широкое применение в научных исследованиях. Эмпирическим называется метод описания процесса, в котором модель создается на базе полученных экспериментальных данных [101, 102]. Общеизвестно, что строятся они методами физико-математического и статистического моделирования. Точность и надежность получаемых результатов в первую очередь зависят от соответствия физико-математической модели реальному процессу.

Для оценки долговечности бетонных и железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в условиях агрессивной среды, важное значение имеет оценка глубины разрушения бетона, которая рассчитывается по обобщенной формулой [6]:

$$L = A + \sqrt{K \cdot \tau} \quad (1.18)$$



где:  $A$  – параметр, характеризующий стойкость бетона в начальный период действия среды;  $K$  – константа скорости коррозионного процесса;  $\tau$  – время воздействия агрессивной среды.

Кинетика процессов коррозии в диффузионной области отражена в уравнении, полученным Ф.М. Ивановым [99]:

$$\delta = A_6 \sqrt{D^* \cdot C_0 \cdot \mathcal{E} \cdot \tau}, \quad (1.19)$$

где:  $\delta$  – глубина коррозионного повреждения, см;  $A_6$  – коэффициент, постоянный для данного состава бетона, м<sup>3</sup>/(кг<sup>1/2</sup>);  $D^*$  – эффективный коэффициент диффузии агрессивного вещества через слой продуктов коррозии, см<sup>2</sup>/ч;  $C_0$  – концентрация агрессивного вещества, кг/см<sup>3</sup>;  $\mathcal{E}$  – химический эквивалент представляющий собой соотношение масс оксида кальция и агрессивного вещества, вступающих во взаимодействие;  $\tau$  – время воздействия агрессивной среды на бетон, ч.

На базе эмпирических моделей могут выполняться ориентировочные расчеты глубины повреждения бетона. Величины, входящие в расчетные формулы, приведены в литературных источниках [99].

### 1.8.3 МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НА ОСНОВЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ПЕРЕНОСА

Многие из задач коррозионной деструкции можно решить с помощью феноменологических теорий, описывающих явления в общем виде [102]. Преимуществом таких моделей является их общность, универсальность и простота. В данном случае вещество рассматривается как сплошная среда без учета его микроскопической структуры. В результате решения систем дифференциальных уравнений теплопроводности и диффузии получают уравнения для расчета потоков энергии и массы вещества и т.д. [97, 103]. Связи между различными потоками теплоты и вещества устанавливаются на основе законов термодинамики.

Согласно представлениям А.Ф. Полака [98], уравнение кинетики процесса коррозии бетона может быть представлено в дифференциальной форме:

$$(q_1)d\tau = (m)dL, \quad (1.20)$$

где:  $q_1$  – количество щелочи бетона, поступающей в зону реакции в единицу времени;  $m$  – реакционная емкость бетона.

В целом, скорость коррозии определяется скоростью поступления к поверхности бетона агрессивной жидкости, т.е. внешней массопередачей [101]:

$$L = K_u \cdot \tau, \quad (1.21)$$

где:  $K_u$  – константа скорости коррозии во внешней диффузионной области;

$$K_u = \frac{\varepsilon \cdot v_2 \cdot C_{20}}{\mu \cdot m}, \quad (1.22)$$

где:  $\varepsilon$  – коэффициент, характеризующий полноту нейтрализации агрессивного вещества,  $\varepsilon \leq 1$ ;  $v_2$  – скорость поступления агрессивного вещества к поверхности бетона;  $C_{20}$  – концентрация агрессивного вещества;  $\mu$  – стехиометрический коэффициент.

Далее на поверхности бетона образуется прокорродированный слой. Процесс коррозионного разрушения начинает охватывать все более глубокие слои бетона, увеличивается диффузионное сопротивление буферного слоя, сопровождающееся уменьшением оттока щелочи из бетона во внешнюю среду:

$$L = \sqrt{K(\tau - 0,5 \cdot \tau_K)}, \quad (1.23)$$

где:  $\tau_K$  – время до наступления диффузионного ограничения;  $K$  – константа скорости коррозии во внутренней диффузионной области.

$$t_K = \frac{\mu \cdot m \cdot D_2^*}{C_{20} \cdot (\varepsilon \cdot v_2)^2} \cdot \left( 1 + \mu \cdot \frac{D_1^*}{D_2^*} \cdot \frac{C_{1\infty}}{C_{20}} \right), \quad (1.24)$$

$$t_K = \frac{2 \cdot D_2^* \cdot C_{20}}{\mu \cdot m} \cdot \left( 1 + \mu \cdot \frac{D_1^*}{D_2^*} \cdot \frac{C_{1\infty}}{C_{20}} \right), \quad (1.25)$$

где:  $C_{1\infty}$  – растворимость цементного камня в поровой жидкости;  $D_1^*$ ,  $D_2^*$  – эффективные коэффициенты диффузии щелочи бетона и агрессивного вещества в прокорродированном слое.

Профессор В.М. Москвин для нахождения скорости «выщелачивания» извести из бетона в случае, когда время фильтрации не превосходит время диффузии, предложил формулу [39]:

$$v_K = \frac{m \cdot d^2 \cdot P \cdot F \cdot c}{16 \cdot \mu \cdot \beta^2 \cdot l}, \quad (1.26)$$

где:  $m$  - пористость фильтрующего бетона;  $d$  - диаметр капилляра;  $P$  - падение давления в г/см<sup>2</sup> на пути длиной  $l$ ;  $F$  - поверхность, с которой идет диффузия, см<sup>2</sup>;  $C$  - концентрация  $CaO$  в фильтрате, г/см<sup>3</sup>;  $\mu$  - вязкость жидкости в с/см<sup>2</sup>;  $\beta$  - коэффициент (равен 1,37).

Система дифференциальных уравнений взаимосвязанного тепло-массообмена впервые была получена А.В. Лыковым [114-116]. Массообменный механизм характеризуется сочетанием молекулярного и конвективного переноса. Плотность потока массы, передаваемой посредством молекулярной диффузии, пропорционально градиенту концентрации (первый закон Фика) [115]:

$$\vec{j}_{м.м.} = -D \text{grad} C, \quad (1.27)$$

где:  $\vec{j}_{м.м.}$  - плотность потока массы, кг/(м<sup>2</sup>с);  $D$  - коэффициент молекулярной диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $C$  - концентрация переносимого компонента, кг/м<sup>3</sup>.

Используя закон Фика (1.27), было получено дифференциальное уравнение молекулярной диффузии [114, 116]:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \text{div}(D \text{grad} C) + q_{в.м.} \quad (1.28)$$

Классическая запись дифференциального уравнения молекулярной диффузии (второй закон Фика) при постоянстве коэффициента диффузии имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \nabla^2 C. \quad (1.29)$$

Дифференциальные уравнения тепло- и массообмена не позволяют получить конкретных расчетных выражений, пока не введены начальные и граничные условия. Для нестационарного поля концентраций начальные условия имеют вид:

$$C(x, y, z, \tau)|_{\tau=0} = C_0(x, y, z), \quad (1.30)$$

где:  $C_0(x, y, z)$  – заданные функции координат.

Граничные условия характеризуют значения потенциалов переноса концентраций на границах рассматриваемой области в любой момент времени:

$$\frac{\partial C(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad k \cdot \frac{\partial C(\delta, \tau)}{\partial x} = \beta [C_p(\tau) - C(\delta, \tau)] \quad (1.31)$$

Математической моделью описываемого процесса является система дифференциальных уравнений переноса с учетом начальных и граничных условий.

Классические методы решения уравнений массопереноса не всегда эффективны для решения практических задач. Для решения линейных краевых задач массопереноса чаще всего используют методы интегральных преобразований Лапласа и Фурье, метод разделения переменных (метод Фурье) [99-104, 114-116].

К настоящему времени в рамках научной школы под общим руководством академика РААСН С.В. Федосова разработан комплекс математических моделей процессов коррозии бетона в разных средах, протекающих по механизмам коррозии I и II видов [101-104, 111, 113].

Моделирование коррозионной деструкции, протекающей по механизму I вида [101, 102] в условиях ограниченного объема жидкой среды, может быть представлено уравнениями:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = k \cdot \frac{\partial^2 C_2(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad \tau > 0, \quad 0 \leq x \leq \delta. \quad (1.32)$$

$$\text{Начальные условия: } C(x, \tau)|_{\tau=0} = C(x, 0) = C_0, \quad (1.33)$$

$$\text{Граничные условия: } \frac{\partial C_1(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad k \cdot \frac{\partial C(\delta, \tau)}{\partial x} = \beta [C_p(\tau) - C(\delta, \tau)] \quad (1.34)$$

где:  $C(x, \tau)$  – концентрация свободного СаО в бетоне в момент времени  $\tau$  в произвольной точке с координатой  $x$ , кг СаО/кг бетона;  $C_0$  – начальная концентрация свободного СаО, кг СаО/кг бетона;  $C_p(\tau)$  – равновесная концентрация на поверхности твердого тела, кг СаО/кг бетона;  $\beta$  – коэффициент массоотдачи в жидкой среде, м/с;  $k$  – коэффициент массопроводности, м<sup>2</sup>/с;  $\delta$  – толщина стенки конструкции, м.

Окончательное решение краевой задачи (1.32) - (1.34), полученное методом интегрального преобразования Лапласа, имеет вид [102]:

$$\frac{Z(\bar{x}, Fo_m)}{Z_{\infty}(0)} = -\frac{Bi_m}{\sqrt{Bi_m^2 - 4K_m}} \sum_{i=1}^2 (-1)^i \exp[-a_i(1-\bar{x}) + a_i^2 Fo_m] \times \operatorname{erfc}\left(\frac{1-\bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} - a_i\sqrt{Fo_m}\right), \quad (1.35)$$

где:  $Bi_m = \beta \cdot \frac{\delta}{k}$  – массообменный критерий Био;  $K_m$  – коэффициент, учитывающий характеристики фаз;  $Fo_m$  – массообменный критерий Фурье.

Расчет кинетики изменения концентрации переносимого «свободного гидроксида кальция» в объеме жидкости, имеет вид:

$$\frac{Z_{\infty}(Fo_m)}{Z_{\infty}(0)} = 1 - \frac{K_m Bi_m}{\sqrt{Bi_m^2 - 4K_m Bi_m}} \sum_{i=1}^2 (-1)^{i+1} \left\{ 2\sqrt{\frac{Fo_m}{\pi}} + a_i \int_0^{Fo_m} \exp(a_i^2 Fo_m) \times \operatorname{erfc}(a_i\sqrt{Fo_m}) dFo_m \right\} \quad (1.36)$$

Полученные выражения (1.35) - (1.36) позволяют определять значение концентраций переносимого компонента по толщине конструкции в любой момент времени, а также его концентрацию в жидкой фазе на начальных этапах процесса коррозии.

## 1.9 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведенный анализ литературных источников показал, что прогнозирование долговечности строительных конструкций невозможно без комплексных расчетов конструкций с учетом массообменных и биокоррозионных процессов. При этом основные параметры, используемые в расчетах прочности на заданный срок эксплуатации, определяются на основе математических моделей коррозионных процессов.

С учетом изложенного основными задачами диссертационной работы являются: разработка физико-математической модели процесса диффузии целевого компонента «свободного» гидроксида кальция в твердой фазе цементного бетона с учетом воздействия биогенной среды, которая позволяет получить решения краевой задачи массопереноса в системе «цементный бетон - биопленка - жидкость» и дает возможность расчета одновременно кинетики и динамики массопереноса, с учетом влияния биологического фактора; постановка и проведение численного эксперимента с целью изучения влияния

коэффициентов внутреннего (массопроводности) и внешнего (массоотдачи) массопереноса на кинетику и динамику процесса; постановка и проведение натурального эксперимента для проверки адекватности и универсальности предлагаемой математической модели и разрабатываемого инженерного метода расчета.

**Во второй главе** диссертации приведены характеристики используемых материалов, оборудования, сведения об используемых методах исследования коррозионных процессов, краткая характеристика исследуемых штаммов микроорганизмов-деструкторов.

**В третьей главе** излагаются результаты разработки физико-математической модели процесса диффузии целевого компонента «свободного» гидроксида кальция в твердой фазе цементного бетона с учетом воздействия жидкой биологически активной среды, которая позволяет получить решения краевой задачи массопереноса в замкнутой системе «цементный бетон - биопленка - жидкость» и дает возможность расчета одновременно кинетики и динамики процесса массопереноса; приведены теоретические результаты расчетов по разработанной математической модели.

**В четвертой главе** приведены результаты физико-химических исследований жидкой и твердой фаз, биопленки, позволяющие судить об изменениях, происшедших в цементном камне в результате воздействия жидкой биологически активной среды.

**В пятой главе** определены основные параметры массопереноса (коэффициенты массопроводности, массоотдачи) при биокоррозии цементного камня.

**В заключении** изложены основные итоги выполненного исследования, а также перспективы дальнейшей разработки тематики диссертационной работы.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ПРИБОРЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследования на коррозионную стойкость служили образцы-кубы размером 3х3х3 см, изготовленные из портландцемента марки ПЦ 500-ДО-Н с водоцементным отношением В/Ц = 0,3. Исследуемая система составлялась из плотно подогнанных друг к другу пластин размером 1х3х3 см.

#### 2.1.1 ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

При исследовании свойств материалов в качестве вяжущего был использован портландцемент нормированного состава без минеральных добавок марки ПЦ 500-ДО-Н ЗАО «Осколцемент» (Россия, Белгородской обл., г. Старый Оскол). Установленный паспортом качества (Приложение 1) химический состав портландцемента представлен в таблице 2.1. Минералогический состав портландцемента ПЦ 500-ДО приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.1

Химический состав клинкера, %

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O
21,29	5,46	4,77	65,78	0,84	0,35	0,70

Таблица 2.2

Минералогический состав клинкера, %

C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
61,56	14,6	6,38	14,5

Строительно-технические свойства портландцемента определены методами, установленными ГОСТ 310.3-92 «Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема» и ГОСТ 310.4-92 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии» (Приложение 1). Применяемый портландцемент марки 500 соответствует требованиям ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент.

Технические условия» и ГОСТ 30515-97 «Цементы. Общие технические условия» (Приложение 1).

### 2.1.2 ВОДА

Вода, используемая для приготовления бетона, соответствует требованиям ГОСТ 23732-93 «Вода для бетона и раствора. Технические условия» (Приложение 2).

Вода не содержит пленок нефтепродуктов, жиров, масел, примесей в количествах, нарушающих сроки схватывания и твердения бетона, снижающих прочностные характеристики бетона. В качестве агрессивной среды для лабораторных исследований коррозионной стойкости бетона была использована дистиллированная вода, соответствующая требованиям ГОСТ 6709-72 «Вода дистиллированная. Технические условия» (Приложение 2).

### 2.1.3 ШТАММЫ МИКРООРГАНИЗМОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ

В биохимических экспериментах использовались следующие штаммы микроорганизмов: бактерии *Bacillus subtilis*, микромицеты *Aspergillus niger* van Tieghem. Штаммы были предоставлены ФГБУ "Государственный научно-исследовательский институт генетики и селекции промышленных микроорганизмов Национального исследовательского центра "Курчатовский институт" (НИЦ «Курчатовский институт» - ГосНИИГенетика»), г. Москва.

#### I. Паспорт штамма *Bacillus subtilis*.

1. Класс: *Fungi imperfecti*.
2. Отряд: *Eubacteriales*.
3. Семейство: *Bacillaceae*.
4. Род: *Bacillus*.
5. Вид: *Bacillus subtilis*.
6. Год открытия вида: 1835 г.
7. Коллекционный номер ВКПМ: В-2691.



8. Тип документа, номер, страна: Авторское свидетельство №1160742, СССР.
9. Родословная штамма и способ его получения: горно-луговые почвы Карпат.
10. Среда для переноса штамма: мясная вода - 1,0 л, NaCl - 5,0г/л, пептон - 10,0г/л, агар (по необходимости) - 20,0г/л, pH= 6,8-7,0. Стерилизовать при 1 атм. 30 минут. Мясная вода: 500г обезжиренного фарша залить 1л водопроводной воды, проэкстрагировать при 37-39 °С в течение 2 часов, отжать через марлю, затем прокипятить 30 минут, отфильтровать через вату и довести объем до 1л.
11. Оптимальная температура роста: 30-37 °С.
12. Производимый продукт: продуцент пектолитических ферментов (активность штамма 600 ед/мг сухого веса).
13. Штамм ВКПМ В-2691 является генетически немодифицированным штаммом.
14. Согласно действующей международной классификации микроорганизмы, относящиеся к виду *Bacillus subtilis*, являются непатогенными микроорганизмами, работа с которыми не требует специальных предосторожностей.

Для работы с непатогенными штаммами промышленного назначения дополнительно введена оценка микроорганизмов по уровню допустимой концентрации клеток в рабочей зоне (ПДК) со ссылкой на ГОСТ 12.1.007-76 (Приложение 2), предусматривающий классификацию вредных веществ на 4 класса опасности.

## II. Паспорт штамма *Aspergillus niger* van Tieghem (грибная культура).

1. Класс: *Hyphomycetes*.
2. Отряд: *Hyphomycetales* (гифомицеты).
3. Семейство: *Moniliaceae*.
4. Род: *Aspergillus*.
5. Вид: *Aspergillus niger*.
6. Год открытия вида: 1867 г.

7. Коллекционный номер ВКПМ: В-2691.
8. Среда для переноса штамма: мальт экстракт - 30,0 г/л, пептон - 1,0 г/л, агар - 20,0 г/л, вода дист. - 1,0л.
9. Оптимальная температура роста: 26 °С.
10. Применение штамма: штамм-реципиент; секвенированный геном.
11. Производимый продукт: лимонная кислота; глюкоамилаза.
12. Согласно действующей международной классификации предлагаемый штамм условно патогенен.

Так как понятие «условно патогенные микроорганизмы» не прописано в существующих российских нормативных документах, то в ГН 2.2.6.2178-07 в отношении штаммов, использующихся в промышленности, прибегают к формулировке Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) для микроорганизмов, относящихся ко второму уровню риска (которые при определенных условиях могут представлять опасность для человека). Ко II группе риска под названием «Умеренная индивидуальная опасность, низкая общественная опасность» относятся микроорганизмы, который могут вызывать заболевания, но не представляют серьёзной опасности здоровью человека, домашнего скота или окружающей среды. Риск распространения ограничен.

В то же время, согласно СП 1.3.2322-08 все штаммы родов *Aspergillus* формально отнесены к патогенам IV группы (за исключением некоторых видов, отнесенных к III группе патогенности).

#### 2.1.3.1 КУЛЬТИВИРОВАНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ.

#### ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ БЕТОННЫХ ОБРАЗЦОВ

На настоящий момент все существующие государственные стандарты по биостойкости разработаны для технических изделий в целом и не учитывают специфику многих строительных материалов (например, бетона и железобетона).

Испытания бетонных образцов на способность служить источником питания для бактерий и микромицетов (грибостойкость) и наличие у них (их компонентов) фунгицидных свойств проводили согласно стандартным методам – ГОСТ9.048-89 (метод 1) «Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические.

Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов» (приложение 2). Стоит отметить, что в настоящее время не существует государственных стандартов для проведения лабораторных испытаний на стойкость к воздействию бактерий.

Сущность метода 1 по ГОСТ 9.048-89 заключается в том, что изделия без очистки от внешних загрязнений заражают суспензией микроорганизмов и выдерживают в условиях, оптимальных для их развития, в течение 28 сут. С помощью этого метода предоставляется возможность установить, является ли материал источником питания для развития микроорганизмов без дополнительных источников минерального и органического питания. При проведении подобных испытаний используют аппаратуру, материалы и реактивы согласно ГОСТ 9.048-89. Для испытаний используют две выборки образцов: испытательную и контрольную. Испытательная выборка предназначена для определения интенсивности развития микроорганизмов и их действия на свойства изделий, контрольная выборка - для определения действия на свойства изделий повышенной влажности без учета воздействия микроорганизмов, с целью сопоставления полученных результатов.

В качестве тест-организмов использовались штаммы микроорганизмов из коллекции ВКПМ: *Aspergillus niger* van Tieghem (микроспороцет), *Bacillus subtilis* (домен-бактерии).

Питательные среды для микроорганизмов готовят согласно нижеперечисленным методикам:

1. Для переноса штаммов бактерий: п.2.1.3, п.10.
2. Для переноса штаммов микроспороцетов (грибов): мальт экстракт - 30,0 г/л, пептон - 1,0 г/л, агар - 20,0 г/л, вода дист. - 1,0л.

Суспензии спор в дистиллированной воде готовят непосредственно перед испытанием. Перед проведением опыта питательную среду стерилизуют насыщенным паром под давлением. После этого в соответствии с ГОСТ 9.048-89 поверхность образцов заражают водной суспензией спор микроорганизмов равномерным опрыскиванием или нанесением капель, не допуская их слияния.

Зараженные образцы подсушивают в боксе при температуре 25°C и относительной влажности воздуха от 70 до 90% до высыхания капель, но не более 60 мин.

Чашки Петри с образцами, зараженными спорами микроорганизмов, помещают в эксикатор, на дно которого налита дистиллированная вода (для создания высокой влажности воздушной среды, необходимой для развития микроорганизмов). Расстояние от стенок эксикатора должно быть не менее 50 мм. Контрольные чашки Петри помещаются в аналогичные условия.

Испытания проводят при температуре (29±2)°C и относительной влажности воздуха более 90%. Продолжительность испытаний составляет 28 суток. В процессе испытаний каждые 7 сут. крышки эксикаторов приоткрывают на 3 мин для доступа воздуха. Контрольные чашки Петри осматриваются через 5 суток. Если на питательной среде не наблюдается развитие микроорганизмов, то они считаются нежизнеспособными.

Таблица 2.3

Характеристика балла	Балл
Под микроскопом прорастания спор, конидий грибов и бактерий не обнаружено	0
Под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий. Под микроскопом видны немногочисленные колонии бактерий.	1
Под микроскопом виден развитый мицелий, возможно спороношение. Под микроскопом видны колонии бактерий.	2
Невооруженным глазом замечен мицелий и (или) спороношение, колонии бактерий едва видны, но отчетливо видны под микроскопом.	3
Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих менее 25 % испытываемой поверхности. То же, для бактерий.	4
Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25 % испытываемой поверхности. То же, для бактерий.	5

После образцы извлекают из эксикатора и тотчас осматривают невооруженным глазом, затем анализируют под микроскопом, после чего оценивают биостойкость каждого образца по интенсивности развития микроорганизмов-деструкторов. Оценку степени биостойкости каждого образца проводят по 5-балльной шкале (таблица 2.3).

### 2.1.3.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА МИКРООРГАНИЗМОВ

Колонии микроорганизмов в зависимости от скорости роста подсчитывают через 10-14 суток инкубации. Колонии, выросшие после первого посева, пересевают на среду Чапека-Докса в стерильных условиях, используя микробиологическую петлю. Среда Чапека-Докса включает в себя: вода дистиллированная – 1,0 г/л, сахара – 30,0 г/л, нитрат натрия ( $\text{NaNO}_3$ ) – 2,0 г/л, фосфат калия двузамещенный ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) – 1,0 г/л, сульфит магния ( $\text{MgSO}_4$ ) – 0,5 г/л, хлорид калия ( $\text{KCl}$ ) – 0,5 г/л, сульфит железа ( $\text{FeSO}_4$ ) – 0,01 г/л, агар – 15,0, pH  $7,3 \pm 0,2$ . Стерилизация при 1 атм. ( $121^\circ\text{C}$ ) – 20 мин.

Засеянные чашки Петри выдерживают в термостате в течение 4-6-х суток при температуре  $25-28^\circ\text{C}$ . Далее производят подсчет колоний на поверхности среды. Рассчитывают количество колониеобразующих единиц (КОЕ) на 1 г субстрата.

### 2.1.3.3 ИДЕНТИФИКАЦИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ

Идентификация микроорганизмов, посредством электронно-микроскопического исследования, проводится с помощью дифференциально-диагностического метода окраски микроорганизмов (метод Грама), позволяющего дифференцировать бактерии по биохимическим свойствам их клеточной стенки. Грамположительные микроорганизмы способны удерживать комплекс красителей триметилфенолового ряда с йодом, в то время как грамотрицательные микроорганизмы, имеющие другую химическую структуру клеточной стенки, не обладают способностью удерживать комплекс красителей триметилфенолового ряда с йодом.

Для проведения окраски по Граму основной фуксин Циля разводят в дистиллированной воде в пропорции 1:10 непосредственно перед использованием. Предметное стекло перед исследованием обезжиривают и делают на нем мазки исследуемых культур. Мазки следует делать тонкими, чтобы клетки равномерно распределялись на поверхности стекла и не образовывали скоплений. Препарат высушивают на воздухе, фиксируют над пламенем горелки (спиртовки) и выполняют следующие действия: на мазок накладывают полоску фильтровальной бумаги; наносят 2-3 капли карболового раствора генциана

фиолетового; по истечении 2 минут удаляют фильтровальную бумагу; далее наносят 2-3 капли раствора Люголя; выдерживают 1 минуту и сливают остатки красителя и раствора Люголя; обесцвечивают в течение 30-45 сек 96-градусным этиловым спиртом и промывают водой; наносят 2-3 капли водного раствора фуксина и выдерживают в течении 2 минут; сливают краситель и промывают водой; высушивают на воздухе и микроскопируют с иммерсионной системой.

При удачном окрашивании грамположительные бактерии имеют сине-фиолетовый цвет, а грамотрицательные - розово-красный.

Исследуемые культуры пересеваются на среду Чапека-Докса, далее культивирование посевов проводят в термостате при температуре 25-28°C до получения развитых колоний с характерными морфологическими признаками.

При идентификации микромицетов наиболее часто используется химический метод (за счет химических цветовых реакций). Метод связан с изменением цвета различных макро- и микроскопических структур грибов под действием некоторых химических реактивов. Перед идентификацией просматривают выросшие колонии в световом микроскопе. Далее готовят препараты для световой микроскопии, используя консервирующую жидкость - лактофенол. Лактофенол представляет собой смесь равных частей молочной кислоты и фенола, при положительной реакции даёт окрашивание коричневых, розово-фиолетовых, лиловых, красноватых оттенков. Идентификация микроорганизмов проводится на основании их морфолого-культуральных особенностей, используя определители и пособия [83, 118, 142-144].

При описании культуральных признаков отмечают внешний вид колоний, текстуру и их окраску, диффузию пигмента в агар [142-144].

## 2.2 ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные исследования проводились с целью изучения структурных изменений исследуемых материалов (твердой и жидкой фазы), пораженных микроорганизмами после воздействия водной агрессивной среды.

На практике для этой цели использовались методы химического и физико-химического анализа:

- количественный анализ по методу комплексонометрии;
- электрометрический метод для измерения водородного показателя pH;
- дифференциально-термический анализ;
- рентгенофлуоресцентный метод анализа образцов цементного камня;
- определение плотности, водопоглощения и пористости;
- определение физико-механических свойств цементного камня (испытание на сжатие);
- метод определения коррозионной стойкости бетонов.

### 2.2.1 КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПО МЕТОДУ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ

В экспериментальной части для определения содержания катионов кальция в воде был использован комплексометрический метод объемного анализа в соответствии с ГОСТ 23268.5-78 «Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния» (Приложение 2). Метод комплексометрического титрования основан на реакции образования внутрикомплексных соединений ионов металлов со специальными комплексообразующими органическими реагентами [120].

В качестве комплексообразователя применяется трилон Б - двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). В качестве индикатора применяются эриохром чёрный Т ( $C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$ ). Это краситель, образующий комплексные соединения с ионами металлов. Трилон Б извлекает кальций из его растворимого окрашенного комплекса, в результате чего розовая окраска раствора изменяется на сине-фиолетовую.

Ход определения: В две конические колбы для титрования отбираем по 100 мл анализируемого раствора, вводим 5 мл буферного раствора (1*n* раствор NaOH) и на кончике шпателя индикатора эриохрома чёрного Т. Окрасившийся в розовый цвет раствор титруем 0,1*n* раствором ЭДТА до появления сине-фиолетовой окраски. Для лучшего улавливания конца титрования проводим

сравнение окраски анализируемой пробы с эталонной (слегка перетитрованной) пробой. Расчет содержания катионов кальция  $q_{Ca}$  (мг/л) проводим по формуле [120]:

$$q_{Ca} = \frac{CV_{mp} \mathcal{E}_{Ca} 1000}{V}, \quad (2.1)$$

где:  $C$  – концентрация раствора трилона Б, г-экв/л;  $V_{mp}$  – объем 0,1 н раствора ЭДТА, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;  $V$  – объем пробы воды, взятый для титрования, см<sup>3</sup>;  $\mathcal{E}_{Ca}$  – эквивалентная масса кальция, г/г-экв; 1000 - коэффициент для перехода от граммов к миллиграммам.

## 2.2.2 ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ

Водородный показатель  $pH$  раствора - это величина равная обратному логарифму от концентрации ионов водорода в этом растворе  $pH = -\lg [H^+]$ . Концентрацию ионов  $H^+$  выражают в грамм-ионах на литр ( $g$ -ион/л). При 25 °С для нейтрального раствора  $C_{H^+} = C_{OH^-} = 1,004 \cdot 10^{-7}$   $g$ -ион/л;  $pH = C_{H^+} = -\lg 1,004 \cdot 10^{-7} = 7$ , для кислого –  $<7$ , для щелочного –  $>7$ .

Величина концентрации ионов водорода имеет большое значение для химических и биологических процессов. От величины рН зависит развитие и жизнедеятельность микроорганизмов, уровень агрессивного действия воды на бетон. На величину рН влияет содержание в воде карбонатов, гидроксидов, солей, подверженных гидролизу.

Существуют разные способы определения величины рН, но самым точным из них является потенциометрический. Потенциометрический метод анализа основан на измерении электродного потенциала (ЭДС). Возникновение электродного потенциала связано с электрохимическим процессом, происходящим на границе раздела «металл-раствор». Изначально необходимо составить гальванический элемент с двумя электродами, между которыми возникает разность потенциалов, при этом потенциал одного из электродов постоянен и заранее известен, и измерить разность потенциалов, т.е. ЭДС.



Ход определения: в две мерных колбы для титрования отбираем по *100 мл* анализируемого раствора. Собираем гальванический элемент и его электроды подсоединяем к *pH*-метру (ЭВ-74) [123, 138]. На электродах, погруженных в анализируемый раствор, в зависимости от концентрации в нем ионов водорода возникает различная по величине электродвижущая сила, которая компенсируется противоположно направленной ЭДС и измеряется. Пределы измерения величины *pH* на приборе - от *0* до *14*. Включают в сеть переменного тока *pH*-метр и оставляют его на *5-10* минут для стабилизации температурного режима, после чего измеряют *pH* каждого анализируемого раствора, пользуясь прилагаемой к прибору инструкции по эксплуатации.

Для проверки адекватности полученных измерений проводили дополнительное измерение уровня кислотности среды с помощью РН-метра Testo 206 РН2 (Приложение 3).

### 2.2.3 ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Дифференциально-термический анализ (ДТА) – метод исследования физических и химических превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла. Анализ проводился по стандартной методике на дериватографе Q-1500D системы «Paylic-Paylic-Erdey» (Венгрия). Дериватограф – это многофункциональная система для термического анализа, позволяющая одновременно получить следующие показатели:

- температуру испытываемой пробы (простую температурную кривую T);
- изменение массы (простую термогравиметрическую кривую TG);
- скорость изменения массы (дифференциальную кривую потери массы DTG);
- изменение энтальпии (дифференциальную температурную кривую DTA).

Данным методом можно определить содержание кальция, предварительно осадив его из раствора в виде оксалата или карбоната.

Методика подготовки образцов для исследования [119, 122]: затвердевший материал дробится до кусков размером *1-3 мм* в фарфоровой ступке. Навеска дробленого материала *1-2 г* переносится в бокс, заливается *100 %* этиловым

спиртом и оставляется на 10ч. Отделение спирта от материала производится путем фильтрации бумажным фильтром. Обезвоженный материал измельчается в ступке до порошка, проходящего через сито №008. Затем от порошка отбирается навеска равная 0,5 г, которая помещается в тигль дериватографа. Фиксируются температурная кривая и кривая потери массы вещества. Условия проведения анализа: скорость нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , диапазон температур  $20\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Анализ полученных дериватограмм проводился с учетом данных [124]. При исследовании цементного камня дифференциально-термический анализ показывает характерные эндотермические реакции, вызванные обезвоживанием гидратных новообразований и разрушением их кристаллической структуры, а также экзотермические реакции, обусловленные образованием при высоких температурах новых соединений. С помощью этого метода в цементном камне удастся определить гидроксид кальция, кальцит, гидросиликаты кальция различного состава, гидроалюминаты кальция, разнообразные комплексные соединения, различные виды и модификации гипса и другие новообразования.

Результаты расшифровки дериватограмм для подтверждения правильности проведенного анализа сопоставляют с данными, полученными с использованием других методов физико-химического анализа [121, 125].

#### 2.2.4 РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ОБРАЗЦОВ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Метод основан на анализе спектра характеристических линий вторичного флуоресцентного излучения, который возникает под действием более жесткого рентгеновского излучения. Спектральный состав вторичного излучения адекватно отражает элементный состав анализируемого образца, так как каждый атом химического элемента имеет свои характеристические линии, индивидуальные для данного элемента, а измерение интенсивности этих линий позволяет количественно оценить концентрацию вещества.

Современное оборудование для проведения РФА и соответствующее программное обеспечение позволяют быстро идентифицировать объект исследования с одновременной регистрацией спектра флуоресценции элементов.

Для РФА цементного материала применяется анализатор, в котором установлена двуханодная слаботочная рентгеновская трубка, на которую подается напряжение 10 кВ при токе 20 мкА [126]. При анализе цементных материалов используется молибденовый анод. Время одного измерения составляет 400 с. Одновременно при анализе основных химических составляющих можно фиксировать содержание микропримесей в цементном материале, таких как Cr, Ni, Cu и др.

Методика подготовки проб для исследования [126]: для измерения содержания элементов в поверхностном слое твердого образца необходимо вырезать часть образца определенного диаметра, учитывая, что чем лучше обработана плоскость поверхности, тем меньше погрешность измерения. Твердые пробы должны быть однородными с как можно меньшей шероховатостью поверхности. Диаметр таких проб должен быть в пределах от 20 до 40 мм, а толщина не больше 35 мм.

Полученные таким образом рентгенограммы представляют из себя ломанные линии с резко выделяющимися на них пиками, высота которых зависит от количественной концентрации данного элемента в образце [126]. Качественный анализ объектов исследования проводят путем сравнения полученного спектра флуоресценции образца с табличными данными наиболее характеристических пиков [129].

### 2.2.5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ, ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ И ПОРИСТОСТИ

Методы определения плотности, водопоглощения и пористости соответствуют ГОСТ 12730.0-78\* «Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости» (Приложение 2).

Плотность бетона  $\rho$  вычисляют с погрешностью до 1 кг/м<sup>3</sup> по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V} \cdot 1000, \quad (2.2)$$

где:  $m$  - масса образца, г;  $V$  - объем образца, см<sup>3</sup>.

Объем образцов вычисляют по их геометрическим размерам. Массу образцов определяют взвешиванием с погрешностью до 1 г. Истинную плотность бетона определяют путем измерения массы единицы объема измельченного высушенного образца.

Для определения истинной плотности бетона берут две навески по 10 г каждая, всыпают их в два чистых высушенных и предварительно взвешенных пикнометра, после чего каждый пикнометр с песком взвешивают. Затем оба пикнометра с навесками заливают на 2/3 их объема дистиллированной водой, перемешивают содержимое. После пикнометр освобождают от содержимого, промывают, наполняют до метки дистиллированной водой и снова взвешивают.

Истинную плотность бетона  $\rho_w$  вычисляют с погрешностью до 1 кг/м<sup>3</sup> по формуле:

$$\rho_w = \frac{m\rho_в}{m + m_1 - m_2}, \quad (2.3)$$

где:  $m$  – масса навески, кг;  $\rho_в$  – плотность воды, кг/м<sup>3</sup>;  $m_1$  – масса пикнометра с дистиллированной водой, кг;  $m_2$  – масса пикнометра с навеской и дистиллированной водой, кг.

Водопоглощение и пористость бетона определяется в соответствии с ГОСТ 12730.3-78\* «Бетоны. Методы определения водопоглощения» (Приложение 2).

Водопоглощение бетона отдельного образца  $W_m$  по массе в процентах с погрешностью до 0,1 % определяют по формуле:

$$W_m = \frac{m_c - m_в}{m_c} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

где:  $m_c$  - масса высушенного образца, г;  $m_в$  - масса водонасыщенного образца, г.

Полный объем пор бетона  $П_n$  вычисляют в процентах с погрешностью до 0,1 % по формуле:

$$P_n = \left( \frac{\rho - \rho_w}{\rho} \right) \cdot 100\% , \quad (2.5)$$

где:  $\rho_w$  - истинная плотность бетона, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho$  - плотность бетона, определенная по ГОСТ 12730.1-78\*, кг/м<sup>3</sup>.

## 2.2.6 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Важнейшей характеристикой прочности цементного камня является прочность на сжатие ( $R_c$ ), определяемая при испытании образцов статической нагрузкой по методике, установленной ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» (Приложение 2).

Подготовка образцов для исследования [127]: Испытание начинают с осмотра и обмера образцов. При осмотре выбирают и отмечают опорные грани, к которым будет приложена нагрузка. Измерение линейных размеров производят с погрешностью  $\pm 1\%$ . Далее на тщательно очищенную нижнюю опорную плиту испытательной машины (пресса) поочередно устанавливают образцы, строго центруя по нанесенным на нее рискам. Мощность пресса выбирают так, чтобы диапазон ожидаемых значений разрушающих нагрузок находился в интервале 20-80% шкалы силоизмерителя. Нагружение образцов осуществляют непрерывно с постоянной скоростью  $60 \pm 20$  кПа/с. Максимальное усилие  $F_{max}$ , Н, достигнутое в процессе испытания, принимают за величину разрушающей нагрузки. Среднюю площадь рабочего сечения образца  $A$ , м<sup>2</sup>, определяют как среднее арифметическое значение площадей его противоположных граней, соприкасающихся с плитами пресса. Сопротивление бетона сжатию для каждого образца вычисляют по формуле:

$$R_c = \alpha \frac{F}{A} , \quad (2.6)$$

где:  $F$  - разрушающая нагрузка, Н (кгс);  $A$  - площадь рабочего сечения образца, мм<sup>2</sup>;  $\alpha$  - масштабный коэффициент для приведения прочности цементного камня к прочности в образцах базового размера и формы.

### ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ БЕТОНА С УЧЕТОМ ВОЗДЕЙСТВИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ-ДЕСТРУКТОРОВ

#### 3.1 ПОСТАНОВКА И РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ МАССОПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ ДВУХСЛОЙНУЮ НЕОГРАНИЧЕННУЮ ПЛАСТИНУ

В настоящей главе диссертационного исследования представлена разработка математической модели массопереноса для процессов жидкостной коррозии цементных бетонов с учетом воздействия микроорганизмов-деструкторов.

На рис. 3.1 приведена иллюстрация физической модели процесса массопереноса «свободного» гидроксида кальция (по терминологии академика РААСН С.В. Федосова) из твердой фазы (бетона) в жидкую (воду) с учетом воздействия микроорганизмов. Поток воды примем условно неподвижным ( $v < 2$  км/ч).

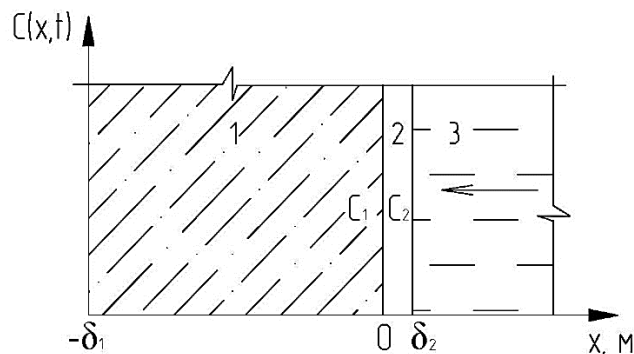


Рис. 3.1. Иллюстрация модели биообрастания бетонной конструкции:

(1) - бетон; (2) – биопленка; (3) – жидкость

С началом массообменных процессов бетона и жидкой окружающей среды, концентрация растворенного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в порах бетона начинает уменьшаться, вызывая тем самым, растворение свободных кристаллов гидроксида кальция. Уменьшение содержания гидроксида кальция в результате «вымывания» его из бетона приводит к разложению основных составляющих цементного бетона, таких как полугидрат сульфата кальция, гипс, трехкальциевый алюминат, гиллебрандит, ксонотлит и т.д. [30,31,110].

В случае биологической коррозии протекание жидкостной коррозии усложняется дополнительным воздействием микроорганизмов-деструкторов.

Система «цементный бетон - биопленка - жидкость» может быть представлена двумя находящимися в контакте неограниченными пластинами, каждая из которых характеризуется своими размерами (бетонная опора толщиной  $\delta_1$  с правой стороны покрыта биопленкой толщиной  $\delta_2$ ) и свойствами. Индексом «1» обозначается бетонная конструкция, индексом «2» - биопленка (рис. 3.1).

Задача состоит в определении изменения концентрации «свободного» гидроксида кальция во времени ( $\tau$ ) по толщине конструкции ( $x$ ).

Математическая модель массопереноса в полуограниченной двухслойной пластине может быть представлена в виде дифференциальных уравнений с граничными условиями второго рода на границе бетона с жидкостью и четвертого рода на границе между бетоном и биопленкой.

Итак, массоперенос описывается дифференциальными уравнениями массопроводности второго порядка:

$$\frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial \tau} = k_1 \cdot \frac{\partial^2 C_1(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad \tau > 0, \quad -\delta_1 \leq x \leq 0, \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial \tau} = k_2 \cdot \frac{\partial^2 C_2(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad \tau > 0, \quad 0 \leq x \leq \delta_2. \quad (3.2)$$

Здесь:  $C_1(x, \tau)$  – концентрация «свободного» гидроксида кальция в перерасчете на СаО в бетоне в момент времени  $\tau$  в произвольной точке с координатой  $x$ , (кг СаО/кг бетона);  $C_2(x, \tau)$  – концентрация «свободного» гидроксида кальция в перерасчете на СаО в биопленке в момент времени  $\tau$  в произвольной точке с координатой  $x$ , (кг СаО/кг биомассы);  $k_{1,2}$  – коэффициенты массопроводности,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\delta_1$  – толщина бетонной конструкции, м;  $\delta_2$  – толщина биопленки, м.

Начальное распределение концентраций принимается равномерным:

$$\begin{aligned} C_1(x, \tau) \Big|_{\tau=0} &= C_1(x, 0) = C_{1,0}, \\ C_2(x, \tau) \Big|_{\tau=0} &= C_2(x, 0) = C_{2,0}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

где:  $C_{1,0}$  – начальная концентрация «свободного» СаО, кг СаО/кг бетона;

$C_{2,0}$  – начальная концентрация «свободного» CaO, кг CaO/кг биомассы.

Граничные условия.

Слева:

$$\left. \frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta_1} = 0. \quad (3.4)$$

В месте контакта бетона и биопленки. Равновесие в системе подчиняется закону Генри:

$$C_1(x, \tau) \Big|_{x=0} = m \cdot C_2(x, \tau) \Big|_{x=0}, \quad (3.5)$$

где:  $m$  – константа равновесия Генри, кг биопленки/кг бетона.

$$-\rho_{бет} \cdot k_1 \cdot \left. \frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=0} = -\rho_{биом} \cdot k_2 \cdot \left. \frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (3.6)$$

где:  $\rho_{бет}, \rho_{биом}$  – плотности бетона и биомассы, кг/м<sup>3</sup>.

Справа:

$$-k_2 \cdot \left. \frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\frac{\delta_2}{\delta_1}} = q_n(\tau), \quad (3.7)$$

где:  $q_n(\tau)$  – плотность потока массы, уходящей от биопленки в поток жидкости.

Система уравнений (3.1) - (3.2) носит линейный характер, коэффициенты массопроводности, в общем случае являющиеся переменными и зависящими от концентрации величинами, вынесены за знаки математических операторов дифференцирования. При использовании зонального метода расчета, или метода «микропроцессов», весь процесс делится на  $N$  элементарных микропроцессов, в пределах каждого из которых подразумевается постоянство коэффициентов массопроводности. Таким образом нелинейная задача массопереноса сводится к совокупности  $N$  линейных задач [128].

Так как на левой границе бетонной опоры поток вещества отсутствует, граничное условие (3.4) представлено условием второго рода.

Граничные условия (3.5) и (3.6) являются условиями четвертого рода и иллюстрируют тот факт, что в месте контакта пластин концентрации «свободного» гидроксида кальция равны, а также равны плотности потоков массы.



Для решения системы (3.1) - (3.7) применяем метод интегральных преобразований Лапласа, хорошо зарекомендовавший себя при анализе задач тепломассопереноса [115]. Для упрощения решений введем безразмерные переменные и критерии подобия [128]:

$$\bar{x} = \frac{x}{\delta_1}, \quad Fo_m = \frac{k_1 \tau}{\delta_1^2}, \quad Z_1(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C_{1,0} - C_1(x, \tau)}{C_{1,0}},$$

$$Z_2(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C_{2,0} - C_2(x, \tau)}{C_{2,0}},$$

$$K_\delta = \frac{\delta_2}{\delta_1}, \quad K_k = \frac{k_2}{k_1}. \quad (3.9)$$

С учетом (3.8) преобразуем уравнение (3.1):

$$\frac{\partial Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \tau} = k_1 \frac{\partial^2 Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial x^2}. \quad (3.10)$$

Умножим уравнение (3.10) на  $\delta_1^2$  и поделим на  $k_1$ :

$$\frac{\partial Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \left( \frac{k_1 \tau}{\delta_1^2} \right)} = \frac{\partial^2 Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \left( \frac{x}{\delta_1} \right)^2}. \quad (3.11)$$

Окончательно в безразмерных координатах уравнение (3.1) примет вид:

$$\frac{\partial Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2}, \quad Fo_m > 0, \quad -1 \leq \bar{x} \leq 0. \quad (3.12)$$

Аналогично преобразуем уравнение (3.2) с учетом (3.8 - 3.9):

$$\frac{\partial Z_2(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z_2(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} \cdot K_k, \quad Fo_m > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq K_\delta, \quad (3.13)$$

где:  $Fo_m$  – критерий Фурье.

Начальные условия:

$$Z_1(\bar{x}, Fo_m) \Big|_{Fo_m=0} = Z_{1,0}(\bar{x}); \quad (3.14)$$

$$Z_2(\bar{x}, Fo_m) \Big|_{Fo_m=0} = Z_{2,0}(\bar{x}). \quad (3.15)$$

Граничные условия.

Преобразуем уравнение (3.4):

$$\left. \frac{\partial}{\partial \bar{x}} \left[ \frac{C_0 - C_1(x, \tau)}{C_0} \right] \right|_{\bar{x}=-1} = 0. \quad (3.16)$$

В итоге для левой границы (3.4):

$$\left. \frac{\partial Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=-1} = 0. \quad (3.17)$$

Преобразуем уравнение (3.5), вычитая правую и левую части уравнения из  $C_0$ .

Полученное выражение поделим на  $C_0$ . В итоге получим:

$$\left. \frac{C_0 - C_1(x, \tau)}{C_0} \right|_{x=0} = \left. \frac{C_0 - m \cdot C_2(x, \tau)}{C_0} \right|_{x=0}, \quad (3.18)$$

Введем обозначения:

$$Z_1(\bar{x}, Fo_m) \Big|_{\bar{x}=0} = \frac{C_0 - C_1(x, \tau)}{C_0}, \quad (3.19)$$

$$Z_2(\bar{x}, Fo_m) \Big|_{\bar{x}=0} = \frac{C_0 - m \cdot C_2(x, \tau)}{C_0}. \quad (3.20)$$

В месте контакта двух пластин уравнение (3.5) преобразуется к виду:

$$Z_1(\bar{x}, Fo_m) \Big|_{\bar{x}=0} = Z_2(\bar{x}, Fo_m) \Big|_{\bar{x}=0}. \quad (3.21)$$

Умножаем обе части уравнения (3.6) на  $m \cdot \delta_1$ :

$$-\rho_{\delta em} \cdot \delta_1 \cdot k_1 \cdot \frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial x} \cdot m \Big|_{x=0} = -\rho_{\delta uom} \cdot \delta_1 \cdot k_2 \cdot \frac{\partial [m \cdot C_2(x, \tau)]}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (3.22)$$

Продолжаем преобразование уравнения (3.6):

$$\rho_{\delta em} \cdot k_1 \cdot \frac{\partial [C_0 - C_1(x, \tau)]}{\partial (x/\delta_1)} \cdot m \Big|_{x=0} = \rho_{\delta uom} \cdot k_2 \cdot \frac{\partial [C_0 - m \cdot C_2(x, \tau)]}{\partial (x/\delta_1)} \Big|_{x=0} \quad (3.23)$$

Делим обе части выражения (3.23) на  $m \cdot \rho_{\delta em} \cdot C_0 \cdot k_1$ , учитывая, что  $\bar{x} = x/\delta_1$ .

$$\left. \frac{\partial [C_0 - C_1(x, \tau)]}{C_0 \cdot \partial \bar{x}} \right|_{x=0} = \frac{\rho_{\delta uom}}{\rho_{\delta em}} \cdot \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{m} \cdot \left. \frac{\partial [C_0 - m \cdot C_2(x, \tau)]}{C_0 \cdot \partial \bar{x}} \right|_{x=0}, \quad (3.24)$$

Введем обозначения:

$$Z_1(\bar{x}, Fo_m) \Big|_{\bar{x}=0} = \frac{C_0 - C_1(x, \tau)}{C_0}, \quad (3.25)$$

$$Z_2(\bar{x}, Fo_m) \Big|_{\bar{x}=0} = \frac{C_0 - m \cdot C_2(x, \tau)}{C_0}, \quad (3.26)$$

$$N = \frac{\rho_{\text{буом}}}{\rho_{\text{бет}}} \cdot \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{m}. \quad (3.27)$$

В итоге граничное условие (3.6) примет вид:

$$\left. \frac{\partial Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=0} = N \cdot \left. \frac{\partial Z_2(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=0} \quad (3.28)$$

Преобразуем уравнение (3.7). Величина  $q_H(\tau)$  в общем случае зависит от времени, но может считаться постоянной в микропроцессе.

$$-\rho_{\text{буон}} \cdot k_2 \cdot \frac{1}{m} \cdot \left. \frac{\partial [m \cdot C_2(x, \tau)]}{\partial x} \right|_{x=K\delta} = q_H. \quad (3.29)$$

Продолжим преобразование уравнения (3.7):

$$\rho_{\text{буон}} \cdot k_2 \cdot \frac{1}{m} \cdot \left. \frac{\partial [C_0 - m \cdot C_2(x, \tau)]}{C_0 \cdot \partial x} \right|_{x=K\delta} = \frac{q_H}{C_0}. \quad (3.30)$$

Поделим обе части уравнения (3.30) на  $\rho_{\text{буон}} \cdot k_2 \cdot \frac{1}{m}$  и умножим на  $\delta_2$ .

$$\delta_2 \cdot \left. \frac{\partial [C_0 - m \cdot C_2(x, \tau)]}{\partial x} \right|_{x=K\delta} = \frac{q_H \cdot m \cdot \delta_2}{\rho_{\text{буон}} \cdot k_2 \cdot C_0}. \quad (3.31)$$

В безразмерных координатах уравнение (3.7) примет вид:

$$\delta_2 \cdot \left. \frac{\partial [Z_2(\bar{x}, Fo_m)]}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=K\delta} = \frac{q_H \cdot m \cdot \delta_2}{\rho_{\text{буон}} \cdot k_2 \cdot C_0}. \quad (3.32)$$

Далее умножаем правую часть выражения (3.32) на  $\rho_{\text{бет}}$  и делим на  $\delta_1$ :

$$\delta_2 \cdot \left. \frac{\partial [Z_2(\bar{x}, Fo_m)]}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=K\delta} = \frac{q_H \cdot m \cdot \delta_2 \cdot \rho_{\text{бет}}}{\rho_{\text{буон}} \cdot k_2 \cdot C_0 \cdot \delta_1}. \quad (3.33)$$

Обозначим:

$$K_\delta = \frac{\delta_2}{\delta_1}; Ki_H = \frac{q_H \cdot \rho_{\text{бет}}}{\delta_2 \cdot \rho_{\text{буон}} \cdot k_2 \cdot C_0}; Ki_H^* = m \cdot Ki_H \cdot K_\delta. \quad (3.34)$$

$$\left. \frac{\partial Z_2(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=K\delta} = Ki_H^*, \quad (3.35)$$

где:  $Ki_H^*$  - массообменный критерий Кирпичева.

Применим к уравнению (3.12) преобразования Лапласа по временной переменной [115]:

$$L\left[\frac{dZ_1(\bar{x}, Fo_m)}{dFo_m}\right] = sZ_1(\bar{x}, s) - Z_{1,0}(\bar{x}), \quad (3.36)$$

$$L\left[\frac{d^2Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{d\bar{x}^2}\right] = \frac{d^2Z_1(\bar{x}, s)}{d\bar{x}^2}. \quad (3.37)$$

В итоге решение уравнения (3.12) с учетом начального условия (3.14) в области изображений по методу Лапласа будет иметь вид:

$$\frac{d^2Z_1(\bar{x}, s)}{d\bar{x}^2} - sZ_1(\bar{x}, s) + Z_{1,0}(\bar{x}) = 0. \quad (3.38)$$

Аналогично для уравнения (3.13):

$$\frac{d^2Z_2(\bar{x}, s)}{d\bar{x}^2} \cdot K_k - sZ_2(\bar{x}, s) + Z_{2,0}(\bar{x}) = 0. \quad (3.39)$$

Граничные условия. Слева:

$$\frac{dZ_1(-1, s)}{d\bar{x}} = 0. \quad (3.40)$$

В месте контакта двух пластин:

$$\frac{dZ_1(0, s)}{d\bar{x}} = N \cdot \frac{dZ_2(0, s)}{d\bar{x}}, \quad (3.41)$$

$$Z_1(0, s) = Z_2(0, s) \quad (3.42)$$

Справа:

$$\frac{dZ_2(K_\delta, s)}{d\bar{x}} = \frac{Ki_H^*}{s}. \quad (3.43)$$

Решения уравнений (3.38) и (3.39) в области изображений по Лапласу имеет вид:

$$Z_1(\bar{x}, s) = Ach(\sqrt{s}\bar{x}) + Bsh(\sqrt{s}\bar{x}) - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Z_{1,0}(\xi) sh[\sqrt{s}(\bar{x} - \xi)] d\xi, \quad (3.44)$$

$$Z_2(\bar{x}, s) = Cch(\sqrt{s}\sqrt{K_k}\bar{x}) + Dsh(\sqrt{s}\sqrt{K_k}\bar{x}) - \frac{1}{\sqrt{s \cdot K_k}} \int_0^{\bar{x}} Z_{2,0}(\xi) sh[\sqrt{s \cdot K_k}(\bar{x} - \xi)] d\xi. \quad (3.45)$$

Дифференцируем полученные выражения (3.44) и (3.45) по  $\bar{x}$ :

$$\frac{dZ_1(\bar{x}, s)}{d\bar{x}} = A\sqrt{s}sh(\sqrt{s}\bar{x}) + B\sqrt{s}ch(\sqrt{s}\bar{x}) - \int_0^{\bar{x}} Z_{1,0}(\xi) ch[\sqrt{s}(\bar{x} - \xi)] d\xi, \quad (3.46)$$

$$\frac{dZ_2(\bar{x}, s)}{d\bar{x}} = C\sqrt{s}\sqrt{K_k}sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k}\bar{x}) + D\sqrt{s}\sqrt{K_k}ch(\sqrt{s}\sqrt{K_k}\bar{x}) - \int_0^{\bar{x}} Z_{2,0}(\xi) ch[\sqrt{s \cdot K_k}(\bar{x} - \xi)] d\xi. \quad (3.47)$$

Согласно уравнению (3.21) получаем:

$$Ach(0) + Bsh(0) = Cch(0) + Dsh(0), \quad (3.48)$$

$$A = C. \quad (3.49)$$

Используем условие (3.17) и с учетом, что  $sh(-x) = -shx$  и  $ch(-x) = chx$ , получим:

$$-A\sqrt{s}sh\sqrt{s} + B\sqrt{s}ch\sqrt{s} - \int_0^1 Z_{1,0}(\xi)ch[\sqrt{s}(1-\xi)]d\xi = 0. \quad (3.50)$$

Введем обозначение:

$$J_1 = \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^1 Z_{1,0}(\xi)ch[\sqrt{s}(1-\xi)]d\xi = 0. \quad (3.51)$$

С учетом (3.51) выражение (3.50) примет вид:

$$Ash\sqrt{s} + Bch\sqrt{s} - J_1 = 0. \quad (3.52)$$

Согласно условию (3.43) с учетом (3.49) получаем:

$$A\sqrt{s}\sqrt{K_k}sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k}x) \Big|_{x=K\delta} + D\sqrt{s}\sqrt{K_k}ch(\sqrt{s}\sqrt{K_k}x) \Big|_{x=K\delta} - \int_0^{\bar{x}} Z_{2,0}(\xi)ch[\sqrt{s}\cdot K_k(\bar{x} - \xi)]d\xi \Big|_{x=K\delta} = \frac{Ki_H^*}{s}. \quad (3.53)$$

Введем обозначение  $\sqrt{S_2} = \sqrt{s}\cdot\sqrt{K_k}\cdot K_\delta$ . В итоге уравнение (3.53) примет вид:

$$Ash\sqrt{S_2} + Dch\sqrt{S_2} - \frac{1}{\sqrt{s}\sqrt{K_k}} \int_0^{K\delta} Z_{2,0}(\xi)ch[\sqrt{s}\cdot K_k(K_\delta - \xi)]d\xi = \frac{Ki_H^*}{s\sqrt{s}\sqrt{K_k}}. \quad (3.54)$$

Введем обозначение:

$$J_2 = \frac{1}{\sqrt{s}\sqrt{K_k}} \int_0^{K\delta} Z_{2,0}(\xi)ch[\sqrt{s}\cdot K_k(K_\delta - \xi)]d\xi. \quad (3.55)$$

В итоге получим:

$$Ash\sqrt{S_2} + Dch\sqrt{S_2} - J_2 = \frac{Ki_H^*}{s\sqrt{s}\sqrt{K_k}}. \quad (3.56)$$

Выразим  $A$  из уравнения (3.56):

$$A = -\frac{Dch\sqrt{S_2}}{sh\sqrt{S_2}} + \frac{J_2}{sh\sqrt{S_2}} + \frac{Ki_H^*}{s\sqrt{s}\sqrt{K_k}sh\sqrt{S_2}}. \quad (3.57)$$

С учетом (3.28) получим:

$$B\sqrt{s} = D\sqrt{s}\sqrt{K_k}N. \quad (3.58)$$

Подставим (3.58) в (3.52):

$$Ash\sqrt{s} + DN\sqrt{K_k}ch\sqrt{s} - J_1 = 0. \quad (3.59)$$

Далее выразим  $A$  из (3.59):

$$A = -\frac{DN\sqrt{K_k}ch\sqrt{s}}{sh\sqrt{s}} + \frac{J_1}{sh\sqrt{s}}. \quad (3.60)$$

Приравняем выражения (3.57) и (3.60):

$$\begin{aligned}
& -\frac{Dch\sqrt{S_2}}{sh\sqrt{S_2}} + \frac{J_2}{sh\sqrt{S_2}} + \frac{Ki_H^*}{s\sqrt{s}\sqrt{K_k}sh\sqrt{S_2}} = -\frac{DN\sqrt{K_k}ch\sqrt{s}}{sh\sqrt{s}} + \frac{J_1}{sh\sqrt{s}}; \quad (3.61) \\
& D\left[\frac{ch\sqrt{S_2}}{sh\sqrt{S_2}} - \frac{N\sqrt{K_k}ch\sqrt{s}}{sh\sqrt{s}}\right] = \frac{J_2}{sh\sqrt{S_2}} + \frac{Ki_H^*}{s\sqrt{s}\sqrt{K_k}sh\sqrt{S_2}} - \frac{J_1}{sh\sqrt{s}}; \\
& D\left[\frac{ch\sqrt{S_2}sh\sqrt{s} - N\sqrt{K_k}ch\sqrt{s}sh\sqrt{S_2}}{sh\sqrt{S_2}sh\sqrt{s}}\right] = \frac{J_2s\sqrt{s}\sqrt{K_k}sh\sqrt{S_2} + Ki_H^*sh\sqrt{s} - J_1s\sqrt{s}\sqrt{K_k}sh\sqrt{S_2}}{sh\sqrt{S_2}sh\sqrt{s}s\sqrt{s}\sqrt{K_k}sh\sqrt{S_2}}.
\end{aligned}$$

Введем обозначение:

$$y_1(s) = ch\sqrt{S_2}sh\sqrt{s} - N\sqrt{K_k}ch\sqrt{s}sh\sqrt{S_2}. \quad (3.62)$$

$$y_2(s) = J_2s\sqrt{s}\sqrt{K_k}sh\sqrt{S_2} + Ki_H^*sh\sqrt{s} - J_1s\sqrt{s}\sqrt{K_k}sh\sqrt{S_2}. \quad (3.63)$$

В итоге:

$$D\left[\frac{y_1(s)}{sh\sqrt{S_2}sh\sqrt{s}}\right] = \frac{y_2(s)}{sh\sqrt{S_2}sh\sqrt{s}s\sqrt{s}\sqrt{K_k}sh\sqrt{S_2}}. \quad (3.64)$$

Тогда:

$$D = \frac{y_2(s)}{y_1(s)s\sqrt{s}\sqrt{K_k}}. \quad (3.65)$$

Подставим (3.65) в (3.58) и получим:

$$B = \frac{N \cdot y_2(s)}{y_1(s)s\sqrt{s}}. \quad (3.66)$$

Подставим (3.65) в (3.60) и получим:

$$A = -\frac{y_2(s)ch\sqrt{s} \cdot N}{y_1(s)s\sqrt{s}sh\sqrt{s}} + \frac{J_1}{sh\sqrt{s}}. \quad (3.67)$$

$$A = \frac{J_1y_1(s)s\sqrt{s} - y_2(s)ch\sqrt{s} \cdot N}{y_1(s)s\sqrt{s}sh\sqrt{s}}. \quad (3.68)$$

Введем обозначение:

$$y_3(s) = J_1y_1(s)s\sqrt{s} - y_2(s)ch\sqrt{s} \cdot N. \quad (3.69)$$

В итоге получим:

$$A = \frac{y_3(s)}{y_1(s)s\sqrt{s}sh\sqrt{s}} \quad (3.70)$$

$$A = C. \quad (3.71)$$

В итоге решения уравнений (3.44) и (3.45) в области изображений по Лапласу примут вид:

$$Z_1(\bar{x}, s) = \frac{y_3(s)ch(\sqrt{s}\bar{x})}{y_1(s)s\sqrt{s}sh\sqrt{s}} + \frac{y_2(s)sh(\sqrt{s}\bar{x})}{y_1(s)s\sqrt{s}} - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Z_{1,0}(\xi)sh[\sqrt{s}(\bar{x} - \xi)]d\xi, \quad (3.72)$$

$$Z_2(\bar{x}, s) = \frac{y_3(s)ch(\sqrt{s}\sqrt{K_k x})}{y_1(s)s\sqrt{s}sh\sqrt{s}} + \frac{y_2(s)sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k x})}{y_1(s)s\sqrt{s}\sqrt{K_k}} - \frac{1}{\sqrt{s \cdot K_k}} \int_0^{\bar{x}} Z_{2,0}(\xi)sh[\sqrt{s \cdot K_k}(\bar{x} - \xi)]d\xi. \quad (3.73)$$

Возвращаем в оригиналы первое и второе слагаемые выражений (3.72) и (3.73). Рассмотрим первое слагаемое выражения (3.72). Преобразуя числитель, получим:

$$\begin{aligned} y_3(s) &= J_1 y_1(s)s\sqrt{s} - y_2(s)ch\sqrt{s} \cdot N = J_1 s\sqrt{s}(ch\sqrt{S_2}sh\sqrt{s} - N\sqrt{K_k}ch\sqrt{s}sh\sqrt{S_2}) - \\ &- Nch\sqrt{s}(J_2 s\sqrt{s}\sqrt{K_k}sh\sqrt{S_2} + Ki_H^* sh\sqrt{s} - J_1 s\sqrt{s}\sqrt{K_k}sh\sqrt{S_2}) = \\ &= J_1 s\sqrt{s}sch\sqrt{S_2}sh\sqrt{s} - J_1 s\sqrt{s}N\sqrt{K_k}ch\sqrt{s}sh\sqrt{S_2} - Nch\sqrt{s}J_2 s\sqrt{s}\sqrt{K_k}sh\sqrt{S_2} - \\ &- Nch\sqrt{s} \cdot Ki_H^* \cdot sh\sqrt{s} + Nch\sqrt{s} \cdot J_1 s\sqrt{s}\sqrt{K_k}sh\sqrt{S_2} = J_1 s\sqrt{s}sch\sqrt{S_2}sh\sqrt{s} - \\ &- NJ_2 ch\sqrt{s}s\sqrt{s}\sqrt{K_k}sh\sqrt{S_2} - NKi_H^* sh\sqrt{s}sch\sqrt{s} \end{aligned} \quad (3.74)$$

Подставим (3.47) в первое слагаемое выражения (3.72) и сократим на  $s\sqrt{s} \cdot sh\sqrt{s}$

$$[I] = \frac{J_1 ch\sqrt{S_2} ch(\sqrt{s} \bar{x})}{y_1(s)}. \quad (3.75)$$

Приравняем знаменатель выражения (3.75) к нулю:

$$y_1(s) = ch\sqrt{S_2}sh\sqrt{s} - N\sqrt{K_k}ch\sqrt{s}sh\sqrt{S_2} = 0. \quad (3.76)$$

Перейдем от гиперболических функций к тригонометрическим по известному правилу:

$$ch\sqrt{s} = \cos \mu_m; sh\sqrt{s} = \frac{1}{i} \sin \mu_m. \quad (3.77)$$

Возвращаем в оригиналы:

$$\frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s}) \cos(i\sqrt{S_2}) - N\sqrt{K_k} \cos(i\sqrt{s}) \frac{1}{i} \sin(i\sqrt{S_2}) = 0. \quad (3.78)$$

$$\frac{\sin \mu_m}{\cos \mu_m} = N\sqrt{K_k} \frac{\sin(\mu_m \sqrt{K_k} K_\delta)}{\cos(\mu_m \sqrt{K_k} K_\delta)}. \quad (3.79)$$

В результате получаем трансцендентное характеристическое уравнение для поиска корней:

$$tg\mu_m = N\sqrt{K_k} tg(\mu_m \sqrt{K_k} K_\delta). \quad (3.80)$$

$$[I] = \int_0^{|\bar{x}|} Z_{1,0}(\xi) \left\{ \frac{ch[\sqrt{s}(|\bar{x}| - \xi)] ch\sqrt{S_2} ch(\sqrt{s} x)}{\sqrt{s}(ch\sqrt{S_2}sh\sqrt{s} - N\sqrt{K_k}ch\sqrt{s}sh\sqrt{S_2})} \right\} d\xi. \quad (3.81)$$

Тогда числитель выражения (3.81) примет вид:

$$\begin{aligned}
[I]_{числ} &= \cos[i\sqrt{s}(1-\xi)] \cos[i\sqrt{s}\sqrt{K_k}K_\delta] \cos(i\sqrt{s}\bar{x}) = \\
&= \cos[\mu_m(1-\xi)] \cos[\mu_m\sqrt{K_k}K_\delta] \cos(\mu_m\bar{x}).
\end{aligned} \tag{3.82}$$

Дифференцируем знаменатель выражения (3.81) по  $s$ :

$$\begin{aligned}
[I]_{знам}' &= (\sqrt{s})' (ch\sqrt{S_2}sh\sqrt{s} - N\sqrt{K_k}ch\sqrt{s}sh\sqrt{S_2}) + \\
&+ \sqrt{s} (ch\sqrt{S_2}sh\sqrt{s} - N\sqrt{K_k}ch\sqrt{s}sh\sqrt{S_2})' = \\
&= \sqrt{s} \left( \frac{1}{2\sqrt{s}} ch(\sqrt{s}\sqrt{K_k}K_\delta) ch\sqrt{s} + \frac{1}{2\sqrt{s}} \sqrt{K_k}K_\delta sh\sqrt{s} sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k}K_\delta) - \right. \\
&- N\sqrt{K_k} \frac{1}{2\sqrt{s}} sh\sqrt{s} sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k}K_\delta) + \\
&+ N\sqrt{K_k} ch(\sqrt{s}\sqrt{K_k}K_\delta) \frac{1}{2\sqrt{s}} ch(\sqrt{s}\sqrt{K_k}K_\delta) \left. \right) = \frac{1}{2} ((ch\sqrt{s}sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k}K_\delta) \cdot \\
&\cdot (1 - NK_kK_\delta) - sh\sqrt{s}sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k}K_\delta)\sqrt{K_k}(K_\delta - N)).
\end{aligned} \tag{3.83}$$

Продолжим преобразование:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}\psi_1'(s) &= \frac{1}{2} (\cos(i\sqrt{s}) \cos(i\sqrt{s}\sqrt{K_k}K_\delta) (1 - NK_kK_\delta) - \\
&- \frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s}) \frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s}\sqrt{K_k}K_\delta) \sqrt{K_k}(K_\delta - N)).
\end{aligned} \tag{3.84}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}\psi_1'(\mu_m) &= \frac{1}{2} (\cos \mu_m \cos(\mu_m\sqrt{K_k}K_\delta) (1 - NK_kK_\delta) - \\
&- \sin \mu_m \sin(\mu_m\sqrt{K_k}K_\delta) \sqrt{K_k}(K_\delta - N)).
\end{aligned}$$

Окончательно решение для (3.81) запишется в виде:

$$L^{-1}[I] = 2 \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{\cos[\mu_m\sqrt{K_k}K_\delta] \cos(\mu_m\bar{x})}{\psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo) \int_0^{1-\xi} Z_{1,0}(\xi) \cos(\mu_m(1-\xi)) d\xi. \tag{3.85}$$

Проверим на наличие нулевого корня:

$$[I]_{числ}|_{s=0} = \left[ 1 + \frac{s(1-\xi)^2}{2!} + \dots \right] \left[ 1 + \frac{s\sqrt{K_k}K_\delta}{2!} + \dots \right] \left[ 1 + \frac{s\bar{x}^2}{2!} + \dots \right] \Big|_{s=0} = 1 \tag{3.86}$$

$$[I]_{знам} = \sqrt{s} \left\{ \left[ \left[ \sqrt{s} + \frac{\sqrt{s}^3}{3!} + \dots \right] \left[ 1 + \frac{s(\sqrt{K_k}K_\delta)^2}{2!} + \dots \right] - N\sqrt{K_k} \left[ 1 + \frac{s}{2!} + \dots \right] \cdot \right. \right. \\
\left. \left. \cdot \left[ \sqrt{s}\sqrt{K_k}K_\delta + \frac{(\sqrt{s}\sqrt{K_k}K_\delta)^3}{3!} + \dots \right] \right\} \tag{3.87}$$

Продифференцируем полученное выражение (3.87) по  $s$ :



$$\begin{aligned}
[I]_{\text{знам}}' &= (s)' \left\{ \left[ 1 + \frac{s}{3!} + \dots \right] \left[ 1 + \frac{s(K_k K_\delta)^2}{2!} + \dots \right] + N\sqrt{K_k} \left[ 1 + \frac{s}{2!} + \dots \right] \cdot \right. \\
&\quad \left. \cdot \left[ \sqrt{K_k} K_\delta + \frac{s(\sqrt{K_k} K_\delta)^3}{3!} + \dots \right] \right\}_{s=0} + \\
&+ s \left\{ \left[ 1 + \frac{s}{3!} + \dots \right] \left[ 1 + \frac{s(K_k K_\delta)^2}{2!} + \dots \right] + N\sqrt{K_k} \left[ 1 + \frac{s}{2!} + \dots \right] \left[ \sqrt{K_k} K_\delta + \frac{s(K_k K_\delta)^3}{3!} + \dots \right] \right\}' = \\
&= 1 + NK_k K_\delta.
\end{aligned} \tag{3.88}$$

Итак, нулевое решение:

$$L^{-1}[I]_{s=0} = \frac{1}{1 + NK_k K_\delta} \int_0^1 Z_{1,0}(\xi) d\xi, \tag{3.89}$$

В итоге первое слагаемое (3.74) примет вид:

$$\begin{aligned}
L^{-1}[I] &= \frac{1}{1 + NK_k K_\delta} \int_0^1 Z_{1,0}(\xi) d\xi - \\
&- 2 \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{\cos[\mu_m \sqrt{K_k} K_\delta] \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^1 Z_{1,0}(\xi) \cos(\mu_m (1 - \xi)) d\xi.
\end{aligned} \tag{3.90}$$

Рассмотрим второе слагаемое выражения (3.74). Сокращая на  $s\sqrt{s} \cdot sh\sqrt{s}$ , получим:

$$[II] = -\frac{NJ_2 ch\sqrt{s} K_k K_\delta ch(\sqrt{s} \bar{x})}{y_1(s)} = -N \int_0^{K_\delta} Z_{2,0}(\xi) \left[ \frac{ch[\sqrt{s} \sqrt{K_k} (K_\delta - \xi)] ch\sqrt{s} ch(\sqrt{s} \bar{x})}{\sqrt{s} y_1(s)} \right] d\xi. \tag{3.91}$$

Для множества корней запишем:

$$L^{-1}[II] = -2N \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m) \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^{K_\delta} Z_{2,0}(\xi) [\mu_m \sqrt{K_k} (K_\delta - \xi)] d\xi. \tag{3.92}$$

Нулевое решение для (3.92):

$$L^{-1}[II]_{s=0} = -\frac{N}{1 + NK_k K_\delta} \int_0^{K_\delta} Z_{2,0}(\xi) d\xi. \tag{3.93}$$

Окончательно второе слагаемое (3.74) примет вид:

$$\begin{aligned}
L^{-1}[II] &= -N \left\{ \frac{1}{1 + NK_k K_\delta} \int_0^{K_\delta} Z_{2,0}(\xi) d\xi + \right. \\
&+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m) \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^{K_\delta} Z_{2,0}(\xi) [\mu_m \sqrt{K_k} (K_\delta - \xi)] d\xi.
\end{aligned} \tag{3.94}$$

Рассмотрим третье слагаемое выражения (3.74):

$$[III] = -\frac{NKi_H^* sh\sqrt{s} ch\sqrt{s} ch(\sqrt{s} \bar{x})}{y_1(s) s\sqrt{s} sh\sqrt{s}} = -\frac{NKi_H^* ch\sqrt{s} ch(\sqrt{s} \bar{x})}{y_1(s) s\sqrt{s}}. \tag{3.95}$$

Преобразуем числитель выражения (3.95):

$$ch\sqrt{s} ch(\sqrt{s} \bar{x}) = \cos(\mu_m) \cdot \cos(\mu_m \bar{x}). \tag{3.96}$$

Производная знаменателя:

$$\psi'(s) = \frac{s}{2} \psi_1'(\mu_m). \quad (3.97)$$

В итоге получим:

$$L^{-1}[III] = 2NK_i^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m) \cos(\mu_m \bar{x})}{\mu_m^2 \psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo). \quad (3.98)$$

Проверим на наличие нулевого корня. Числитель примет вид:

$$ch\sqrt{s}ch(\sqrt{s}\bar{x}) = \left[ 1 + \frac{s}{2!} + \dots \right] \left[ 1 + \frac{s\bar{x}^{-2}}{2!} + \dots \right]; \quad (3.99)$$

Аналогично знаменатель примет вид:

$$\begin{aligned} s\sqrt{s}y_1(s) &= s\sqrt{s}(ch\sqrt{S_2}sh\sqrt{s} - N\sqrt{K_k}ch\sqrt{s}sh\sqrt{S_2}) = \\ &= s\sqrt{s} \left[ \left[ \sqrt{s} + \frac{\sqrt{s}^3}{3!} + \dots \right] \left[ 1 + \frac{s(\sqrt{K_k}K_\delta)^2}{2!} + \dots \right] + \right. \\ &\quad \left. + N\sqrt{K_k} \left[ 1 + \frac{s}{2!} + \dots \right] \left[ \sqrt{s}\sqrt{K_k}K_\delta + \frac{(\sqrt{s})^3(\sqrt{K_k}K_\delta)^3}{3!} + \dots \right] \right] \\ &= s^2 \left\{ \left[ 1 + \frac{s}{3!} + \dots \right] \left[ 1 + \frac{s(\sqrt{K_k}K_\delta)^2}{2!} + \dots \right] + \right. \\ &\quad \left. + N\sqrt{K_k} \left[ 1 + \frac{s}{2!} + \dots \right] \left[ \sqrt{K_k}K_\delta + \frac{(\sqrt{K_k}K_\delta)^3}{3!} + \dots \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.100)$$

В результате имеем  $s^2 = 0$ . Далее:

$$\varphi(s)|_{s=0} = 1. \quad (3.101)$$

В результате:

$$\begin{aligned} \varphi'(s)|_{s=0} &= \left[ 1 + \frac{s}{2!} + \dots \right]' \left[ 1 + \frac{s\bar{x}}{2!} + \dots \right] + \left[ 1 + \frac{s}{2!} + \dots \right] \left[ 1 + \frac{s\bar{x}}{2!} + \dots \right]' = \\ &= \frac{1 + \bar{x}^{-2}}{2}; \end{aligned} \quad (3.102)$$

$$\psi_1(s)|_{s=0} = 1 + NK_k K_\delta; \quad (3.103)$$

$$\begin{aligned}
\psi_1'(s)|_{s=0} &= \left[1 + \frac{s}{3!} + \dots\right]' \left[1 + \frac{sK_k K_\delta^2}{2!} + \dots\right] + \left[1 + \frac{s}{3!} + \dots\right] \left[1 + \frac{sK_k K_\delta^2}{2!} + \dots\right]' + \\
&+ N\sqrt{K_k} \left[1 + \frac{s}{2!} + \dots\right]' \left[\sqrt{K_k} K_\delta + \frac{s(\sqrt{K_k} K_\delta)^3}{3!} + \dots\right] + \\
&+ N\sqrt{K_k} \left[1 + \frac{s}{2!} + \dots\right] \left[\sqrt{K_k} K_\delta + \frac{s(\sqrt{K_k} K_\delta)^3}{3!} + \dots\right]' = \\
&= \frac{1 + K_k K_\delta (3K_\delta + 3N + NK_k K_\delta^2)}{6}.
\end{aligned} \tag{3.104}$$

Для уравнения (3.98):

$$\begin{aligned}
L^{-1}[III]_{s=0} &= (-NK_i^*) \left[ \frac{\varphi(0)}{\psi_1(0)} Fo_m + \frac{\varphi'(0)}{\psi_1(0)} - \frac{\varphi(0)\psi_1'(0)}{(\psi_1(0))^2} \right] = \\
&= (-NK_i^*) \left\{ \frac{Fo_m}{1 + NK_k K_\delta} + \frac{1 + x^{-2}}{2(1 + NK_k K_\delta)} - \frac{1 + K_k K_\delta (3K_\delta + 3N + NK_k K_\delta^2)}{6(1 + NK_k K_\delta)^2} \right\},
\end{aligned} \tag{3.105}$$

$$\begin{aligned}
L^{-1}[III] &= NK_i^* \left[ \sum_{m=1}^{\infty} 2 \frac{\cos(\mu_m) \cos(\mu_m \bar{x})}{\mu_m^2 \psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) - \frac{1}{1 + NK_k K_\delta} \left[ Fo_m + \frac{1 + x^{-2}}{2} - \right. \right. \\
&\left. \left. - \frac{1 + K_k K_\delta (3K_\delta + 3N + NK_k K_\delta^2)}{6(1 + NK_k K_\delta)} \right] \right].
\end{aligned} \tag{3.106}$$

Рассмотрим второе слагаемое уравнения (3.72):

$$\frac{Ny_2(s)sh(\sqrt{s\bar{x}})}{y_1(s)s\sqrt{s}} = \frac{Nsh(\sqrt{s\bar{x}})}{s\sqrt{s}y_1(s)} \left[ J_2 s\sqrt{s}\sqrt{K_k} sh\sqrt{S} - J_1 s\sqrt{s}\sqrt{K_k} sh\sqrt{S_2} + Ki_H^* \sqrt{s} \right] \tag{3.107}$$

Продолжим преобразования выражения (3.107):

$$\frac{Nsh(\sqrt{s\bar{x}})}{y_1(s)s\sqrt{s}} J_1 s\sqrt{s}\sqrt{K_k} sh\sqrt{S_2} = \frac{N\sqrt{K_k} J_1 sh\sqrt{S_2} sh(\sqrt{s\bar{x}})}{y_1(s)}. \tag{3.108}$$

С учетом (3.51) получим:

$$\frac{N\sqrt{K_k} J_1 sh\sqrt{S_2} sh(\sqrt{s\bar{x}})}{y_1(s)} = N\sqrt{K_k} \int_0^1 Z_{1,0}(\xi) \left\{ \frac{ch[\sqrt{s}(1-\xi)] sh\sqrt{S_2} sh(\sqrt{s\bar{x}})}{\sqrt{s}y_1(s)} \right\} d\xi. \tag{3.109}$$

Преобразуем числитель выражения (3.109):

$$\begin{aligned}
ch[\sqrt{s}(1-\xi)] sh\sqrt{s}\sqrt{K_k} K_\delta sh(\sqrt{s\bar{x}}) &= \\
&= \cos\left[i\sqrt{s}(1-\xi)\right] \frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s}\sqrt{K_k} K_\delta) \frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s\bar{x}}) = \\
&= -\cos[\mu_m(1-\xi)] \frac{1}{i} \sin(\mu_m\sqrt{K_k} K_\delta) \frac{1}{i} \sin(\mu_m\bar{x}).
\end{aligned} \tag{3.110}$$

Знаменатель выражения (3.109) преобразуем аналогично (3.81-3.85).

$$L^{-1}[IV] = -2N\sqrt{K_k} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m \sqrt{K_k K_\delta}) \sin(\mu_m \bar{x})}{\psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^1 Z_{1,0}(\xi) \cos[\mu_m(1-\xi)] d\xi. \quad (3.111)$$

Найдем нулевой корень:

$$\begin{aligned} [IV]_{s=0} &= \left[ 1 + \frac{s(1-\xi)^2}{2!} + \dots \right] \left[ \sqrt{s} \sqrt{K_k K_\delta} + \frac{(\sqrt{s} \sqrt{K_k K_\delta})^3}{3!} + \dots \right] \left[ \sqrt{s} \bar{x} + \frac{\sqrt{s} \bar{x}^3}{3!} + \dots \right] = \\ &= s \left\{ \left[ 1 + \frac{s(1-\xi)^2}{2!} + \dots \right] \left[ \sqrt{K_k K_\delta} + \frac{s(\sqrt{K_k K_\delta})^3}{3!} + \dots \right] \left[ \bar{x} + \frac{\bar{x}^3}{3!} + \dots \right] \right\} = 0. \end{aligned} \quad (3.112)$$

Нулевой корень отсутствует.

Рассмотрим следующее слагаемое выражения (3.107):

$$\begin{aligned} [V] &= \sqrt{K_k} J_2 s \sqrt{s} sh \sqrt{S} \frac{N sh(\sqrt{s} \bar{x})}{s \sqrt{s} y_1(s)} = N J_2 \sqrt{K_k} \frac{sh \sqrt{s} sh(\sqrt{s} \bar{x})}{y_1(s)} = \\ &= N \int_0^{K_\delta} Z_{2,0}(\xi) \left\{ \frac{sh \sqrt{s} sh(\sqrt{s} \bar{x}) ch[\sqrt{s} \sqrt{K_k} (K_\delta - \xi)]}{y_1(s) \sqrt{s}} \right\} d\xi. \end{aligned} \quad (3.113)$$

Для множества корней запишем:

$$L^{-1}[V] = -2N \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m \bar{x}) \sin(\mu_m)}{\psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^1 Z_{2,0}(\xi) \cos[\mu_m \sqrt{K_k} (K_\delta - \xi)] d\xi. \quad (3.114)$$

В числителе стоит перемножение двух синусов, следовательно, нулевой корень будет равен нулю.

Рассмотрим последнее слагаемое (3.107):

$$[VI] = Ki_H^* \frac{\sqrt{K_k} sh \sqrt{s} sh(\sqrt{s} \bar{x})}{y_1(s) s \sqrt{s}}. \quad (3.115)$$

$$L^{-1}[VI] = Ki_H^* N \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m \bar{x}) \sin(\mu_m)}{\mu_m^2 \psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m). \quad (3.116)$$

Анализируем наличие нулевого корня:

$$\begin{aligned} \varphi(s) &= sh \sqrt{s} sh(\sqrt{s} \bar{x}) = \left[ \sqrt{s} + \frac{\sqrt{s}^3}{3!} + \dots \right] \left[ \sqrt{s} \bar{x} + \frac{(\sqrt{s} \bar{x})^3}{3!} + \dots \right] = \\ &= s \left[ 1 + \frac{s}{3!} + \dots \right] \left[ \bar{x} + \frac{\bar{x}^3}{3!} + \dots \right] \end{aligned} \quad (3.117)$$

В результате получим:

$$\varphi(s) = s \varphi_1(s); \quad \varphi_1(s)|_{s=0} = \bar{x}; \quad \psi_1(s)|_{s=0} = 1 + NK_k K_\delta. \quad (3.118)$$

Нулевое решение:

$$L^{-1}[VI] = Ki_H^* N \left\{ \frac{\bar{x}}{1 + NK_k K_\delta} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m \bar{x}) \sin(\mu_m)}{\mu_m^2 \psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \right\}. \quad (3.119)$$

Общее решение (3.72) будет иметь вид:

$$\begin{aligned} Z_1(\bar{x}, Fo_m) = & \frac{1}{1 + NK_k K_\delta} \int_0^1 Z_{1,0}(\xi) d\xi + \\ & + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m) \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^{K_\delta} Z_{1,0}(\xi) \cos[\mu_m \sqrt{K_k} (K_\delta - \xi)] d\xi - \\ & - N \left[ \frac{1}{1 + NK_k K_\delta} \int_0^1 Z_{2,0}(\xi) d\xi + \right. \\ & + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m) \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^{K_\delta} Z_{2,0}(\xi) \cos[\mu_m \sqrt{K_k} (K_\delta - \xi)] d\xi + \\ & + NK_i H^* \left\{ 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m) \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) - \right. \\ & - \frac{1}{1 + NK_k K_\delta} \left[ Fo_m + \frac{1 + \bar{x}^2}{2} - \frac{1 + K_k K_\delta (3K_\delta + 3N + NK_k K_\delta^2)}{6(1 + NK_k K_\delta)} \right] - \\ & - 2N \sqrt{K_k} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m \sqrt{K_k} K_\delta) \sin(\mu_m \bar{x})}{\psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^1 Z_{1,0}(\xi) \cos[\mu_m (1 - \xi)] d\xi - \\ & - 2N \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m) \sin(\mu_m \bar{x})}{\psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^{K_\delta} Z_{2,0}(\xi) \cos[\mu_m \sqrt{K_k} (K_\delta - \xi)] d\xi + \\ & \left. + NK_i H^* \left\{ \frac{\bar{x}}{1 + NK_k K_\delta} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m) \sin(\mu_m \bar{x})}{\psi_1'(\mu_m) \mu_m^2} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \right\} \right] - \\ & \varphi(N, K_k, K_\delta) = \frac{1 + K_k K_\delta (3K_\delta + 3N + NK_k K_\delta^2)}{6(1 + NK_k K_\delta)}. \end{aligned} \quad (3.120)$$

Равномерное начальное распределение:

$$Z_{1,0}(\xi) = Z_{2,0}(\xi) = 1. \quad (3.122)$$

$$\int_0^1 Z_0(\xi) d\xi = \int_0^1 d\xi = 1. \quad (3.123)$$

$$-N \int_0^{K_\delta} Z_0(\xi) d\xi = -NK_\delta. \quad (3.124)$$

$$\int_0^1 Z_{1,0}(\xi) \cos[\mu_m (1 - \xi)] d\xi = \int_0^1 \cos[\mu_m (1 - \xi)] d\xi = \frac{\sin \mu_m}{\mu_m}. \quad (3.125)$$

$$\int_0^{K_\delta} Z_{2,0}(\xi) \cos[\mu_m \sqrt{K_k} (1 - \xi)] d\xi = \frac{\sin(\mu_m \sqrt{K_k} K_\delta)}{\mu_m \sqrt{K_k}}. \quad (3.126)$$

Учитывая (3.122-3.126) перепишем выражение (3.120):

$$\begin{aligned}
Z_1(\bar{x}, Fo_m) &= \frac{1}{1 + NK_k K_\delta} (1 - NK_\delta - NKi_H^* \left[ Fo_m + \frac{(1 - \bar{x})^2}{2} - \varphi(N, K_k, K_\delta) \right]) \\
&+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m)}{\mu_m \psi_1'(\mu_m)} \left\{ \cos(\mu_m \sqrt{K_k K_\delta}) \cos(\mu_m \bar{x}) - \sqrt{K_k K_\delta} \sin(\mu_m \sqrt{K_k K_\delta}) \sin(\mu_m \bar{x}) \right\} \cdot \\
&\cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) - 2N \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m \sqrt{K_k K_\delta})}{\mu_m \sqrt{K_k}} \cos[\mu_m (1 + \bar{x})] \exp(-\mu_m^2 Fo_m) + \\
&+ 2NKi_H^* \frac{\cos(\mu_m (1 + \bar{x}))}{\psi_1'(\mu_m) \mu_m^2} \exp(-\mu_m^2 \bar{x}).
\end{aligned} \tag{3.127}$$

Рассмотрим выражение (3.73):

$$Z_2(\bar{x}, s) = \frac{y_3(s) ch(\sqrt{s} \sqrt{K_k \bar{x}})}{y_1(s) s \sqrt{s} sh \sqrt{s}} + \frac{y_2(s) sh(\sqrt{s} \sqrt{K_k \bar{x}})}{y_1(s) s \sqrt{s} \sqrt{K_k}}. \tag{3.128}$$

Согласно выражению (3.74):

$$y_3(s) = J_1 s \sqrt{s} ch \sqrt{S_2} sh \sqrt{s} - NJ_2 ch \sqrt{s} s \sqrt{s} \sqrt{K_k} sh \sqrt{S_2} - NKi_H^* sh \sqrt{s} ch \sqrt{s}. \tag{3.129}$$

Подставим (3.129) в первое слагаемое выражения (3.128):

$$\begin{aligned}
[I] &= \frac{J_1 ch \sqrt{s} \sqrt{K_k K_\delta} ch(\sqrt{s} \sqrt{K_k \bar{x}})}{y_1(s)} = \\
&= \int_0^1 Z_{1,0}(\xi) ch[\sqrt{s}(1 - \xi)] d\xi \frac{ch \sqrt{s} \sqrt{K_k K_\delta} ch(\sqrt{s} \sqrt{K_k \bar{x}})}{y_1(s) \sqrt{s}} = \\
&= \int_0^1 Z_{1,0}(\xi) \left\{ \frac{ch \sqrt{s} \sqrt{K_k K_\delta} ch(\sqrt{s} \sqrt{K_k \bar{x}}) ch[\sqrt{s}(1 - \xi)]}{y_1(s) \sqrt{s}} \right\} d\xi.
\end{aligned} \tag{3.130}$$

В области оригиналов выражение (3.130) будет иметь вид:

$$L^{-1}[I] = 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m \sqrt{K_k K_\delta}) \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^1 Z_{1,0}(\xi) \cos[\mu_m (1 - \xi)] d\xi. \tag{3.131}$$

Итак, нулевое решение:

$$L^{-1}[\varphi(s)]_{s=0} = \frac{1}{1 + NK_k K_\delta} \int_0^1 Z_{1,0}(\xi) d\xi. \tag{3.132}$$

Второе слагаемое выражения (3.128):

$$\begin{aligned}
[II] &= -\frac{NJ_2 ch\sqrt{s} ch(\sqrt{s}\sqrt{K_k x})}{y_1(s)} = \\
&= -N \int_0^{K\delta} Z_{2,0}(\xi) \frac{ch[\sqrt{s}\sqrt{K_k}(K_\delta - \xi)] ch\sqrt{s} ch(\sqrt{s}\sqrt{K_k x})}{y_1(s)\sqrt{s}} d\xi = \\
&= \int_0^1 Z_{1,0}(\xi) \left\{ \frac{ch\sqrt{s}\sqrt{K_k} K_\delta ch(\sqrt{s}\sqrt{K_k x}) ch[\sqrt{s}(1-\xi)]}{\sqrt{s}\sqrt{K_k} y_1(s)} \right\} d\xi.
\end{aligned} \tag{3.133}$$

Нулевое решение:

$$L^{-1}[II]_{s=0} = -\frac{N}{1 + NK_k K_\delta} \int_0^{K\delta} Z_{2,0}(\xi) d\xi. \tag{3.134}$$

В итоге в области оригиналов выражение (3.133) будет иметь вид:

$$L^{-1}[II] = -2N \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m \sqrt{K_k x}) \cos(\mu_m)}{\psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m K_k) \int_0^{K\delta} Z_{2,0}(\xi) \cos[\mu_m \sqrt{K_k}(K_\delta - \xi)] d\xi. \tag{3.135}$$

Рассмотрим третье слагаемое выражения (3.129):

$$[III] = -\frac{NKi_H^* ch\sqrt{s} ch(\sqrt{s}\sqrt{K_k x})}{y_1(s)s\sqrt{s}}. \tag{3.136}$$

Выражение для нахождения множества корней:

$$L^{-1}[III] = 2NKi_H^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m \sqrt{K_k x}) \cos(\mu_m)}{\mu_m^2 \psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 K_k Fo_m). \tag{3.137}$$

Нулевой корень:

$$L^{-1}[III]_{s=0} = -NKi_H^* \left[ \frac{K_k Fo_m}{1 + NK_k K_\delta} + \frac{1 + K_k^{-2}}{2(1 + NK_k K_\delta)} - \frac{1 + K_k K_\delta (3K_\delta + 3N + NK_k K_\delta^2)}{6(1 + NK_k K_\delta)^2} \right] \tag{3.138}$$

Рассмотрим второе слагаемое выражения (3.128):

$$\begin{aligned}
y_2(s) sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k x}) &= \\
&= [J_2 s\sqrt{s}\sqrt{K_k} sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k} K_\delta) + J_2 s\sqrt{s}\sqrt{K_k} sh\sqrt{s} + Ki_H^* sh\sqrt{s}] sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k x}).
\end{aligned} \tag{3.139}$$

$$\begin{aligned}
\frac{J_1 s\sqrt{s}\sqrt{K_k} sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k} K_\delta) sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k x})}{s\sqrt{s}\sqrt{K_k} y_1(s)} &= \\
&= \int_0^1 Z_{1,0}(\xi) \left\{ \frac{sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k} K_\delta) sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k x}) sh(\sqrt{s}(1-\xi))}{\sqrt{s} y_1(s)} \right\} d\xi.
\end{aligned} \tag{3.140}$$

Подробно рассмотрим числитель в (3.140):

$$\begin{aligned} & sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k}K_\delta)sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k}x)ch(\sqrt{s}(1-\xi)) = \\ & = \frac{1}{i^2} \sin(\mu_m\sqrt{K_k}K_\delta) \frac{1}{i} \sin(\mu_m\sqrt{K_k}x) \cos[\mu_m(1-\xi)] \end{aligned} \quad (3.141)$$

В итоге будем иметь:

$$L^{-1}[IV] = -2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m\sqrt{K_k}K_\delta) \sin(\mu_m\sqrt{K_k}x)}{\psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 K_k F o_m) \int_0^1 Z_{1,0}(\xi) \cos \mu_m((1-\xi)) d\xi \quad (3.142)$$

Нулевой корень отсутствует.

$$[V] = \frac{J_2 sh\sqrt{s}sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k}x)}{y_1(s)} = \frac{1}{\sqrt{K_k}} \int_0^{K_\delta} Z_{2,0}(\xi) \left\{ \frac{sh\sqrt{s}sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k}x)ch[\sqrt{s}\sqrt{K_k}(K_\delta-\xi)]}{\sqrt{s}y_1(s)} \right\} d\xi. \quad (3.143)$$

В этом случае числитель (3.143):

$$\begin{aligned} [V] &= \frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s}) \frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s}x) \cos[i\sqrt{s}\sqrt{K_k}(K_\delta-\xi)] = \\ &= -\sin \mu_m \sin(\mu_m x) \cos[\mu_m\sqrt{K_k}(K_\delta-\xi)] \end{aligned} \quad (3.144)$$

Выражение для множества корней:

$$L^{-1}[V] = \frac{-2}{\sqrt{K_k}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m) \sin(\mu_m\sqrt{K_k}x)}{\psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 K_k F o_m) \int_0^1 Z_{2,0}(\xi) \cos[\mu_m\sqrt{K_k}(K_\delta-\xi)] d\xi. \quad (3.145)$$

Нулевой корень равен нулю.

Следующее слагаемое выражения (3.128):

$$[VI] = \frac{Ki_H^* sh\sqrt{s}sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k}x)}{\sqrt{K_k} s \sqrt{s} y_1(s)} = \frac{Ki_H^*}{\sqrt{K_k}} \frac{sh\sqrt{s}sh(\sqrt{s}\sqrt{K_k}x)}{s \sqrt{s} y_1(s)}. \quad (3.146)$$

В этом случае числитель (3.146):

$$[VI] = \frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s}) \frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s}\sqrt{K_k}x) = \frac{1}{i^2} \sin \mu_m \sin(\mu_m\sqrt{K_k}x). \quad (3.147)$$

Тогда решение в оригиналах:

$$L^{-1}[VI] = \frac{2Ki_H^*}{\sqrt{K_k}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m) \sin(\mu_m\sqrt{K_k}x)}{\mu_m^2 \psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 K_k F o_m). \quad (3.148)$$

Определяем наличие нулевого корня:

$$\varphi(s) = \left[ \sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \dots \right] \left[ \sqrt{s}\sqrt{K_k}x + \frac{(\sqrt{s}\sqrt{K_k}x)^3}{3!} + \dots \right] = \sqrt{K_k}x' \quad (3.149)$$



Тогда нулевое решение:

$$L^{-1}[VI] = \frac{K_k \bar{x}}{1 + NK_k K_\delta} \frac{Ki_H^*}{\sqrt{K_k}} = \frac{Ki_H^* \bar{x}}{1 + NK_k K_\delta}. \quad (3.150)$$

В итоге общее решение будет иметь вид:

$$\begin{aligned} Z_2(\bar{x}, Fo_m) &= \frac{1}{1 + NK_k K_\delta} \int_0^1 Z_{1,0}(\xi) d\xi - N \int_0^{K_\delta} Z_{2,0}(\xi) d\xi + Ki_H^* (\bar{x} - Fo_m K_k K_\delta) + \\ &+ NK_i^* \left[ \frac{1 + K_k K_\delta (3K_\delta + 3N + NK_k K_\delta^2)}{6(1 + NK_k K_\delta)} - \frac{1 + K_k \bar{x}^{-2}}{2} \right] + \\ &+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m \sqrt{K_k} (K_\delta - \bar{x}))}{\psi_1'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 K_k Fo_m) \int_0^1 Z_{1,0}(\xi) \cos[\mu_m (1 - \xi)] d\xi - \\ &- 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\psi_1'(\mu_m)} \left\{ N \cos \mu_m \cos(\mu_m \sqrt{K_k} \bar{x}) + \frac{1}{\sqrt{K_k}} \sin \mu_m \sin(\mu_m \sqrt{K_k} \bar{x}) \right\} * \\ &* \exp(-\mu_m^2 K_k Fo_m) \int_0^{K_\delta} Z_{2,0}(\xi) \cos[\mu_m \sqrt{K_k} (K_\delta - \xi)] d\xi + \\ &+ 2 Ki_H^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\psi_1'(\mu_m) \mu_m^2} \left\{ N \cos \mu_m \cos[\mu_m \sqrt{K_k} \bar{x}] + \frac{1}{\sqrt{K_k}} \sin \mu_m \sin[\mu_m \sqrt{K_k} \bar{x}] \right\} * \\ &* \exp(-\mu_m^2 K_k Fo_m). \end{aligned} \quad (3.151)$$

$$\varphi(K_k, N, K_\delta) = \frac{1 + K_k K_\delta (3K_\delta + 3N + NK_k K_\delta^2)}{6(1 + NK_k K_\delta)}. \quad (3.152)$$

Равномерное начальное распределение:

$$Z_{1,0}(\xi) = Z_{2,0}(\xi) = 1. \quad (3.153)$$

$$\int_0^1 Z_0(\xi) d\xi = \int_0^1 d\xi = 1. \quad (3.154)$$

$$-N \int_0^{K_\delta} Z_0(\xi) d\xi = -NK_\delta. \quad (3.155)$$

$$\int_0^1 Z_{1,0}(\xi) \cos[\mu_m (1 - \xi)] d\xi = \int_0^1 \cos[\mu_m (1 - \xi)] d\xi = \int_0^1 \frac{\sin(\mu_m (\xi - 1))}{\mu_m} = \frac{\sin \mu_m}{\mu_m}. \quad (3.156)$$

$$\begin{aligned} \int_0^{K_\delta} Z_{2,0}(\xi) \cos[\mu_m \sqrt{K_k} (1 - \xi)] d\xi &= \frac{\sin(\sqrt{K_k} (K_\delta - 1) \mu_m) + \sin(\mu_m \sqrt{K_k})}{\mu_m \sqrt{K_k}} = \\ &= \frac{\sin(\mu_m \sqrt{K_k} K_\delta)}{\mu_m \sqrt{K_k}}. \end{aligned} \quad (3.157)$$

Итоговые решения будут иметь вид:

$$Z_1(\bar{x}, Fo_m) = \frac{1}{1 + NK_k K_\delta} \left\{ 1 - NK_\delta + NKi_H^* \left[ Fo_m + \frac{(1-\bar{x})^2}{2} + \varphi(K_k, N, K_\delta) \right] \right\} +$$

$$+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_m^2 \psi_1'(\mu_m)} (\mu_m \sin \mu_m \left[ \cos(\mu_m \bar{x}) \cos(\mu_m \sqrt{K_k} K_\delta) - \sqrt{K_k} K_\delta \sin(\mu_m \bar{x}) \sin(\mu_m \sqrt{K_k} K_\delta) \right] -$$

$$- \frac{N}{\sqrt{K_k}} \cos(\mu_m (1 + \bar{x})) \exp(-\mu_m^2 Fo_m). \quad (3.158)$$

$$Z_2(\bar{x}, Fo_m) = \frac{1}{1 + NK_k K_\delta} (1 - NK_\delta + Ki_H^* [\bar{x} - Fo_m K_k K_\delta] + NKi_H^* (\varphi(K_k, N, K_\delta) -$$

$$- \frac{1 + K_k \bar{x}^2}{2}) - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{J}{\mu_m^2 \psi_1'(\mu_m)} (\mu_m \sin \mu_m \cos[\mu_m \sqrt{K_k} (K_\delta - \bar{x})] -$$

$$- \frac{\mu_m}{\sqrt{K_k}} \sin(\mu_m \sqrt{K_k} K_\delta) \left[ N \cos \mu_m \cos(\mu_m \sqrt{K_k} \bar{x}) + \frac{1}{\sqrt{K_k}} \sin \mu_m \sin(\mu_m \sqrt{K_k} \bar{x}) \right] +$$

$$+ Ki_H^* \left[ N \cos \mu_m \cos(\mu_m \sqrt{K_k} \bar{x}) + \frac{1}{\sqrt{K_k}} \sin \mu_m \sin(\mu_m \sqrt{K_k} \bar{x}) \right] \exp(-\mu_m^2 K_k Fo_m). \quad (3.159)$$

Здесь:  $\mu_m$  - корни характеристического уравнения;

$$\varphi(K_k, N, K_\delta) = \frac{1 + K_k K_\delta (3K_\delta + 3N + NK_k K_\delta^2)}{6(1 + NK_k K_\delta)}; \quad J = \int_0^1 Z_{1,0}(\xi) \cos[\mu_m (1 - \xi)] d\xi;$$

$$tg \mu_m = N \sqrt{K_k} tg(\mu_m \sqrt{K_k} K_\delta).$$

Определение корней характеристических уравнений (3.158 - 3.159) выполнялось в программе MathCAD. В результате:  $\mu_m = \frac{\pi}{2} (2m - 1)$ , где  $m$  - число членов ряда.

Выражения (3.158) - (3.159) в совокупности позволяют осуществлять необходимые расчеты процессов массопереноса целевого компонента («свободного» гидроксида кальция) из внутренних слоев бетона к границе раздела фаз, а также позволяют определить кинетику процессов, обозначенных краевой задачей (3.1- 3.7).

## 3.2 РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.

### ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

С целью оценки адекватности предложенной математической модели, учитывающей степень влияния биологического фактора на закономерности

протекания процессов массопереноса «свободного» гидроксида кальция при коррозионной деструкции бетона в жидкой среде, были выполнены численные эксперименты.

Рис. 3.2 иллюстрирует зависимость безразмерных концентраций от массообменного критерия Кирпичева. При увеличении массообменного критерия Кирпичева появляются большие градиенты концентраций.

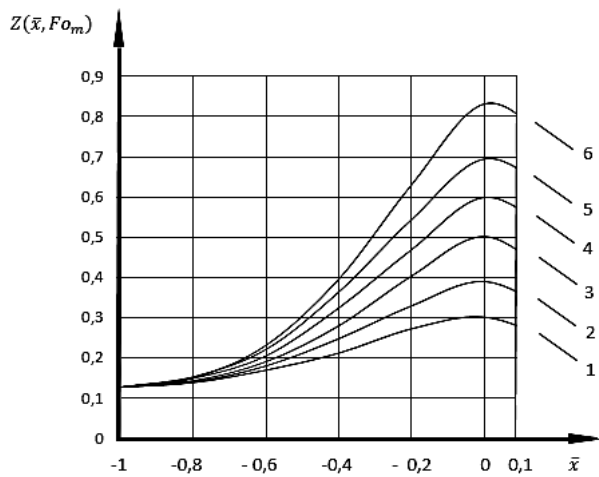


Рис. 3.2 Профили безразмерных концентраций по толщине бетона и биопленки при  $K_k = 1$ ;  $K_\delta = 0,1$ ;  $N = 1$ ;

$Fo_m = 1$  с различными значениями  $Ki_H^*$ : 1 - 0,5; 2 - 1; 3 - 1,5; 4 - 2; 5 - 2,5; 6 - 3.

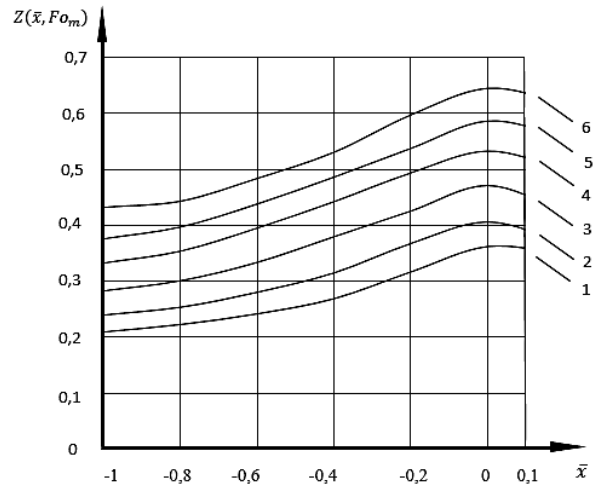


Рис. 3.3 Профили безразмерных концентраций по толщине бетона и биопленки при  $K_k = 1$ ;  $K_\delta = 0,1$ ;  $N = 1$ ;

$Ki_H^* = 0,5$  с различными значениями  $Fo_m^*$ : 1 - 0,5; 2 - 1; 3 - 1,5; 4 - 2; 5 - 2,5; 6 - 3.

Кривые рис. 3.3 иллюстрируют динамику безразмерных концентраций переносимого компонента при различных значениях массообменного критерия Фурье.

На рис. 3.4 представлены результаты расчета для различных чисел коэффициента  $N$ , учитывающего характеристики фаз. Из рис. 3.4 видно, что с увеличением  $N$  динамика и кинетика процесса интенсифицируются.

Полученные зависимости дают возможность решения обратной задачи, когда имеющиеся экспериментальные данные с помощью данной модели позволят прогнозировать численное значение «свободного» гидроксида кальция по толщине конструкции и биопленки [130-136].

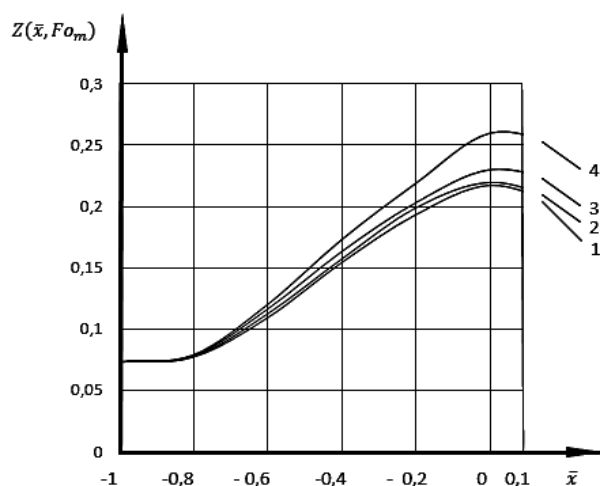


Рис. 3.4 Профили безразмерных концентраций по толщине бетона и биопленки при  $K_k = 1$ ;  $K_\delta = 0,1$ ;  $Fo_m = 1$ ;  $Ki_H^* = 0,5$  с различными значениями  $N$ : 1 - 0,01; 2 - 0,05; 3 - 0,1; 4 - 0,5.

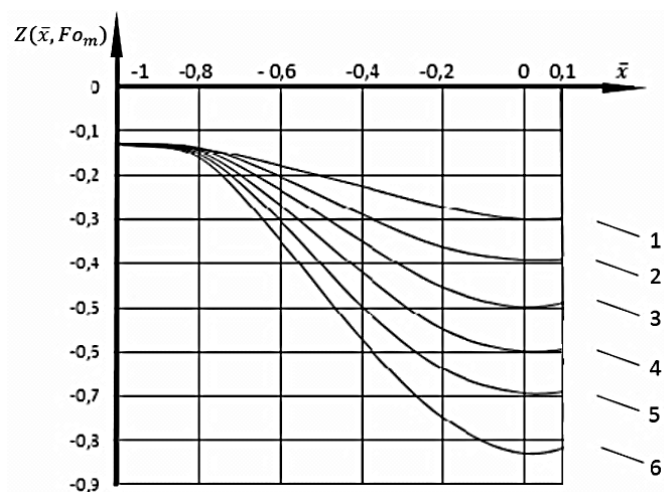


Рис. 3.5 Профили безразмерных концентраций по толщине бетона и биопленки при  $K_k = 1$ ;  $K_\delta = 0,1$ ;  $N = 1$ ;  $Fo_m = 1$  с различными значениями  $Ki_H^*$ : 1 = - 0,5; 2 = - 1; 3 = - 1,5; 4 = -2; 5 = - 2,5; 6 = - 3.

Принятые выражения позволяют определять значение концентраций переносимого компонента по толщине как бетонной конструкции, так и в самой биопленке, в любой момент времени, а также дают возможность расчета концентрации «свободного» гидроксида кальция в жидкой фазе, расчета кинетики процесса по твердой, жидкой фазам и в биопленке, что в конечном итоге позволяет с минимальной погрешностью прогнозировать долговечность и надежность строительных конструкций. Однако, указанные расчеты возможны только при наличии объективной информации о характеристиках массопереноса – коэффициентах массопроводности и массоотдачи конкретных коррозионных процессов, которые могут быть получены в ходе экспериментальных исследований.

## ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА БИОКОРРОЗИИ БЕТОНА

### 4.1 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение процесса массопереноса проводилось в соответствии с ГОСТ 27677 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний» (Приложение 2). Суть метода заключается в сравнении значений показателей, характеризующих коррозионную стойкость образцов, помещенных в водную среду с учетом дополнительного микробиологического воздействия, со значениями показателей контрольных образцов, подвергавшихся действию лишь водной среды. Задача эксперимента установить степень воздействия микроорганизмов на коррозионную стойкость цементного камня.

Объектами исследования на коррозионную стойкость служили образцы-кубы размером 3х3х3 см, изготовленные из портландцемента марки ПЦ 500-ДО с водоцементным отношением В/Ц = 0,3. Исследуемая система составлялась из плотно подогнанных друг к другу пластин размером 1х3х3 см.

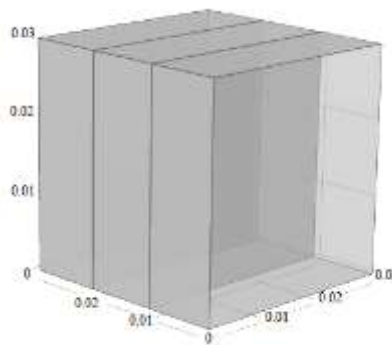


Рис. 4.1. Схема образца для испытаний на  
коррозионную стойкость (размеры указаны в м)

Образцы изготавливались из растворов нормальной густоты. После 28-суточного предварительного твердения (условия твердения: температура  $20 \pm 2$  °C и относительная влажность воздуха 50-70 % в соответствии с ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний» (Приложение 2)) образцы заражали суспензиями микроорганизмов (*Aspergillus niger* van Tieghem, *Bacillus subtilis*) и выдерживали в условиях, оптимальных для их развития, в течение 28 сут.

В качестве реакционной среды при изучении процесса коррозии использовалась дистиллированная вода ( $pH=6,6$ ).

Анализ кинетики коррозионных процессов с учетом биологического фактора становится возможным на основе результатов исследования жидкой и твердой фаз, а также иных методов, позволяющих судить об изменениях, происшедших в цементном камне и жидкости в результате комплексного взаимодействия.

#### 4.2 ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Методика проведения испытаний на коррозионную стойкость бетона в агрессивных средах соответствует ГОСТ 27677-88 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний» (Приложение 2).

Для проведения испытаний разработан «Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов» [141]. Технический результат достигается тем, что прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов содержит сосуд для жидкости, элемент крепления исследуемого образца, запорное устройство. Элемент крепления образца размещен в объеме сосуда и присоединен к его крышке (рис. 4.2).

Методика проведения испытания: для исследования процессов коррозии строительных материалов подготавливают сосуд 1, устанавливают в отверстия 5 запорные устройства 6 и 7 и термометр 8. Затем в сосуд заливают, используя мерную шкалу 9, жидкость, например, воду, в необходимом количестве. На сетчатую площадку  $b$  элемента крепления 3, присоединенную с помощью стержней  $a$  к крышке 2, укладывают образец строительного материала  $A$ , например, бетонный куб. После чего, крышку устанавливают (навинчивают) на сосуд, при этом по мерной шкале отмечают объем жидкости с учетом объема образца. Сосуд с образцом устанавливают на опорную поверхность подставки  $B$ . Крупная сетка опорной поверхности обеспечивает доступ воздуха к стенке сосуда 4 с примерно одинаковыми параметрами по температуре, влажности и подвижности. Температуру жидкости в сосуде контролируют термометром 8. После

выдерживания образца в жидкости в течение времени, требуемого условиями эксперимента, жидкость из сосуда (в нужном количестве) сливают по шлангу *c* в емкость (не показана) для последующего титрования. Затем снимают крышку и извлекают образец.

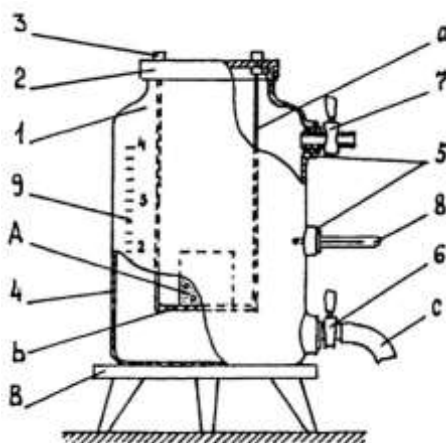


Рис. 4.2. Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов:

- 1 - сосуд; 2 - крышка; 3 - элемент крепления;  
 4 - стенка сосуда; 5 - отверстия; 6 и 7 – запорные устройства; 8 - термометр;  
 9 - мерная шкала; A - образец строительного материала; B - подставка;  
 a - стержни; b - сетчатая площадка; c - сливной шланг.

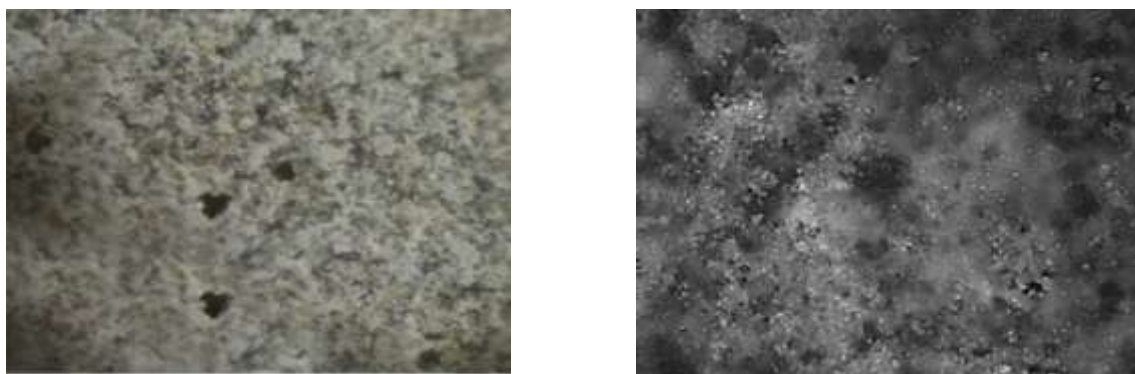
#### 4.3 СИНТЕЗ МЕТОДИК ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА, АНАЛИЗ И ОБРАБОТКА ДАННЫХ

При выполнении исследования применялись следующие методы физико-химического анализа: электронно-микроскопический (ЭМ), химический, термографический (ДТА), рентгенофлуоресцентный (РФА), испытания на прочность.

**Электронная микроскопия.** Исследование микроструктуры поверхности цементных образцов при разном увеличении проводилось на микроскопе Meiji Techno (Япония).

При детальном изучении образцов цементного камня, подвергавшихся микробному и грибковому воздействию в водной среде в течении 90 суток, отмечается раскрытие и увеличение пор в 2-2,5 раза в диаметре, по сравнению с контрольными образцами (рис. 4.3, 4.4). При исследовании поверхности образцов, подверженных действию микромицетов, были отмечены новообразования – продукты процесса

коррозии, природа возникновения которых связана с ферментативной деятельностью гриба *Aspergillus niger*. В данном случае имеет место кристаллизация оксалатов и цитратов кальция, под влиянием органических кислот, выделяемых микроорганизмами. Химическое исследование проб экстраклеточных растворов подтвердило содержание в них лимонной и щавельной кислот.



а)

б)

Рис. 4.3. Снимки поверхности цементного камня, не подвергавшегося микробиологическому воздействию: а – (x60), б – (x200).

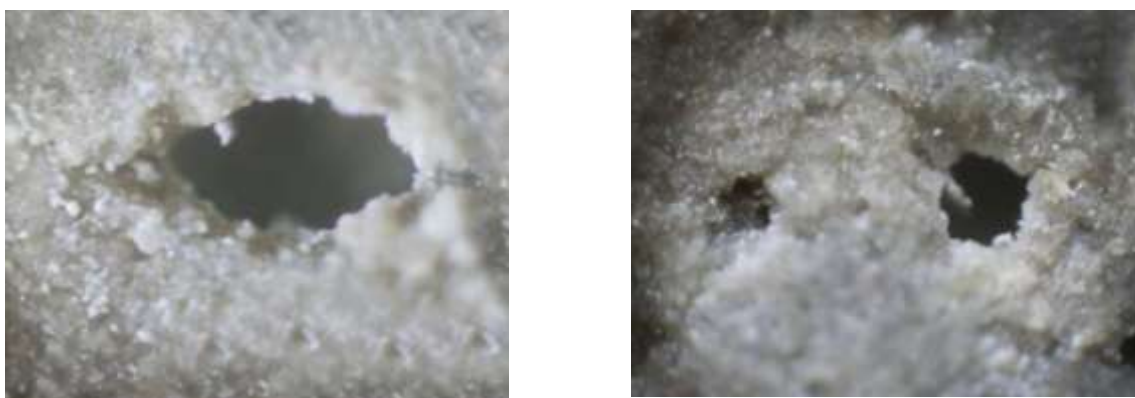


Рис. 4.4. Снимки (x60) поверхности цементного камня при биоповреждении

Испытания цементного камня на способность служить источником питания для биодеструкторов проводили согласно ГОСТ9.048-89 (метод 1).

На снимках поверхности цементного камня (рис. 4.5) видно, что уже на 28 сутки выдерживания образцов в водной среде, микроорганизмы образуют пленку светлого цвета. Формирование биопленок (рис. 4.6), как правило, начинается с заселения субстрата бактериальными клетками. Последующий рост гетеротрофных организмов обеспечивается, в этом случае, в основном за счёт метаболитов первичных организмов или за счет органических соединений, поступающих извне.



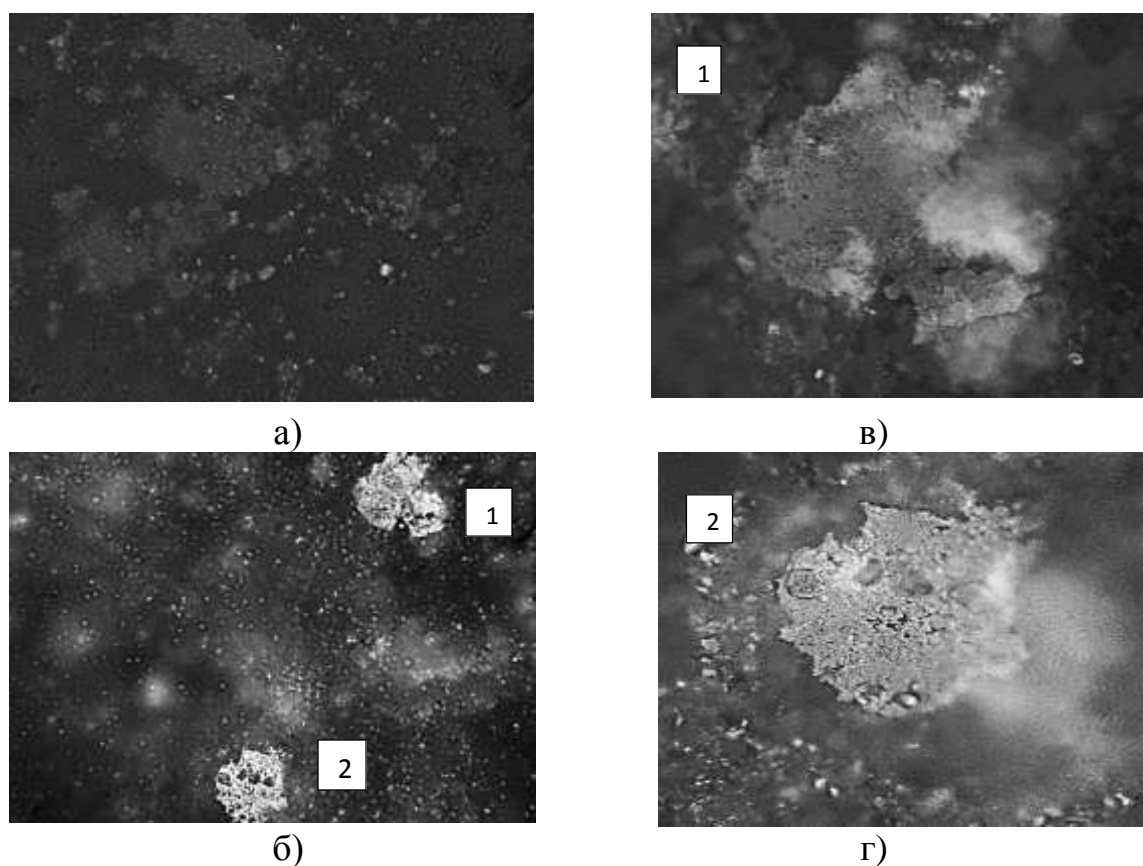


Рис. 4.5. Снимки поверхности цементного камня при биоповреждении со следами продуктов коррозии: а, б - (x200); в, г – (x500).



Рис. 4.6. Снимки поверхности цементного камня при биоповреждении

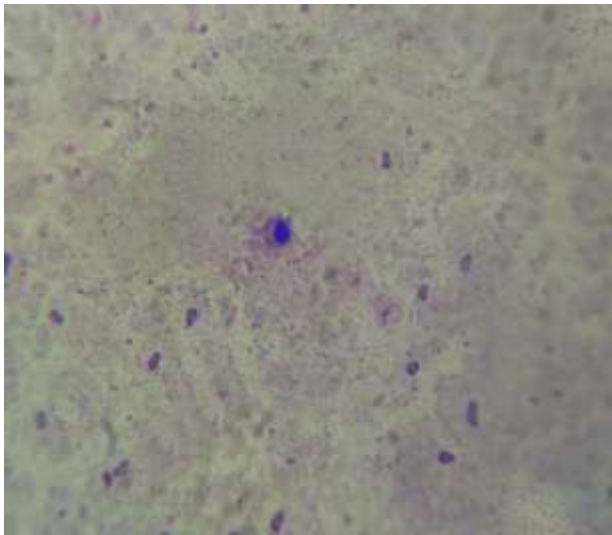
**Микробиологическая диагностика.** Для определения таксонометрического состава биопленок был проведён отбор проб с поверхности образцов цементного камня. На рис. 4.7 представлены результаты окраски по Граму мазков для контрольных и подверженных биокоррозии образцов, после выдерживания в водной среде в течении 90 суток. При детальном рассмотрении мазков под микроскопом (рис. 4.7) на основании морфолого-культуральных особенностей представленных

микроорганизмов, согласно методике, предложенной Дж. Р. Норрисом с соавторами [142], а также используя определители и пособия [143, 144], удалось установить, что биопленка образована не только спорами и вегетативными формами бактерий *Bacillus subtilis*, но и бактериями рода *Nitrosomonas*, *Lactobacterium*, *Desulfovibrio*, а также некоторыми формами актиномицетов и микромицетов.

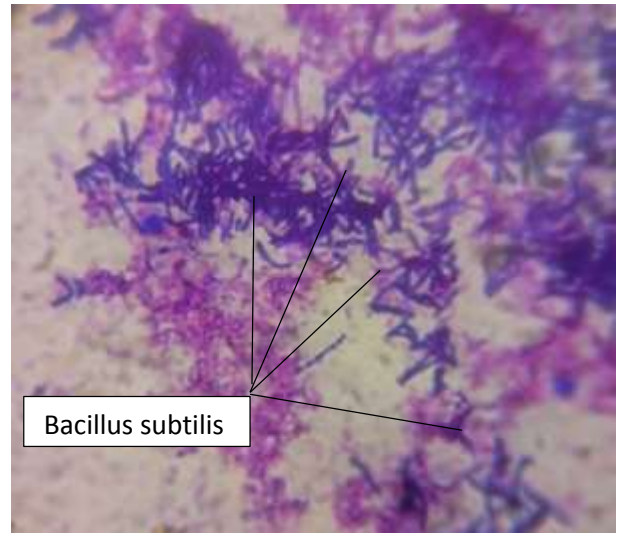
Окончательно таксономическую принадлежность микроорганизмов определяли на основании культурально-морфологических признаков после выделения их в чистую культуру. Культивирование микроорганизмов проводилось на агаризованных питательных средах в чашках Петри. Культуры инкубировали в термостате ТС 1/80 (Россия) при 25<sup>0</sup>С. Время культивирования в различных опытах варьировало от 3 до 5 суток. Применяемая техника посева микроорганизмов: широким штрихом и газоном. На образцах, с доминированием очагов грибкового поражения (рис. 4.9) уже на 28-е сутки был отчетливо виден хорошо развитый черновато-коричневого цвета мицелий гриба, отличающегося высокой токсичностью, рода *Aspergillus niger* [65], активного продуцента щавельной [НООС-СООН] и лимонной [(НООССН<sub>2</sub>)<sub>2</sub>С(ОН)СООН] кислот.

Помимо этого *Aspergillus niger* участвует в синтезе янтарной [НООС-СН<sub>2</sub>-СН<sub>2</sub>-СООН], фумаровой [НООС-СН=СН-СООН] и яблочной [НООССН<sub>2</sub>СН(ОН)СООН] кислот. Повреждения цементного камня носили локальный характер вплоть до 60-х суток. Далее последовало уменьшение количества локальных очагов. Структура гриба под микроскопом (рис. 4.7 (и)) представлена морфологически однотипным септированным мицелием, с хорошо различимыми конидиеносцами с конидиями.

По степени обрастания, согласно ГОСТ 9.048-89 (Приложение 2), можно сделать вывод, что степень биостойкости образца цементного камня соответствует 4 баллам по 5-балльной шкале, т.к. уже на 28-ые сутки невооруженным глазом отчетливо видно развитие микроорганизмов, покрывающих менее 25 % испытываемой поверхности.

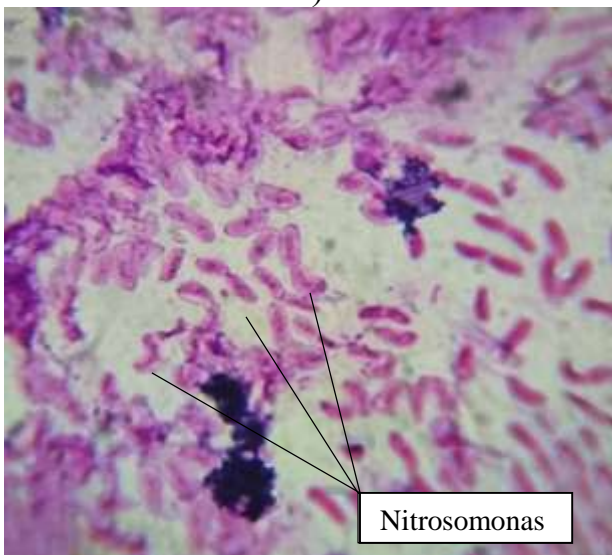


a)



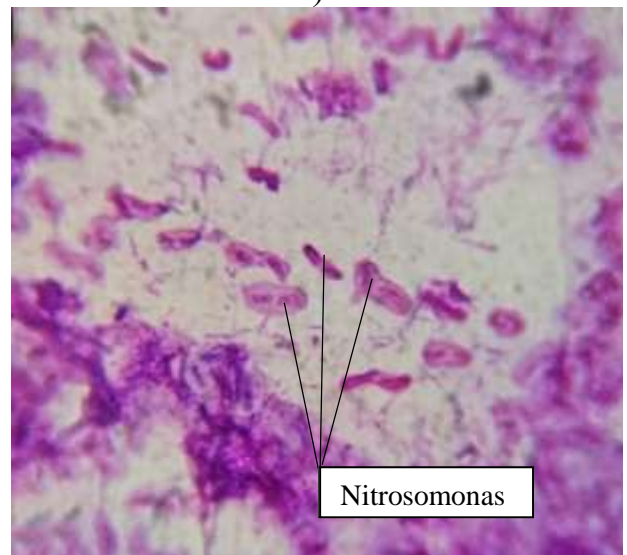
Bacillus subtilis

б)



Nitrosomonas

в)



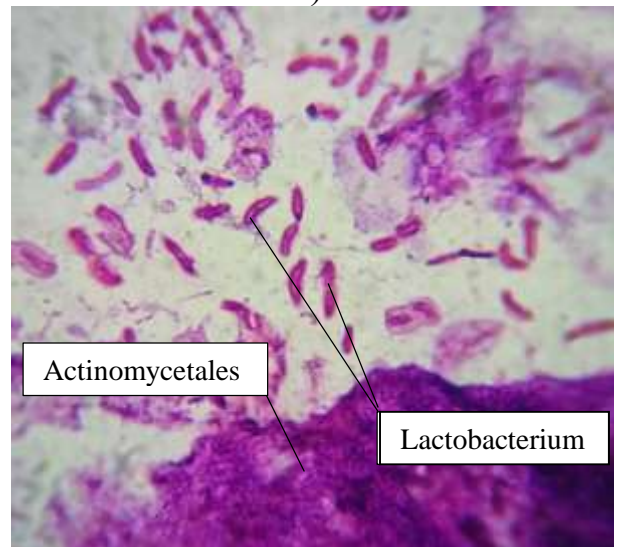
Nitrosomonas

г)



Desulfovibrio

д)



Actinomycetales

Lactobacterium

е)

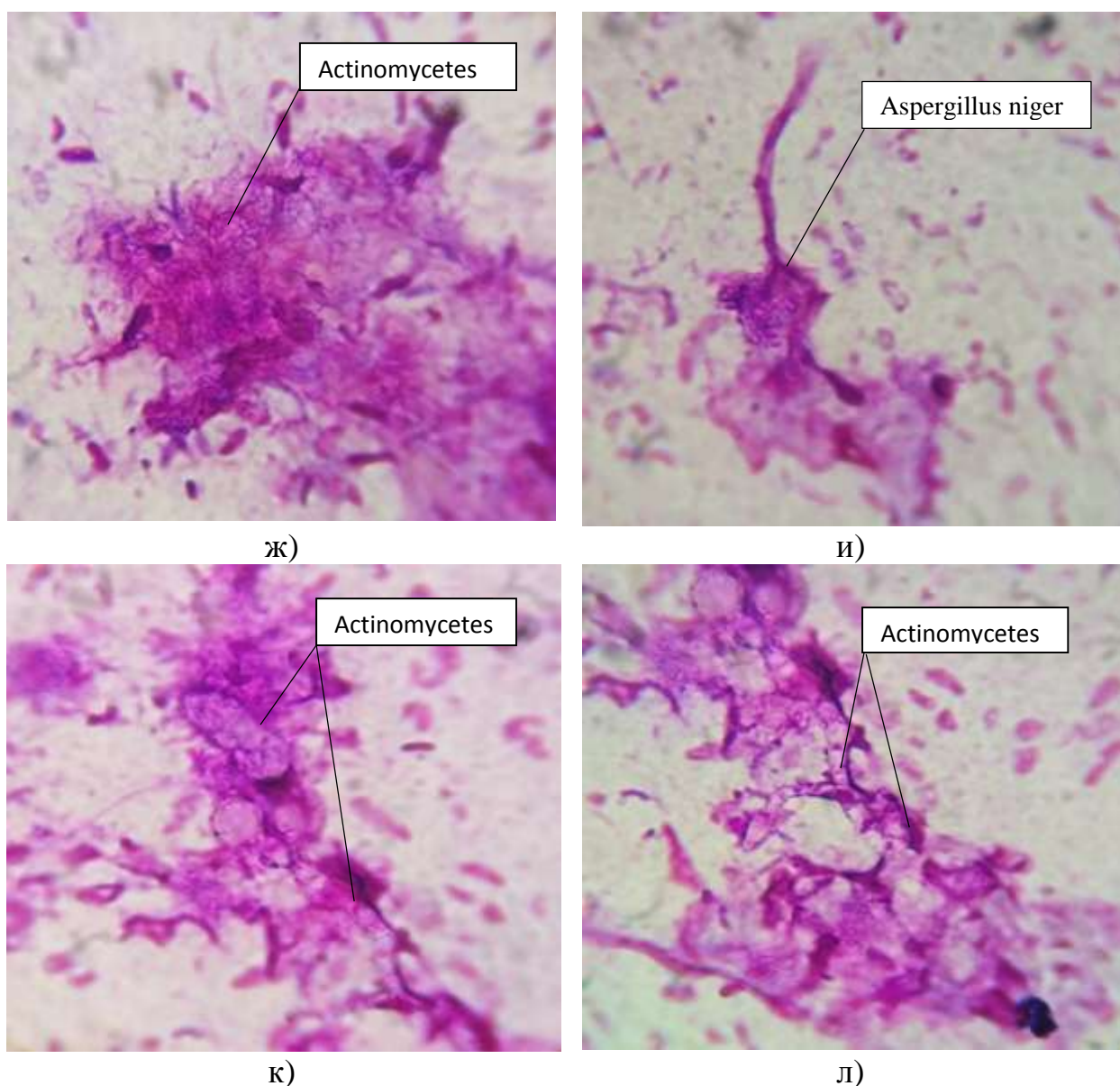


Рис. 4.7. Мазки с поверхности цементного камня. Окраска по Граму:  
 а – для контрольного образца; б-л – для образцов, подверженных биокоррозии.

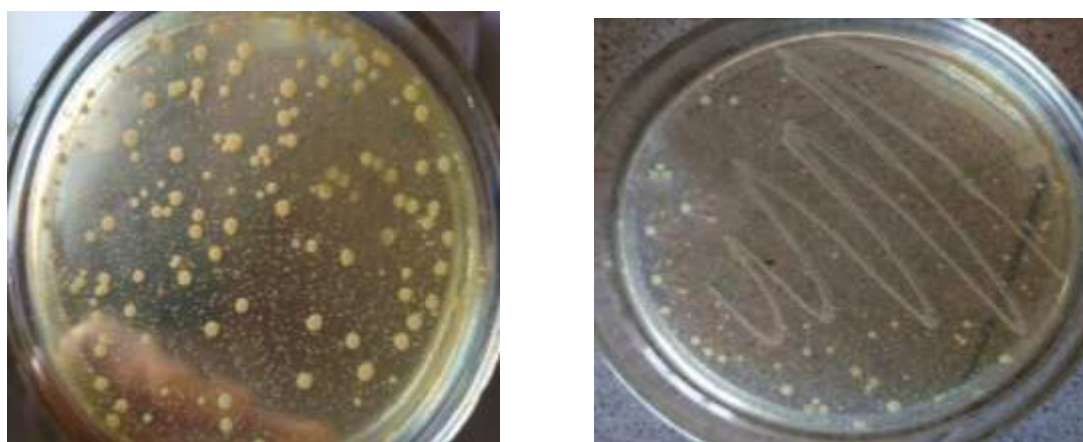


Рис.4.8. Посев в чашки Петри. Внешний вид бактерий и микромицетов на 2-ые сутки культивирования



Рис. 4.9. Снимок (x60) поверхности экспериментального образца цементного камня, пораженного грибами рода *A.niger*

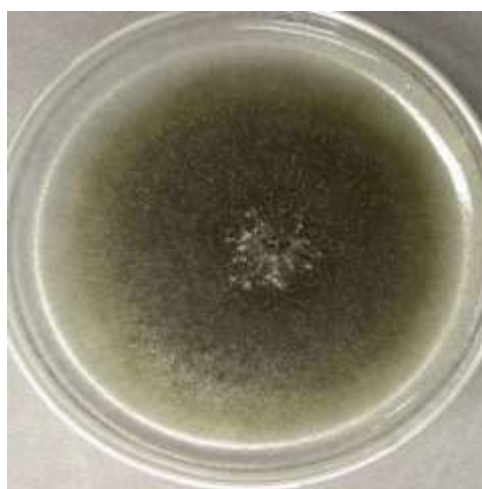


Рис. 4.10. Внешний вид колоний *A.niger* на 7-ые сутки культивирования.

**Водопоглощение.** Рост микроорганизмов на поверхности материала сопровождается не только его деструкцией, но и изменением его физико-механических свойств. В ряде случаев ухудшение физико-механических свойств отмечается уже на самом начальном этапе процесса биоповреждения, когда общие деструктивные процессы еще незаметны.

Экспериментальным путем была установлена степень воздействия микроорганизмов на величину водопоглощения цементного камня (п.2.2.5). На момент испытания возраст образцов цементного камня составлял 28 суток. На рис. 4.11 приведены зависимости изменения водопоглощения бетонных образцов, неподверженных и подверженных действию микроорганизмов. Очевидно, что значение водопоглощения цементного камня при грибковой и бактериальной коррозии выше,

нежели у контрольных образцов. Полученные результаты представляют собой параметры ранних признаков процесса биодеструкции.

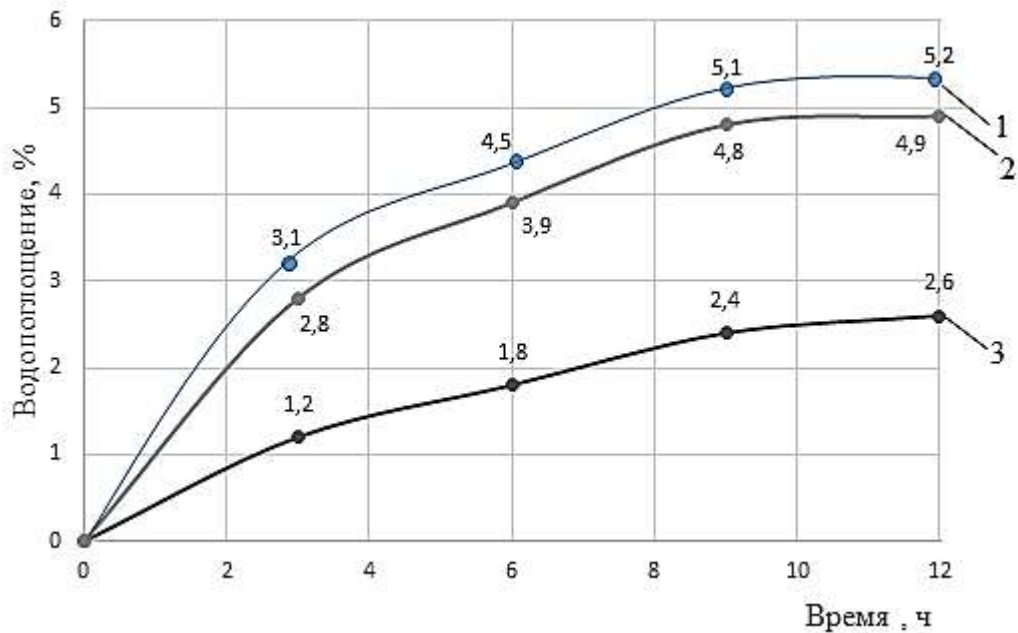


Рис. 4.11. Зависимость изменения водопоглощения образцов цементного камня: 1 - подверженных действию грибов рода *Aspergillus niger*; 2 - подверженных действию микроорганизмов рода *Bacillus subtilis*; 3 - неподверженных действию микроорганизмов.

**Химический анализ.** Методом комплексонометрического объемного анализа (п. 2.2.1) проводился контроль содержания катионов кальция в растворах, результаты которого представлены на рис. 4.12.

Изготовленные образцы, в возрасте 28 суток, погружались в жидкую среду объемом  $1000 \text{ см}^3$ , откуда с периодичностью 14 суток отбирались пробы для титрования, объемом  $10 \text{ см}^3$  [125]. Относительная погрешность измерений составила от 3 до 5%.

Установлено, что равновесная концентрация катионов кальция достигается после 70 суток пребывания образцов в агрессивной среде. На ряду с этим, на графике наблюдается увеличение значений концентрации катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в жидкой среде в образцах, подверженных бактериальному воздействию, по сравнению с образцами, подверженных лишь водному воздействию (рис. 4.12). Этот факт имеет

вполне логическое объяснение. При аналитической обработке полученных экспериментальных данных, стоит учитывать и тот факт, что секреция бактерий рода *Bacillus*, как и большинства других видов бактериальных клеток, сильно зависит от компонентов питательной среды. В присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  наблюдается повышение активности ферментации бактерий.  $\text{Ca}^{2+}$  активно транспортируется внутрь клетки в период споруляции бактериальной культуры. Стоит отметить и тот факт, что содержание в среде различных кальциевых соединений вызывает определенные изменения в процессах метаболизма органических кислот у грибов рода *Aspergillus niger*, связанных со стимулирующим действием ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на биосинтез щавелевой и лимонной кислот. Это объясняется наличием в среде ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , осуществляющих нейтрализацию образующихся кислот, с повышением содержания углекислоты в среде. Численные значения концентраций гидроксида кальция в жидкой среде в различных временных точках характеризуют кинетику процесса массопереноса и являются одной из основ для дальнейшего математического моделирования процесса коррозии.

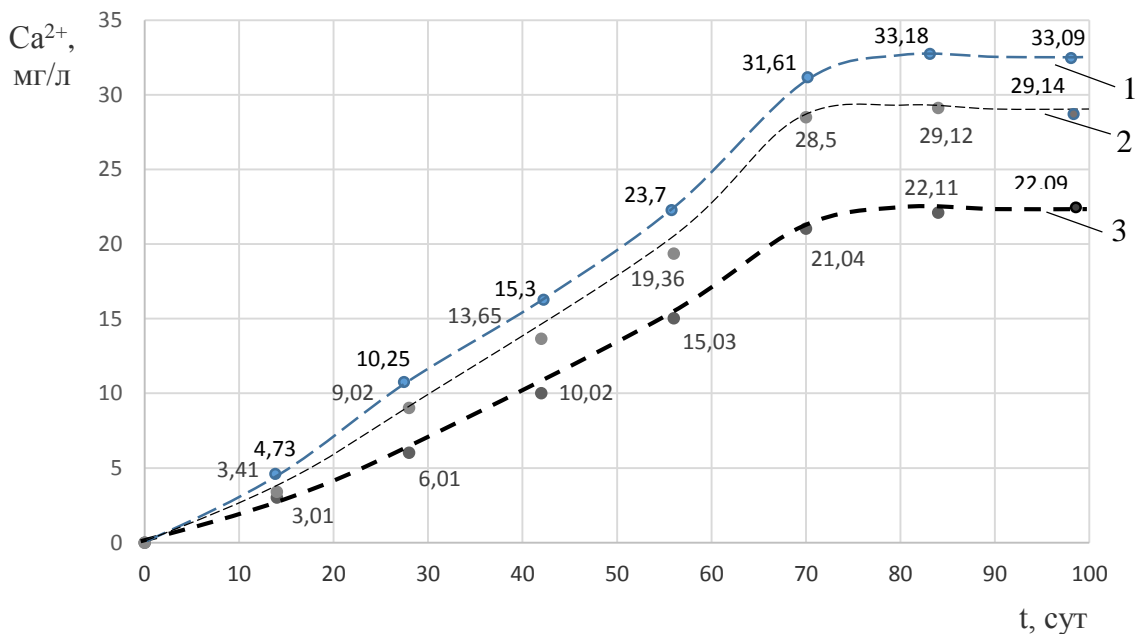


Рис. 4.12. Изменение концентрации катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в жидкой фазе для образцов из портландцемента: 1 –подверженных воздействию водной среды и грибов рода *Aspergillus niger*; 2 –подверженных воздействию водной среды и бактерий рода *Bacillus subtilis*; 3 –подверженных воздействию водной среды.

Параллельно с определением коррозионной стойкости образцов цементного камня регистрировалось значение водородного показателя рН исследуемых растворов с помощью прибора ЭВ-74 (а также рН-метра Testo 206 PH2 (свидетельство о поверке №16613 (Приложение 3)) по методике, изложенной в п. 2.2.2. В таблице 4.1 приведены экспериментальные данные характера изменения рН среды при протекании коррозионного процесса в жидкой среде, усугубленного воздействием бактерий рода *Bacillus subtilis* и грибов рода *Aspergillus niger*.

С течением времени прослеживается неуклонное возрастание щелочности среды. Очевидно, что присутствие карбоната кальция в среде приводит к ее подщелачиванию. Установлено, что изменения рН среды оказывают заметное влияние на рост микроорганизмов, изменяя активность и синтез ферментов, связанный с различными клеточными процессами. Согласно литературным источникам [18, 60], продуцирование органических кислот грибами *A.niger* в значительной степени зависит от кислотности экстраклеточного раствора. Известно, что повышенная кислотность среды инактивирует образование кислот.

Таблица 4.1

Изменение рН среды

рН	$\tau$ , сут							
	исход.	14	28	42	56	70	84	98
	образец, неподверженный действию микроорганизмов							
	6,60	7,40	7,63	7,70	7,75	7,80	7,95	7,98
	образец, подверженный действию бактерий							
	6,60	7,50	7,65	7,75	7,94	8,62	8,77	8,82
	образец, подверженный действию микромицетов							
	6,60	7,66	7,82	7,91	8,6	8,84	8,96	9,02

Таким образом, будет справедливым сделать вывод о том, что влияние различных кальциевых соединений на образование кислот у микромицетов зависит от совместного действия нескольких факторов: наличия ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , осуществляющих нейтрализацию образующихся кислот, а также щелочности экстраклеточного раствора и т.д.



**Термический анализ цементного камня.** Результаты термического анализа образцов после воздействия водной среды в течение 70 суток, а также в аналогичных условиях, усугубленных действием бактерий и микромицетов, представлены на рис. 4.13 - 4.15.

В приведенных дериватограммах масса исследуемых навесок составляла: для образца после воздействия водной среды *1,144 г*; для образца, подверженного совместному воздействию водной среды и бактериальных клеток *1,149 г*; для образца, подверженного совместному воздействию водной среды и микромицетов *1,151 г*.

На дериватограмме цементного камня зафиксированы четыре основных эндотермических эффекта: (-)130°C, (-)455°C, (-)550°C, (-)800°C при бактериальном повреждении; и (-)130°C, (-)450°C, (-)550°C, (-)700°C, (-)790°C при грибковом повреждении, которые определяют дегидратацию соответствующих гидратных соединений. Эндотермические эффекты приведены в таблице 4.2.

По результатам ДТА были сделаны выводы о минералогическом составе исследуемых образцов путем сравнения полученных термограмм с эталонными [122]. Эталонные термограммы, т.е. термограммы, полученные для чистых минералов, помещены в справочные пособия [122, 124]. Температура и интенсивность эндотермических эффектов, соответствующих дегидратации гидратных соединений, в исследуемых образцах существенно не менялась.

Количество связанной воды в образцах после воздействия водной среды с учетом биологического фактора через 70 суток было выше на 19,4% (при бактериальном воздействии) и на 47% (при грибковом воздействии) по сравнению с контрольными образцами (рис. 4.16 - 4.18).

Во всех пробах зафиксировано изменение содержания гидроксида кальция по эндоэффекту при температуре 430-480 °C (таблица 4.2). У образцов, подверженных дополнительному воздействию биологического фактора (бактериальное, грибковое), несколько уменьшилась площадь эффекта, характеризующая дегидратацию гидроксида кальция, что соответствует уменьшению его количества. Понижение количества портландида указывает на то, что риск образования этtringита и таумасита уменьшается.

Для образцов, подверженных дополнительному микробиологическому воздействию, зафиксировано уменьшение температуры окончательной дегидратации гидратных соединений до 790-800°C, что указывает на наличие небольшого количества карбонатов кальция в цементном камне.

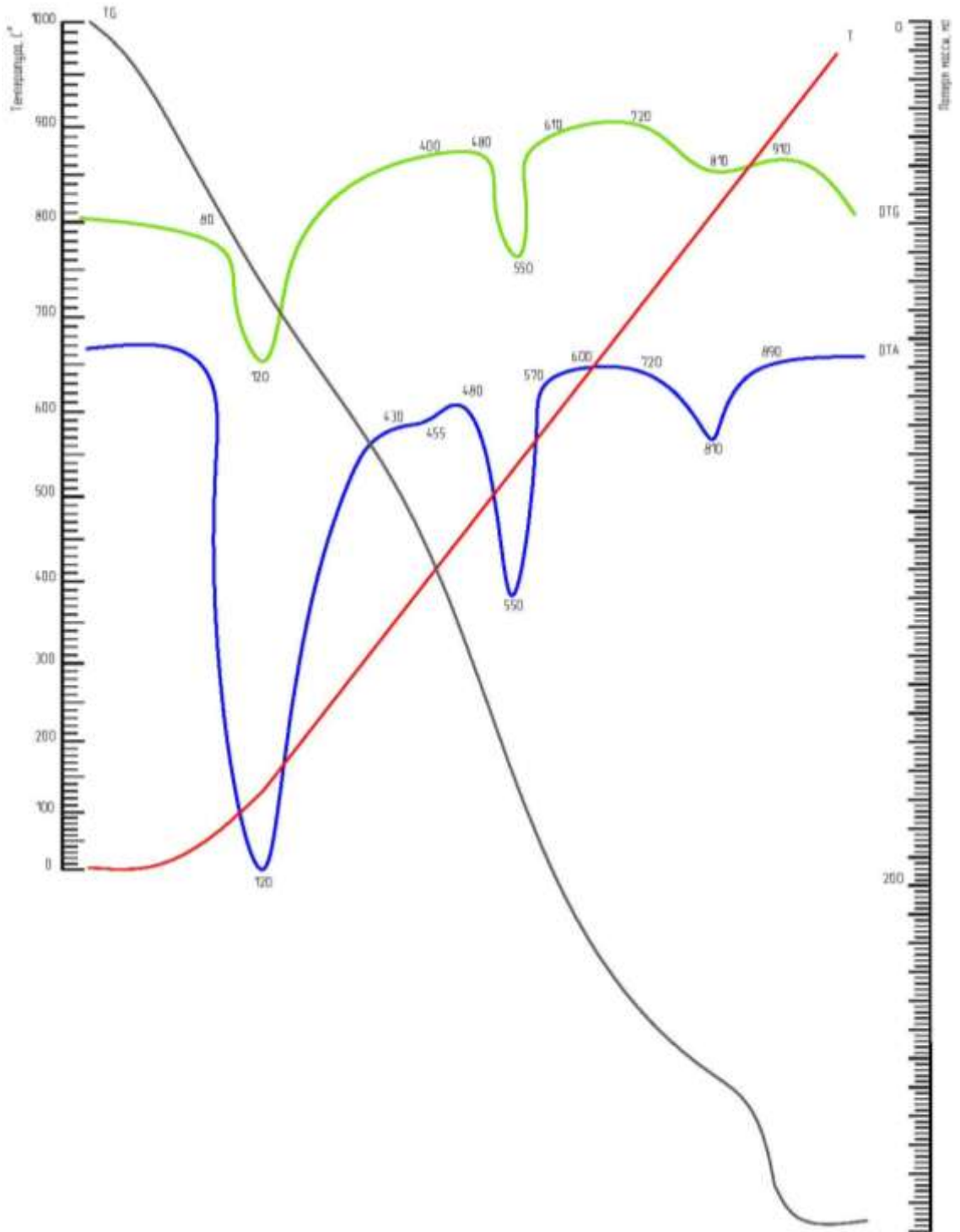


Рис. 4.13. Дериватограмма образца цементного камня после воздействия водной среды

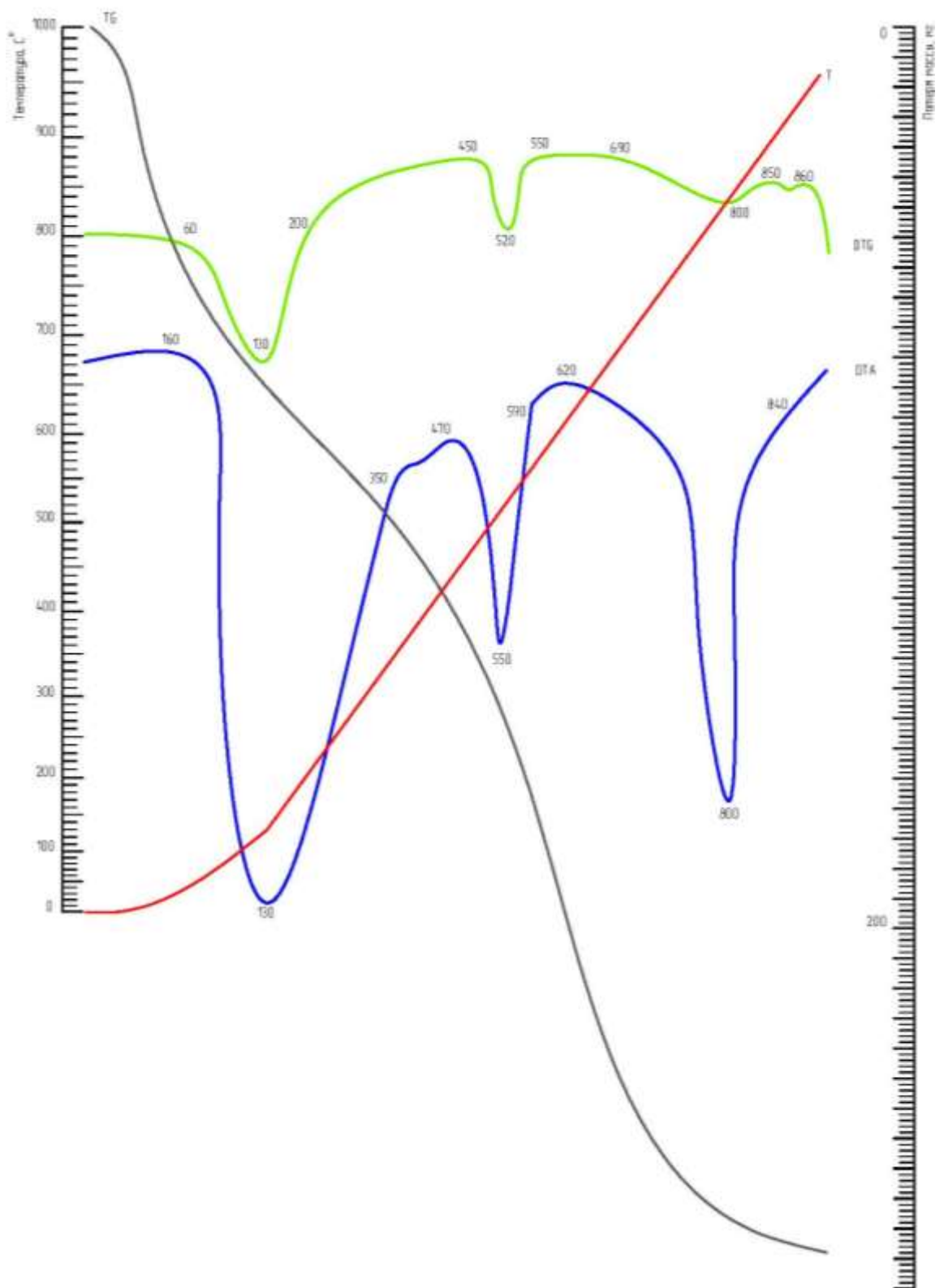


Рис. 4.14. Дериwаtоrаmма образца цементного камня после воздействия водной среды и бактерий

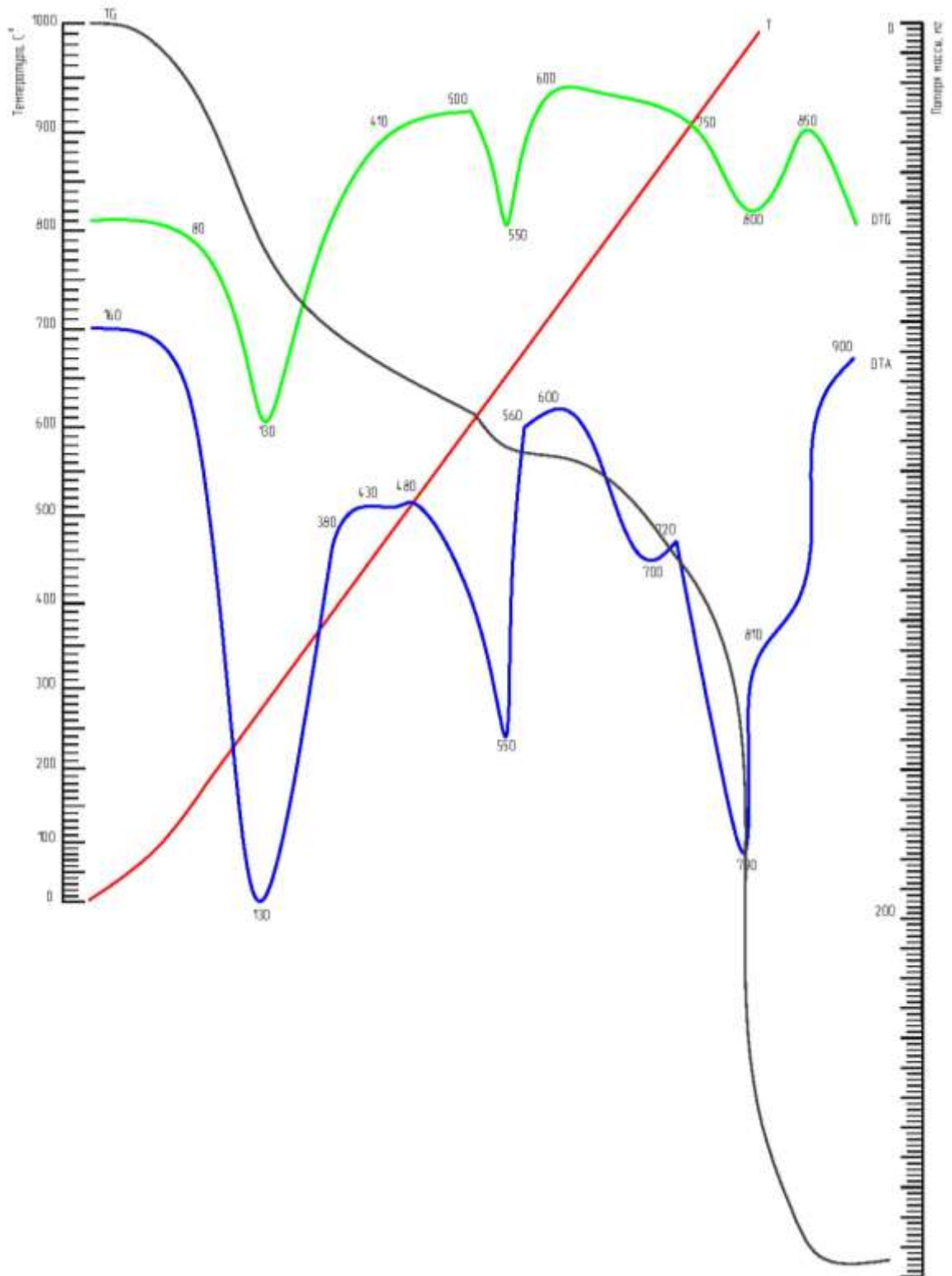


Рис. 4.15. Дериватограмма образца цементного камня после воздействия водной среды и грибов рода *Aspergillus niger*

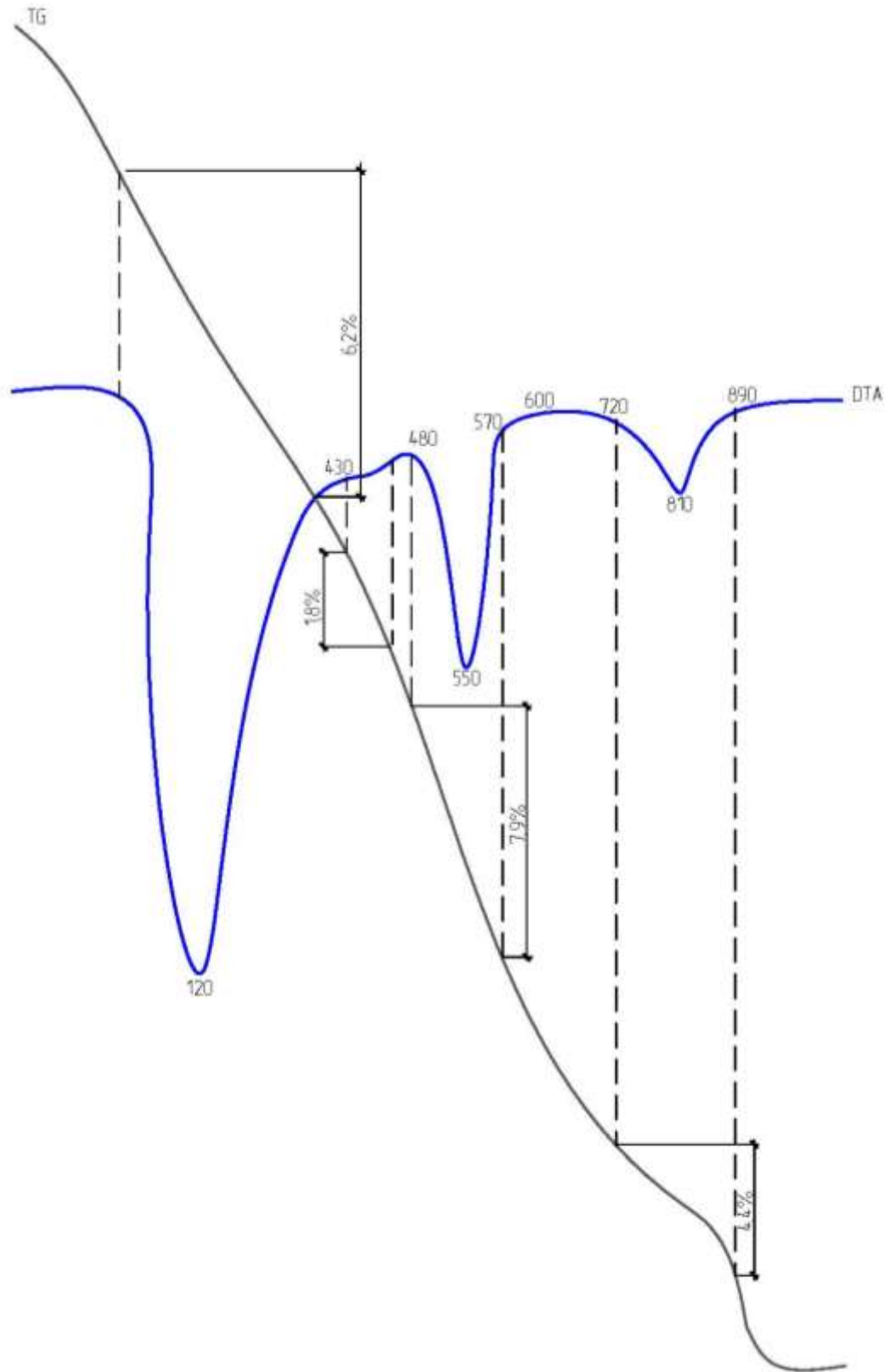


Рис. 4.16. Термогравиметрическая кривая образца цементного камня после воздействия водной среды

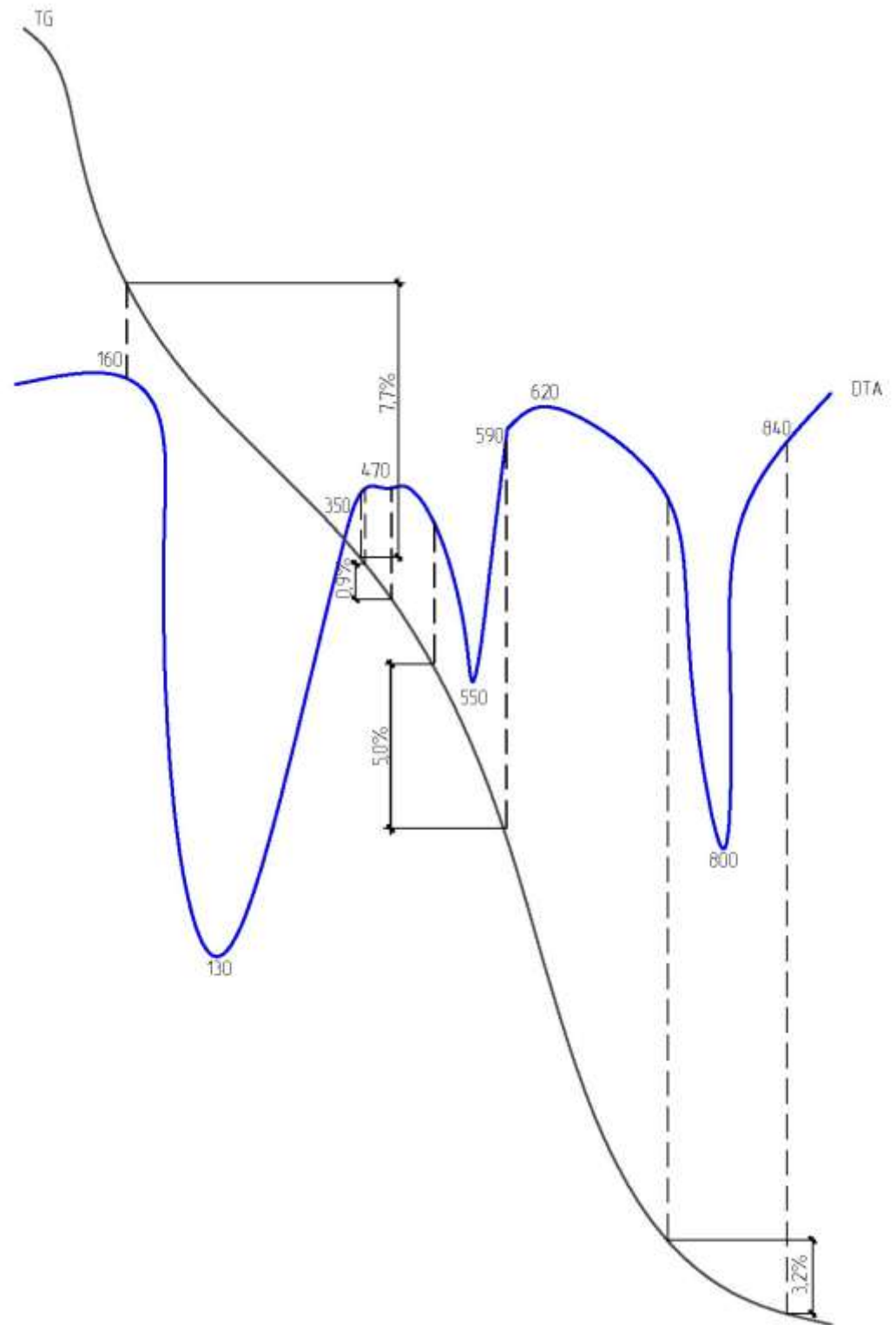


Рис. 4.17. Термогравиметрическая кривая образца цементного камня после воздействия водной среды и бактерий

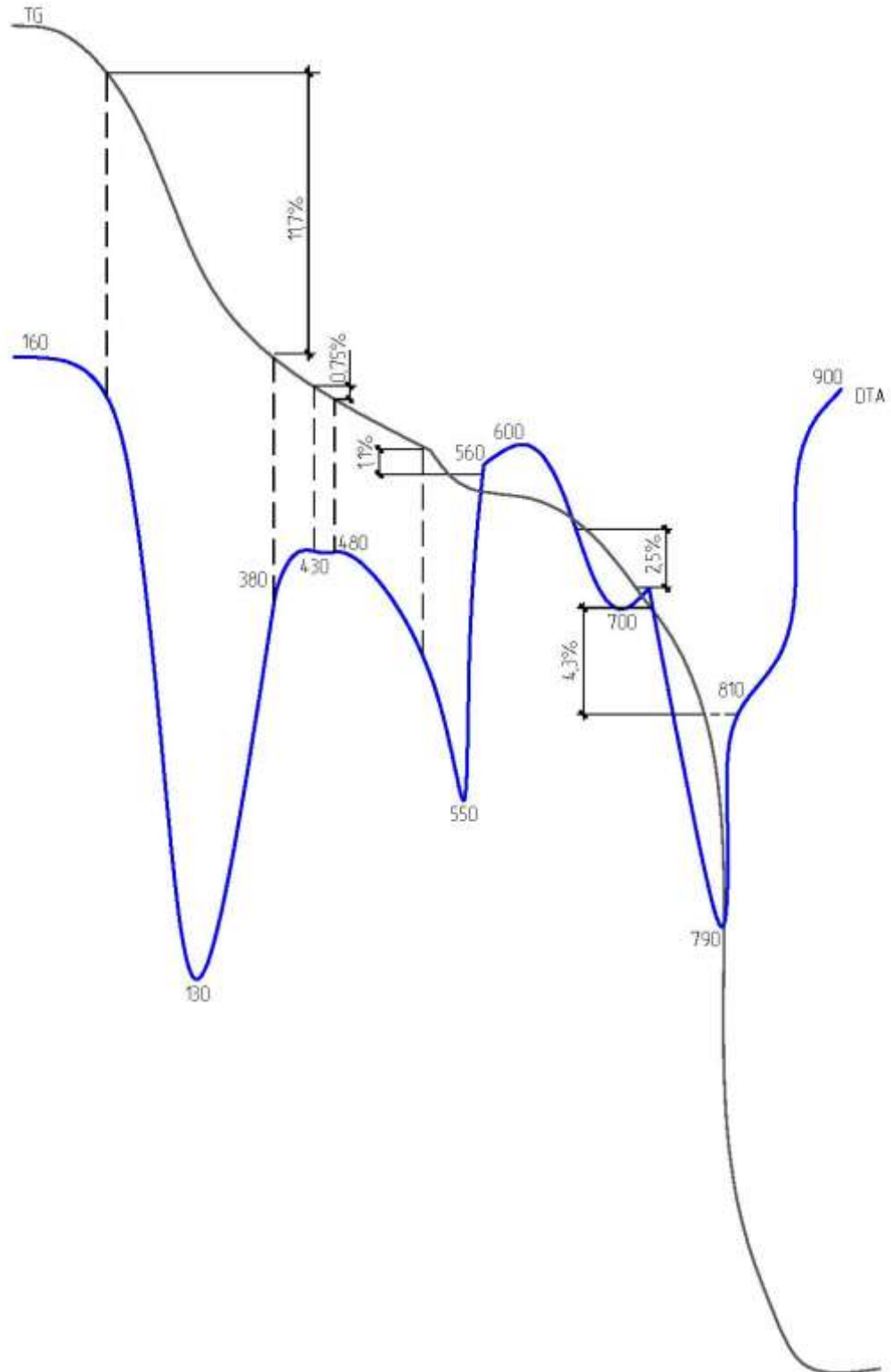


Рис. 4.18. Термогравиметрическая кривая образца цементного камня после воздействия водной среды и грибов рода *Aspergillus niger*

## Изменение массы и энергии образцов при испытании на дериватографе

$t, ^\circ\text{C}$	Характер эффекта	Процесс, вызывающий эффект	Изменение массы, до внешнего воздействия, %	Изменение массы, после внешнего воздействия, %
Образцы цементного камня после воздействия водной среды и микроорганизмов рода <i>Bacillus subtilis</i>				
100-130	Эндотермический	Удаление физически связанной воды	6,2	7,7
430-480	Эндотермический	Дегидратация гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	1,8	0,9
550-650	Эндотермический	Полиморфные превращения кварца $\alpha\text{-SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-SiO}_2$	7,9	5,0
750-815 (1 пик)	Эндотермический	Декарбонизация $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	4,4	3,2
Общее изменение массы:			20,3	16,8
Образцы цементного камня после воздействия водной среды и грибов рода <i>Aspergillus niger</i>				
100-130	Эндотермический	Удаление физически связанной воды	6,2	11,7
430-480	Эндотермический	Дегидратация гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	1,8	0,75
550-650	Эндотермический	Полиморфные превращения кварца $\alpha\text{-SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-SiO}_2$	7,9	1,1
650-815 (2 пика)	Эндотермический	Декарбонизация $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	4,4	6,8
Общее изменение массы:			20,3	20,35

При грибковом повреждении цементного камня зафиксирован дополнительный пик при температуре 700 °С, что указывает на протекающий процесс декарбо-



низации  $\text{CaCO}_3$ . Декарбонизации  $\text{CaCO}_3$  начинается при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , но реакция протекает медленно. Полное разложение происходит при температуре  $790\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 4.15).

Исследование образцов методом дифференциально-термического анализа позволило определить значения концентраций «свободного» гидроксида кальция в середине каждой пластины для шести моментов времени, необходимые для аналитического построения профилей концентраций.

Таким образом, на основании данных дифференциально-термического анализа можно сделать вывод, что дополнительное воздействие биологического фактора приводит к изменению фазового состава в цементном камне в сторону уменьшения количества гидроксида кальция и увеличения иных соединений кальция в твердой фазе системы.

Таблица 4.3

## Содержание гидроксида кальция в порах образцов, %

Время, сут.	Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ %		
	внешняя пластина	переходная пластина	внутренняя пластина
при бактериальном воздействии			
Контр.	1,8		
14 сут.	1,41	1,63	1,79
28 сут.	1,32	1,49	1,74
42 сут.	1,11	1,36	1,62
56 сут.	0,92	1,15	1,41
70 сут.	0,90	1,09	1,26
при грибковом воздействии			
Контр.	1,8		
14 сут.	1,38	1,61	1,79
28 сут.	1,19	1,51	1,71
42 сут.	0,93	1,27	1,59
56 сут.	0,80	1,06	1,36
70 сут.	0,75	0,94	1,12

Изменение значений концентраций «свободного» гидроксида кальция  
в растворе пор образца от времени и координаты

Время		Концентрация, $\text{кг}_{\text{CaO}}/\text{кг}_{\text{бет}} \cdot 10^{-4}$ в точке с координатой		
		$x_1 = 0,005$ м	$x_2 = 0,015$ м	$x_3 = 0,025$ м
при бактериальном воздействии				
$\tau_0$	0 сут	2,47	2,47	2,47
$\tau_1$	14 сут	2,47	2,23	1,93
$\tau_2$	28 сут	2,38	1,98	1,76
$\tau_3$	42 сут	2,16	1,81	1,48
$\tau_4$	56 сут	1,88	1,53	1,23
$\tau_5$	70 сут	1,68	1,45	1,20
при грибковом воздействии				
$\tau_0$	0 сут	2,47	2,47	2,47
$\tau_1$	14 сут	2,47	2,15	1,84
$\tau_2$	28 сут	2,28	2,01	1,59
$\tau_3$	42 сут	2,12	1,69	1,24
$\tau_4$	56 сут	1,81	1,41	1,07
$\tau_5$	70 сут	1,49	1,25	1,01

**Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).** Определение химического состава (по элементное) поверхностного слоя цементного камня. Исследование выполнялось с помощью рентгеновского аппарата LD-DIDACTIC (модель 554800, Германия). На рис. 4.19, 4.20, 4.21 представлены общие виды спектров (в единицах измерения  $N_A/E_A$ , кэВ) вторичного излучения на примере образцов цементного камня, находившихся в различных агрессивных средах.

В спектре поверхностного слоя контрольного образца (рис. 4.19) отчетливо видны характеристические рентгеноспектральные линии основных элементов Са и Fe, а также примесей Zn, Si, Mn, К. При бактериальной коррозии (рис. 4.20) в спектре поверхностного слоя образца отмечается низкое содержание примесей, в то время как содержание элементов Са и Fe увеличилось. При грибковой коррозии (рис. 4.21) в поверхностном слое количественное содержание Fe меньше в 2 раза по сравнению с контрольным образцом, в то время как содержание Са увеличено.

Для образцов, подверженных грибковой коррозии, также характерно высокое содержание аналогичных примесей, как и в контрольном образце.

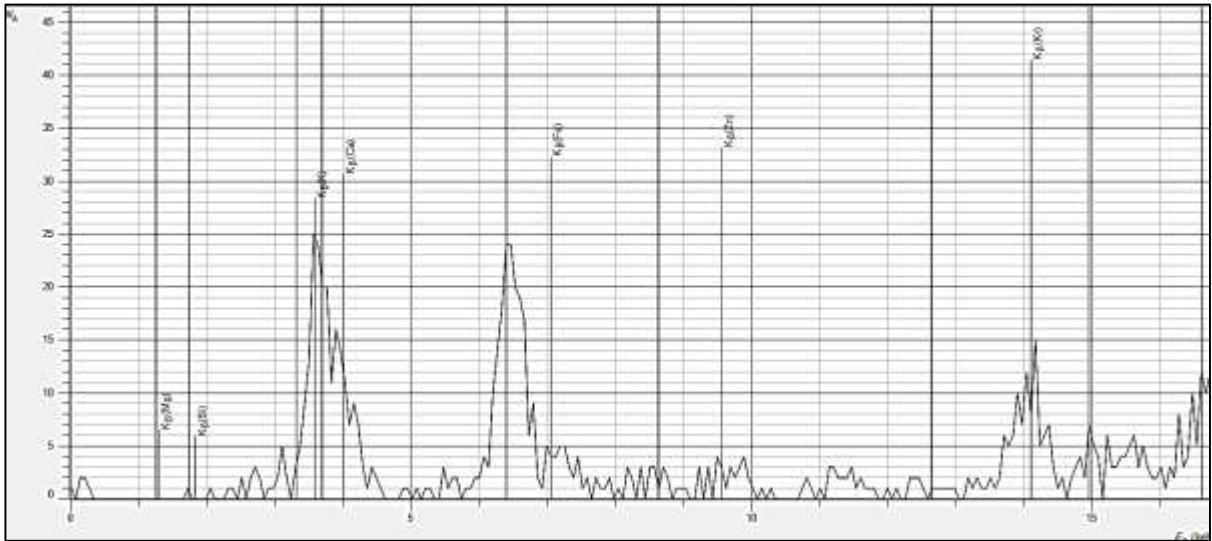


Рис. 4.19. Спектр поверхностного слоя образца цементного камня после воздействия водной среды

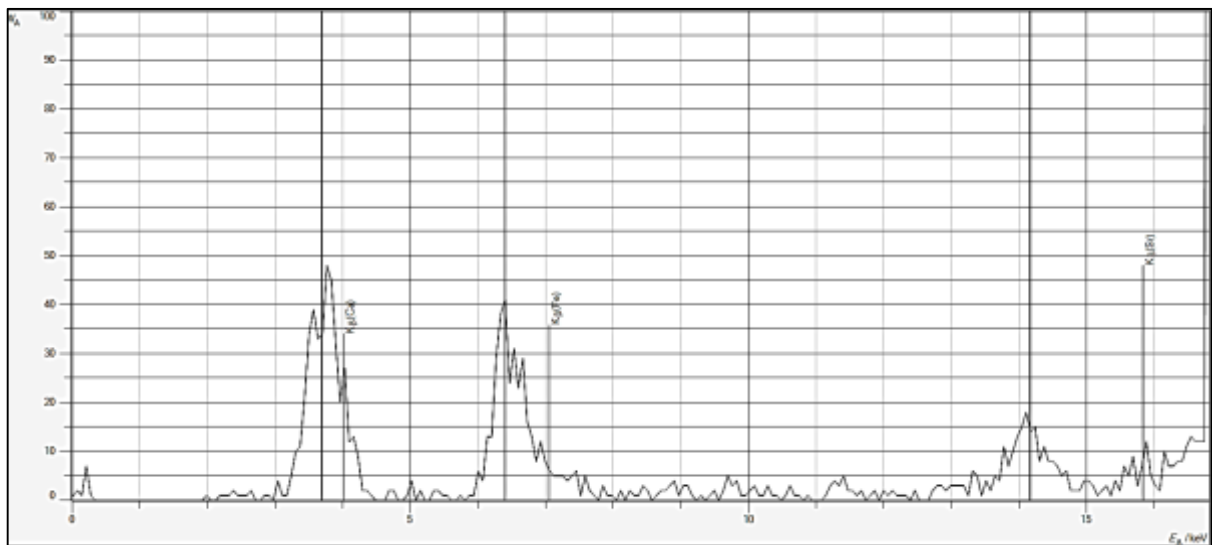


Рис. 4.20. Спектр поверхностного слоя образца цементного камня после воздействия водной среды и бактерий

Разный химический состав поверхностного слоя объясняется таксономическим разнообразием и различной ферментативной активностью представленных микроорганизмов на поверхности раздела фаз «твердое тело – вода». Полученные результаты являются косвенным подтверждением ранее описанных результатов термического и комплексонометрического анализов.

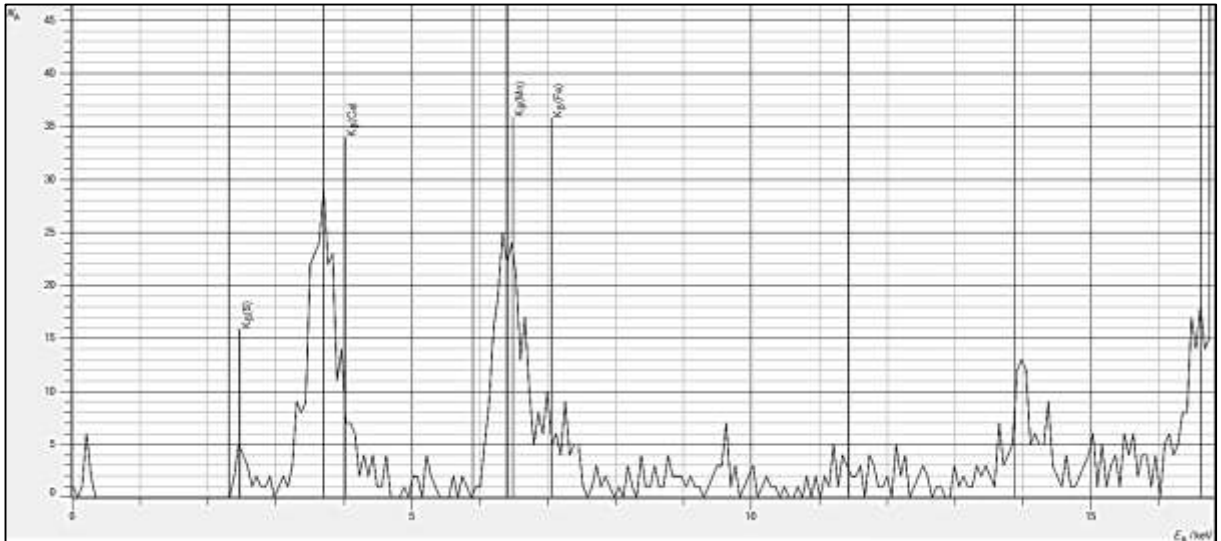


Рис. 4.21. Спектр поверхностного слоя образца цементного камня после воздействия водной среды и грибов рода *Aspergillus niger*

**Предел прочности при сжатии.** Физико-механическое испытание на прочность проводили согласно ГОСТ10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» (Приложение 2).

В таблице 4.5 представлены результаты испытаний на прочность (на сжатие) образцов цементного камня, подвергавшихся воздействию различных сред в течение 90 суток.

Таблица 4.5

Изменение прочностных характеристик образцов после воздействия различных агрессивных сред

№ обр.	Тип образца	Максимальное усилие $F_{max}$ , кН	Прочность на сжатие, $R_{сж}$ , МПа
1	Образец, не подвергавшийся воздействию	31,3	36,17
2	Образец, после воздействия водной среды	29,2	33,74
3	Образец, подверженный бактериальной коррозии	19,0	21,96
4	Образец, подверженный грибковой коррозии	17,0	19,64

Анализируя результаты экспериментов, представленных таблице 4.5, можно отметить, что процесс биоповреждения цементных материалов тесно связан с

изменением их физико-механических свойств. Предел прочности при сжатии образцов цементного камня при бактериальной и грибковой коррозии на 35-45% ниже предела прочности при сжатии образцов, подверженных воздействию лишь водной среды. Процесс снижения механической прочности материала непосредственно связан с ферментативной активностью биодеструкторов. Таким образом, можно сделать вывод, что физико-механические свойства могут выступать одним из критериев оценки грибостойкости цементного камня.

**Пористость. Средняя и истинная плотность.** Для определения плотности согласно методике проведения исследования, изложенной во второй главе п. 2.2.5, были изготовлены образцы кубической формы из портландцемента марки ПЦ 500-Д0. Плотность образцов  $\rho_w$  вычислена по формуле (2.2):

- для контрольных образцов:

$$\rho_w = \frac{m}{V} \cdot 1000 = \frac{55,7}{27,0} \cdot 1000 = 2062,97 \text{ (кг/м}^3\text{)};$$

- для образцов, подверженных бактериальной коррозии:

$$\rho_w = \frac{m}{V} \cdot 1000 = \frac{56,5}{27,0} \cdot 1000 = 2092,59 \text{ (кг/м}^3\text{)};$$

- для образцов, подверженных грибковой коррозии:

$$\rho_w = \frac{m}{V} \cdot 1000 = \frac{57,3}{27,0} \cdot 1000 = 2122,22 \text{ (кг/м}^3\text{)}.$$

Истинная плотность образцов  $\rho$  вычислена по формуле (2.3):

- для контрольных образцов:

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_e}{m + m_1 - m_2} = \frac{10 \cdot 1}{10 + 81,01 - 86,84} \cdot 1000 = 2398,11 \text{ (кг/м}^3\text{)};$$

- для образцов, подверженных бактериальной коррозии:

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_e}{m + m_1 - m_2} = \frac{10 \cdot 1}{10 + 82,18 - 88,13} \cdot 1000 = 2469,13 \text{ (кг/м}^3\text{)};$$

- для образцов, подверженных грибковой коррозии:

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_e}{m + m_1 - m_2} = \frac{10 \cdot 1}{10 + 82,24 - 88,37} \cdot 1000 = 2583,98 \text{ (кг/м}^3\text{)}.$$

Полный объем пор бетона  $P_n$  вычислен по формуле (2.5):

- для контрольных образцов:

$$P_n = \left( \frac{\rho - \rho_w}{\rho} \right) \cdot 100\% = \left( \frac{2398,11 - 2062,97}{2398,11} \right) \cdot 100\% = 13,97\%;$$

- для образцов, подверженных бактериальной коррозии:

$$P_n = \left( \frac{\rho - \rho_w}{\rho} \right) \cdot 100\% = \left( \frac{2469,13 - 2092,59}{2469,13} \right) \cdot 100\% = 15,24\%;$$

- для образцов, подверженных грибковой коррозии:

$$P_n = \left( \frac{\rho - \rho_w}{\rho} \right) \cdot 100\% = \left( \frac{2583,98 - 2122,22}{2583,98} \right) \cdot 100\% = 17,87\%.$$

#### 4.4 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Результатом анализа экспериментальных данных стало получение значений концентраций «свободного» гидроксида кальция в середине каждой пластины в разные моменты времени. Для проверки адекватности математической модели, для определения наиболее важных характеристик процесса массопереноса, таких как коэффициенты массопроводности и массоотдачи, необходимо математическое описание профиля концентраций переносимого компонента по толщине всего образца.

На основании численных значений таблиц 4.3, 4.4 были построены профили концентраций. На рис. 4.22 представлены концентрационные кривые образцов цементного камня, подвергавшихся воздействию водной среды и микроорганизмов.

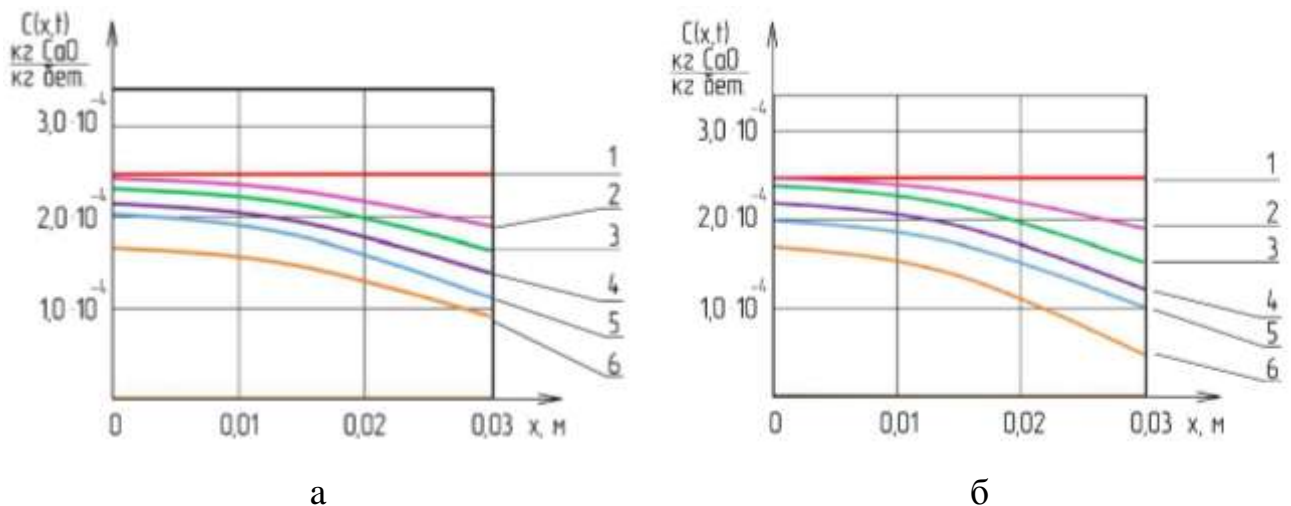


Рис. 4.22. Профили концентраций  $Ca(OH)_2$  по толщине образца цементного камня в водной среде в разные промежутки времени

(при  $\tau$ : 1 – 0 сут.; 2-14 сут.; 3 - 28 сут.; 4 - 42 сут.; 5 - 56 сут.; 6 - 70 сут.):

(а) - при бактериальной коррозии; (б) - при грибковой коррозии

## ГЛАВА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ МАССОПЕРЕНОСА. ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

### 5.1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ МАССОПЕРЕНОСА

Оценка результатов комплексных физико-химических исследований подтверждает принятые ранее модельные представления о характере массопереноса в рассматриваемой системе «цементный бетон - биопленка - жидкость» в условиях жидкой фазы и действия биогенного фактора, что позволяет рассчитать по разработанной математической модели характеристики массопереноса «свободного» гидроксида кальция при биокоррозии цементного бетона.

Проведем оценочные расчеты при заранее принятых значениях величин.

Формула для расчета плотности потока массы вещества  $i$  из бетона в жидкую среду:

$$i = \frac{\Delta C_{жс}}{S \cdot \tau} \quad (5.1)$$

$\Delta C_{жс}$  – масса вещества, перешедшего из бетона в жидкую среду, кг.

Анализируя профили концентраций гидроксида кальция по толщине бетона (рис. 4.22) при бактериальной и грибковой коррозии, определяем градиенты концентраций на границе раздела фаз и по формуле (5.2) рассчитываем значение коэффициента массопроводности  $k$ :

$$k = \frac{i}{\rho_0 \frac{dC}{dx}} \quad (5.2)$$

где:  $i$  – плотность потока массы вследствие химических реакций, кг/(м<sup>2</sup>·с);

$\rho_0$  – плотность твердой фазы, кг/м<sup>3</sup>.

Коэффициент массоотдачи  $\beta$  в этом случае рассчитывается по формуле:

$$\beta = \frac{i}{\Delta C'_{с,ср}}, \quad (5.3)$$

где:  $\Delta C'_{с,ср}$  – средняя по поверхности массообмена разность концентраций, кг/м<sup>3</sup>.

Результаты расчетов сведены в таблицы 5.1. – 5.3

Таблица 5.1

Экспериментально рассчитанные характеристики массопереноса для образца цементного камня при бактериальной коррозии

№ п/п	Наименование показателя	$\tau$ , сут						
		14	28	42	56	70	180	360
1	Плотность потока массы вещества в образце, кг/(м <sup>2</sup> ·с)	$5,52 \cdot 10^{-7}$	$2,41 \cdot 10^{-7}$	$6,95 \cdot 10^{-8}$	$6,21 \cdot 10^{-8}$	$8,72 \cdot 10^{-9}$	$4,42 \cdot 10^{-10}$	$2,18 \cdot 10^{-11}$
2	Коэффициент массопроводности, м <sup>2</sup> /с	$2,59 \cdot 10^{-9}$	$1,72 \cdot 10^{-9}$	$4,83 \cdot 10^{-10}$	$4,53 \cdot 10^{-10}$	$5,01 \cdot 10^{-11}$	$2,18 \cdot 10^{-12}$	$1,07 \cdot 10^{-13}$
3	Коэффициент массоотдачи, м/с	$1,61 \cdot 10^{-8}$	$1,61 \cdot 10^{-8}$	$1,63 \cdot 10^{-8}$	$1,63 \cdot 10^{-8}$	$1,59 \cdot 10^{-8}$	$1,64 \cdot 10^{-8}$	$1,66 \cdot 10^{-8}$
4	Массообменный критерий Фурье	2,091	0,277	0,157	0,146	0,126	0,093	0,081
5	Массообменный критерий Кирпичева	2,74	1,81	1,76	1,76	1,24	0,76	0,52

Таблица 5.2

Экспериментально рассчитанные характеристики массопереноса для образца цементного камня при грибковой коррозии

№ п/п	Наименование показателя	$\tau$ , сут						
		14	28	42	56	70	180	360
1	Плотность потока массы вещества в образце, кг/(м <sup>2</sup> ·с)	$7,24 \cdot 10^{-7}$	$4,07 \cdot 10^{-7}$	$7,95 \cdot 10^{-8}$	$7,81 \cdot 10^{-8}$	$9,67 \cdot 10^{-9}$	$5,07 \cdot 10^{-10}$	$2,86 \cdot 10^{-11}$
2	Коэффициент массопроводности, м <sup>2</sup> /с	$4,01 \cdot 10^{-9}$	$3,71 \cdot 10^{-9}$	$5,54 \cdot 10^{-10}$	$5,41 \cdot 10^{-10}$	$6,38 \cdot 10^{-11}$	$2,29 \cdot 10^{-12}$	$1,41 \cdot 10^{-13}$
3	Коэффициент массоотдачи, м/с	$1,64 \cdot 10^{-8}$	$1,65 \cdot 10^{-8}$	$1,63 \cdot 10^{-8}$	$1,63 \cdot 10^{-8}$	$1,65 \cdot 10^{-8}$	$1,66 \cdot 10^{-8}$	$1,68 \cdot 10^{-8}$
4	Массообменный критерий Фурье	3,233	0,598	0,174	0,163	0,141	0,103	0,09
5	Массообменный критерий Кирпичева	2,33	2,01	1,85	1,81	1,08	0,71	0,41



Анализ расчетов (таблицы 5.1, 5.2) показывает, что в начальный период времени поток массы вещества максимален, в дальнейшем он уменьшается. Сопоставляя данные о изменении потока массы вещества в зависимости от вида биологической коррозии, можно сделать вывод о том, что при грибковой коррозии бетона интенсивность потока массы вещества выше, чем при бактериальной коррозии. Аналогичным образом ведут себя коэффициенты массопроводности и массоотдачи.

Эти данные еще раз косвенно подтверждают тот факт, что агрессивность микромицетов в отношении цементных бетонов выше, нежели у бактериальных клеток.

Опираясь на результаты физико-химических исследований, можно предположить, что в рассматриваемой системе после  $\tau = 70$  сут. начинают устанавливаться условия близкие к равновесным (рис. 4.13). Зная концентрации «свободного» гидроксида кальция в твердой и жидкой фазах в данный момент времени, согласно закону Генри становится возможным определение значения константы равновесия –  $m$ .

$$C_p(\tau) = m \cdot C_{ж}(\tau), \quad (5.4)$$

где:  $C_p$  - равновесная концентрация в твердой фазе;  $C_{ж}$  - равновесная концентрация в жидкой фазе;  $m$  - константа равновесия (Генри), не зависящая от концентрации, кг жидкости /кг бетона.

Таблица 5.3

Экспериментально рассчитанные значения  $m$   
при разных видах биокоррозии

№ п/п	Вид биокоррозии	$m$ , кг жидкости/кг бетона
1.	Бактериальная	3,577
2.	Грибковая	3,951

Экспериментально полученные значения основных характеристик массопереноса соответствуют литературным данным, а также дополняют полученные ранее результаты исследований других авторов [12, 15, 26].

## 5.2 ПРОВЕРКА УСЛОВИЙ УНИВЕРСАЛЬНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ БЕТОНА

С целью проверки адекватности разработанной математической модели, представленной в главе 3 данного диссертационного исследования, проведем расчеты по выражениям (3.158), (3.159) для образцов цементного камня при разных видах биокоррозии с учетом определенных ранее характеристик процесса массопереноса. Для расчета примем следующие исходные данные, представленные в таблице 5.4.

Таблица 5.4

Исходные данные

№ п/п	Наименование	Обозначение	Ед. изм.	Значение
1	Толщина бетонной конструкции	$\delta_1$	м	0,03
2	Толщина биопленки	$\delta_2$	м	0,003
3	Плотность бетона	$\rho_{бет}$	кг/м <sup>3</sup>	2390
4	Плотность биомассы при бактериальной коррозии	$\rho_{биом}$	кг/м <sup>3</sup>	3
5	Плотность биомассы при грибковой коррозии	$\rho_{биом}$	кг/м <sup>3</sup>	5
6	Константа равновесия Генри при бактериальной коррозии	$m_1$	кг жидк./ кг бет.	3,577
7	Константа равновесия Генри при грибковой коррозии	$m_2$	кг жидк./ кг бет.	3,951
8	Коэффициент, учитывающий отношение толщины биопленки к толщине бетона	$K_\delta = \frac{\delta_2}{\delta_1}$ ,	-	0,1
9	Коэффициент, учитывающий характеристики фаз при бактериальной коррозии	$N_1 = \frac{(\rho_{биом} \cdot k_2)}{(\rho_{бет} \cdot k_1 \cdot m)}$	-	0,00038
10	Коэффициент, учитывающий характеристики фаз при грибковой коррозии	$N_2 = \frac{(\rho_{биом} \cdot k_2)}{(\rho_{бет} \cdot k_1 \cdot m)}$	-	0,00043

Согласно экспериментальным исследованиям доказано, что толщина биопленки при бактериальной коррозии к 70-м суткам составляет 3 мм (п.4.3), при грибковой коррозии биопленка, образованная микроорганизмами, также

составляет в среднем 2-3 мм (п. 4.3). Для упрощения расчетов примем толщину биопленок равной 3 мм в случае как бактериальной, так и грибковой коррозии.

Согласно литературным источникам [81, 82], учитывая толщину биопленок, плотность биомассы бактерий составит  $3 \text{ кг/м}^3$ , плотность биомассы грибов при той же толщине -  $5 \text{ кг/м}^3$ .

Коэффициент  $N$ , учитывающий характеристики фаз, рассчитывается по формуле (3.27). Коэффициент  $K_k$ , учитывающий отношение коэффициентов массопроводности в бетоне и биопленке, рассчитывается согласно значениям, принятым в таблицах 5.1 и 5.2.

Результаты расчетов приведены на рисунках 5.1-5.4.

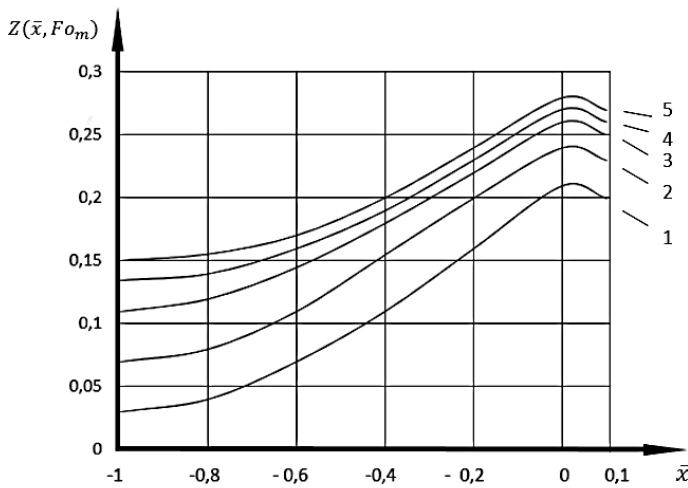


Рис. 5.1 Профили безразмерных концентраций «свободного» гидроксида кальция по толщине бетона и биопленки для моментов времени: 1 - на 14 сут., 2 - на 28 сут., 3 - на 42 сут., 4 - на 56 сут., 5 - на 70 сут.

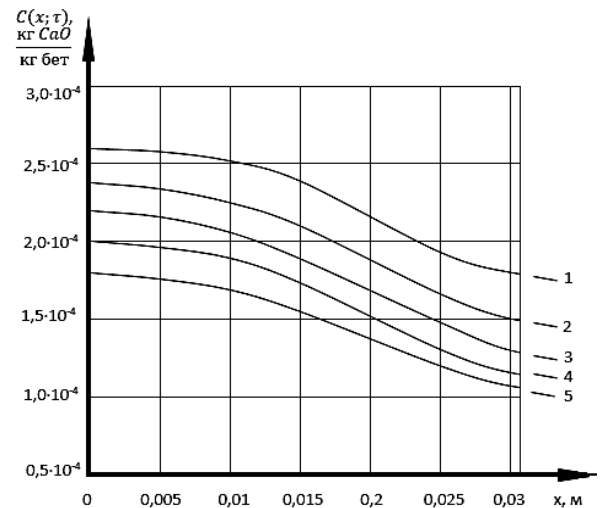


Рис. 5.2 Профили концентраций «свободного» гидроксида кальция по толщине бетона и биопленки при бактериальной коррозии для моментов времени: 1 - на 14 сут., 2 - на 28 сут., 3 - на 42 сут., 4 - на 56 сут., 5 - на 70 сут.

Анализ рис. 5.1 - 5.4 подчеркивает аналогичность процессов, протекающих при бактериальной и грибковой коррозии.

В совокупности экспериментальные (рис. 4.22) и расчетные данные (рис. 5.1-5.4) позволяют судить о сходимости полученных результатов, что подтверждает возможность применения разработанной математической модели (глава 3) для

расчетов процессов массопереноса при биокоррозии цементных бетонов не зависимо от видового состава биообрастания.

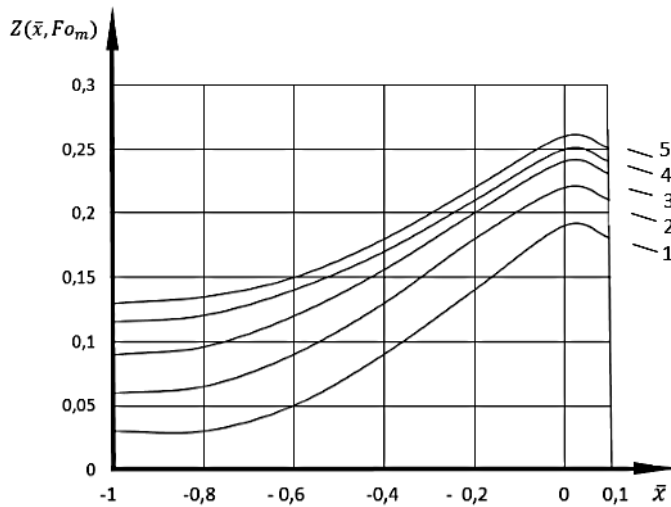


Рис. 5.3 Профили безразмерных концентраций «свободного» гидроксида кальция по толщине бетона и биопленки при грибковой коррозии для моментов времени: 1 - на 14 сут., 2 - на 28 сут., 3 - на 42 сут., 4 - на 56 сут., 5 - на 70 сут.

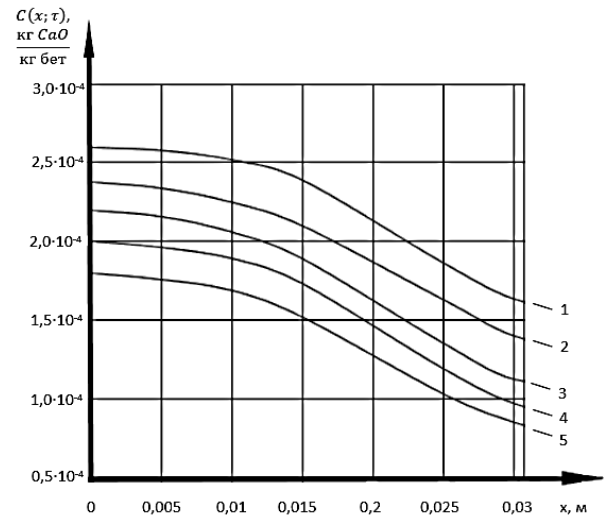


Рис. 5.4 Профили концентраций «свободного» гидроксида кальция по толщине бетона и биопленки при грибковой коррозии для моментов времени: 1 - на 14 сут., 2 - на 28 сут., 3 - на 42 сут., 4 - на 56 сут., 5 - на 70 сут.

Результаты математического моделирования применялись при проведении промышленной экспертизы подводных мостовых опор, проводимой ООО «Базовый инжиниринг» (г. Иваново).

Экспертизе подвергался свайно – эстакадный мост, телом опоры которого служат сваи, забитые в грунт. Свайная промежуточная опора представляет собой плоскую двурядную систему из двух типовых железобетонных свай с железобетонным ростверком по головам свай. Сваи железобетонные цельного сплошного квадратного сечения 35x35 см (серия 3.500.1-1.93). Глубина реки в месте расположения свайно - эстакадного моста не превышает 6 м. Скорость течения не превышает 2 км/ч.

Мостовые железобетонные опоры должны обладать достаточной прочностью и устойчивостью. Концевые и промежуточные опоры поддерживают основную мостовую конструкцию и передают давление на грунт.

На рис. 5.5 показаны потоки скоростей жидкости для случая, когда свайная промежуточная опора образована двумя железобетонными сваями с железобетонным ростверком по головам свай. Расстояние между опорами составляет 1,0 м. При малых числах Рейнольдса в рассматриваемом нами случае при данном расположении опор образуется два потока скоростей для каждой опоры, которые ведут себя независимо друг от друга (рис. 5.6). При увеличении числа Рейнольдса характер обтекания будет иной. Вихри, возникающие вблизи опор, будут влиять друг на друга.

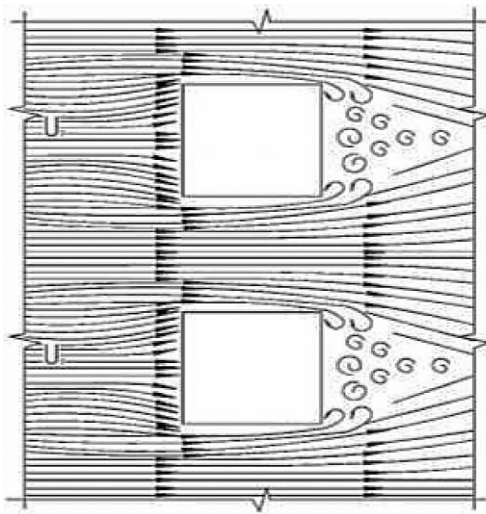


Рис.5.5. Фрагменты потока скорости обтекания двух опор квадратного сечения при малых числах Рейнольдса

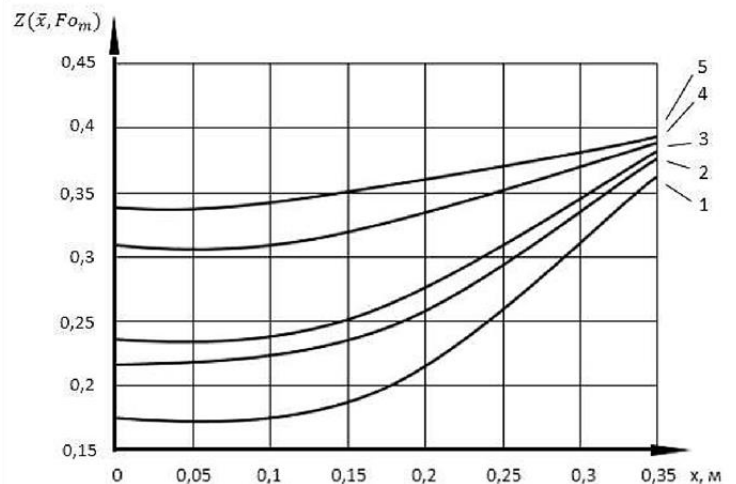


Рис. 5.6. Поля концентраций в бетонной опоре при числе Фурье равном: 1-0,16; 2-0,32; 3-0,4; 4-0,8; 5-1,2; что соответствует 2, 4, 5, 10 и 15 годам.

Согласно теории массопереноса диффузия агрессивного компонента к границе раздела фаз и диффузия продуктов реакции в объем жидкой фазы описываются дифференциальными уравнениями, представленными в разработанной математической модели (3.1) - (3.8).

Для установления срока службы бетонных мостовых опор, эксплуатирующихся в реках, скорость течения которых не превышает 2 км/ч (равнинные реки), были выполнены расчеты полей концентраций «свободного» гидроксида кальция по толщине бетонной опоры через 2, 4, 5, 10 и 15 лет эксплуатации мостовых опор в речной воде.

Скорость роста биомассы во времени пропорциональна концентрации клеток. В литературных источниках [81, 82] встречаются данные, что за год

эксплуатации толщина обрастания в среднем увеличивается на 25-30 мм. С учетом этого были определены плотности биомассы, соответствующие 2, 4, 5, 10 и 15 годам эксплуатации. Результаты расчетов приведены на рис. 5.6.

Анализ результатов расчетов позволяет сделать вывод, что концентрация «свободного» гидроксида кальция на поверхности бетонной опоры достигнет значения, соответствующего началу разложения высокоосновных составляющих бетона, через 2,1 года.

С учетом результатов расчета полей концентраций «свободного» гидроксида кальция в бетонной опоре, была разработана методика снижения затрат на проведение плановых ремонтных работ мостовых опор. Однако по ГОСТ не регламентируются сроки проведения технической очистки подводных сооружений от биообрастания.

Рекомендации по проведению плановых работ по очистке бетонных и железобетонных подводных конструкций от биообрастания 1 раз в 5 лет позволит снизить скорость их коррозионного разрушения.

С экономической точки зрения осуществление периодических осмотров частей мостов, находящихся ниже уровня воды, позволит свести к минимуму существенные расходы на возможные ремонтные и восстановительные работы.

Определим экономический эффект от проведения периодических работ по очистке бетонных и железобетонных подводных конструкций от биообрастания, эксплуатируемых в условиях воздействия биологических агрессивных сред.

Согласно «Руководству по определению экономической эффективности повышения качества и долговечности строительных конструкций» и «Инструкции по определению экономической эффективности использования в строительстве новой техники, изобретений и рационализаторских предложений» (СН 509–78) технико-экономические расчеты для выбора рациональных способов повышения качества и долговечности строительных конструкций производятся при внедрении мероприятий по повышению долговечности строительных конструкций зданий и сооружений, находящихся в эксплуатации.

Нормативный срок службы сооружения определяется следующим образом:

$$T_c = \frac{100}{H_{a.p.}}, \quad (5.5)$$

где:  $H_{a.p.}$  - процент ежегодных амортизационных отчислений на полное восстановление сооружения.

Согласно приложению 1 «Руководства по определению экономической эффективности повышения качества и долговечности строительных конструкций» срок службы для мостов бетонных и железобетонных  $T_c = 100$  лет; общая норма амортизационных отчислений  $H_{a.p.} = 1,3\%$  в т.ч. на капитальный ремонт  $0,3\%$ .

Затраты и издержки, осуществляемые в процессе эксплуатации сооружений, учитываются за весь срок их службы и определяются по формуле:

$$Z_3 = \frac{K_3}{\alpha_t} + \sum_1^{\gamma_{кр}-1} \frac{C_{кр}}{\alpha_t} + \sum_1^{T_c} \frac{C_{тр}}{\alpha_t} + \sum_1^{\gamma_{зк}-1} \frac{C_{зк}}{\alpha_t}, \quad (5.6)$$

где:  $K_3$  - удельные капитальные вложения в ремонтную базу или стоимость основных производственных фондов, используемых при производстве ремонтно-строительных работ;

$C_{кр}$  - затраты на один капитальный ремонт;

$C_{тр}$  - затраты на один среднегодовой текущий ремонт;

$C_{зк}$  - затраты, связанные с восстановлением и поддержанием качества и долговечности конструкций, а также с проведением технического обслуживания (содержания) сооружений, не учтенного в составе капитальных и текущих ремонтов;

$t$  - годы проведения капитальных ремонтов или затрат по восстановлению и поддержанию качества и долговечности строительных конструкций в процессе эксплуатации сооружений.

$$\gamma_{кр} - 1 = \frac{T_c}{T_{кр}} - 1, \quad (5.7)$$

где:  $T_{кр}$  - периодичность капитальных ремонтов (межремонтные сроки службы) конструкций.

$$\gamma_{зк} - 1 = \frac{T_c}{T_{зк}} - 1, \quad (5.8)$$

где:  $T_{зк}$  - периодичность проведения затрат по восстановлению и поддержанию качества и долговечности строительных конструкций.

Значения коэффициента  $\frac{1}{\alpha_t}$  при различных сроках осуществления затрат и нормативе приведения  $E = 0,1$  являются табличными величинами, где  $t$  - время в годах между моментом производства затрат и началом эксплуатации сооружений.

Стоимость ежегодных текущих ремонтов определяется по формуле:

$$C_{\text{тп}} = q \frac{(C_{\text{п}} - C_{\text{к}})}{T_{\text{тп}}}, \quad (5.9)$$

где:  $q$  - коэффициент, зависящий от модуля поверхности конструкции  $M_n$ , равного отношению площади внешней поверхности конструкций ( $\text{м}^2$ ) к ее объему ( $\text{м}^3$ ). Для массивных конструкций (фундаменты зданий и сооружений, опоры мостов, плотины и др.) модуль поверхности  $M_n \leq 5$ , а коэффициент  $q = 0,04$ .

Согласно п.4.2 «Руководства по определению экономической эффективности повышения качества и долговечности строительных конструкций» при определении годового экономического эффекта от использования мероприятия разность приведенных затрат умножается на годовой объем внедрения и определяется по формуле:

$$\mathcal{E}_2 = (Z_1 - Z_2) \cdot A_2, \quad (5.10)$$

где:  $Z_1$  - приведенные затраты, определенные по формуле (5.11) для строительной конструкции с исходным уровнем качества и долговечности (аналог);

$Z_2$  - то же, для конструкции повышенного качества и долговечности;

$A_2$  - годовой объем внедрения предлагаемого мероприятия по повышению качества и долговечности.

Приведенные затраты рассчитываются по формуле:

$$Z = (Z_n + Z_3), \quad (5.11)$$

где:  $Z_n$  - приведенные затраты, осуществляемые до начала эксплуатации сооружений;



$Z_3$  - приведенные затраты, осуществляемые в процессе эксплуатации зданий или сооружений за срок службы  $T_c$ .

Проведение работ по очистке бетонных и железобетонных подводных конструкций от биообрастания 1 раз в 5 лет в совокупности с иными мероприятиями плановых-предупредительных работ позволит увеличить срок межремонтных работ в 1,5 раза. Согласно «Справочному пособию дорожному (мостовому) мастеру» восстановление первоначальных транспортно-эксплуатационных качеств сооружения, восстановление несущих конструкций проводят каждые 15-30 лет.

При периодичности капитальных ремонтов  $T_{кр} = 20$  лет коэффициент  $\mu_{кр} = 0,174$ ; для  $T_{мр} = 30$  лет,  $\mu_{мр} = 0,1$ .

При  $t = 20$  лет  $1/\alpha_t = 0,513$ ; при  $t = 30$  лет  $1/\alpha_t = 0,035$ ; при  $t = 40$  лет  $1/\alpha_t = 0,022$ ; при  $t = 60$  лет  $1/\alpha_t = 0,003$ ; при  $t = 80$  лет  $1/\alpha_t = 0,001$ ; при  $t = 90$  лет  $1/\alpha_t = 0,001$ ; при  $t = 100$  лет  $1/\alpha_t = 0,001$ .

Далее эксплуатируемые затраты и издержки рассчитываются по формуле (5.6). Приведенные затраты на  $100 \text{ м}^2$  бетонной поверхности равны:

$$Z_1 = Z_{н1} + Z_{з1} = 58164,19 + 41067,12 = 99231,31 \text{ руб.}$$

$$Z_2 = Z_{н2} + Z_{з2} = 58164,19 + 30121,05 = 88285,24 \text{ руб.}$$

$$\mathcal{E}_z = (Z_1 - Z_2) \cdot A_2 = (99231,31 - 88285,24) \cdot 0,08 = 8,9\%$$

Ожидаемый экономический эффект в ценах I квартала 2019 года по Ивановской области от проведения своевременных плановых-предупредительных работ против биообрастания составил 8,9% от стоимости сметных работ.

Соблюдение рекомендаций позволит увеличить период времени между капитальными ремонтами мостовых опор.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Итоги выполненного исследования:

1. Анализ литературных источников показал, что к настоящему времени в строительном материаловедении накоплен большой объем научных данных о коррозионных процессах, протекающих в бетонах: установлены и исследованы принципиальные схемы химических реакций; даны математические описания некоторых коррозионных процессов; создана система нормативных документов по антикоррозионной защите. Однако процесс биокоррозии бетона остается мало изученной проблемой как в России, так и за рубежом. Математические модели, позволяющие прогнозировать долговечность бетонных конструкций при биологической коррозии, вовсе отсутствуют.
2. Разработана физико-математическая модель процесса диффузии целевого компонента «свободного» гидроксида кальция в твердой фазе цементного бетона и в биопленке, образованной микроорганизмами в жидкой среде, которая позволяет получить решения краевой задачи массопереноса в системе «цементный бетон - биопленка - жидкость», что в совокупности дает возможность осуществлять мониторинг процессов массопереноса в области контроля биоразрушения цементных бетонов.
3. Определены основные параметры массопереноса (коэффициенты массопроводности, массоотдачи) для бактериальной и грибковой коррозии. Установлено, что для рассматриваемой системы значения коэффициента массопроводности находится в диапазоне  $2,59 \cdot 10^{-9} \dots 5,01 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$  при бактериальной коррозии, при грибковой коррозии –  $4,01 \cdot 10^{-9} \dots 6,38 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ .
4. Выполнен численный эксперимент, подтверждающий возможность применения разработанной математической модели для расчетов процессов массопереноса при биокоррозии цементных бетонов не зависимо от видового состава биообрастания.
5. На основании результатов диссертационного исследования были разработаны практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, которые применялись при

проведении промышленной экспертизы строительных конструкций зданий и сооружений (акт о внедрении ООО «Базовый инжиниринг», г. Иваново). Экономический эффект составил 8,9% от стоимости сметных работ. Полученные представления о коррозионной деструкции бетонов при биокоррозии с учетом особенностей процессов массопереноса позволяют своевременно спрогнозировать последствия воздействия жидких сред с учетом действия биогенного фактора, что подтверждается эффективностью их применения на производственных объектах (акт о внедрении от 17.06.2019 г., ООО «Геопроект», г. Иваново).

**Перспективы дальнейшей разработки тематики:** общность математического описания позволит распространить разработанную математическую модель и предложенный метод расчета для различных видов биокоррозии бетонов с учетом определяемых экспериментально коэффициентов массопереноса в зависимости от таксонометрического состава биообрастания.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Старцев, С.А. Проблемы обследования строительных конструкций, имеющих признаки биоповреждения // Инженерно-строительный журнал, 2010, № 7. С. 41-46.
2. Власов, Д.Ю. Обзор методов исследования грибов, повреждающих памятники архитектуры и искусства / Д.Ю. Власов, М.С. Зеленская, А.А. Горбушина, Е.В. Богомолова // Актуальные проблемы микологии: сб. трудов БиНИИ. СПбГУ, 2000, № 47. С. 88-100.
3. Ерофеев, В.Т. Биокоррозия цементных бетонов, особенности ее развития, оценки и прогнозирования / В.Т. Ерофеев, А.П. Федорцов, А.Д. Богатов, В.А. Федорцов // Фундаментальные исследования, 2014, №12. С.708-716.
4. Дрозд, Г.Я. Микроскопические грибы как фактор биоповреждений жилых, гражданских и промышленных зданий / Макеевка: Б.И. 1995. - 18 с.
5. Родионова, М.С. О методах испытания изделий на грибостойкость / М.С. Родионова, Л.В. Березниковская, А.В. Веприцкая // Микология и фитопатология, 1990, Т. 24, Вып. 1. С. 87-88.
6. Ерофеев, В.Т. Основы математического моделирования биокоррозии полимербетонов / В.Т. Ерофеев, А.П. Федорцов, А.Д. Богатов, В.А. Федорцов // Фундаментальные исследования, 2014, № 12-4. С. 701-707.
7. Благник, Р., Занова В. Микробиологическая коррозия: пер. с чеш. М.; Л.: Химия, 1965. - 222 с.
8. Исаченко, Б. Л. О коррозии бетона // Доклады АН СССР. М., Ин-т микробиологии АН СССР, 1980. - 67 с.
9. Абашина, Т.Н. Бактериальная коррозия бетона и биовыщелачивание отходов горнорудной промышленности / Т.Н. Абашина, М.Б. Вайнштейн, С.А. Хаустов // Пушино. 2015. - 102 с.
10. Дрозд, Г.Я. Коррозионное разрушение бетонных канализационных коллекторов // Водоснабжение и водоотведение, 2012, №1. С. 30-34.
11. Шлегель, Г. Общая микробиология. М.: "Мир", 1987. - 455 с.

12. Франк, Ю.А. Биотехнологический потенциал сульфатредуцирующих бактерий / Ю.А. Франк, С.В. Лушников // Экология и промышленность России, 2006, № 1. С. 10-13.
13. Рожанская, Л.М. Причины разрушения междуэтажных перекрытий мясокомбинатов / Л.М. Рожанская, И.Л. Козлова, Е.И. Андреюк и др. // Пром. стр-во, 1985, № 7. С. 21-23.
14. Соломатов, В. И. Биологическое сопротивление материалов / В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев, В.Ф. Смирнов и др. - Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2001. - 196 с.
15. Иванов, С.Н. Биоповреждения в строительстве. Стройиздат, 1984. - 320 с.
16. Семенов, С.А. Биоразрушения материалов и изделий техники / С.А. Семенов, К.З. Гумаргалиева, И.Г. Калинина и др. // Вестник МИТХТ, 2007, Т. 2, №6. С. 3-26.
17. Ерофеев, В.Т. Биодegradация и биосопротивление цементных бетонов / В.Т. Ерофеев, Е. А. Морозов, А. Д. Богатов и др. // Биоповреждения и биокоррозия в строительстве: материалы 3-ей междунар. науч.-техн. конф. Саранск: Изд-во Мордов. гос. ун-та, 2009. С.115-117.
18. Андреюк, Е.И. Микробная коррозия и ее возбудители / Е.И. Андреюк, В.И. Билай - Киев: Наукова Думка, 1980. - 287с.
19. Федосов, С.В. Сульфатная коррозия бетона / С.В. Федосов, С.М. Базанов - М.: АСВ, 2003. - 192 с.
20. Горленко, М.В. Некоторые биологические аспекты биодеструкции материалов и изделий // Биоповреждения в строительстве. М. 1984, С.9-17.
21. Москвин, В.М. Коррозия бетона. М.: Госстройиздат, 1952. - 342 с.
22. Москвин, В.М. Влияние хлористых солей на образование сульфоалюмината кальция / В.М. Москвин, Т.В. Рубецкая // Цемент. 1953. № 6. С.3-8.
23. Иванов, Ф.М. Коррозионные процессы и стойкость бетона в агрессивных средах: дисс. д-ра техн. наук / Ф.М. Иванов. М.: НИИЖБ, 1968. - 420 с.
24. Шетоперов, С.В. Долговечность бетона. М.: Автотрансиздат, 1955. - 480 с.

25. Федосов, С.В. О некоторых проблемах теории и математического моделирования процессов коррозии бетона // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, 2005, №5. С. 20-21.
26. Лебедев, Е.М. К вопросу об обрастании пластин на Черном море / Е.М. Лебедев, Ю.Е. Пермитин, Н.И. Караева // Труды ИОАН, 1963, Т.10. С. 82-93.
27. Ларионова, В.М. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона / В.М. Ларионова, Л.В. Никитина, В.Р. Гарашин - М.: Стройиздат, 1974. - 348 с.
28. Лямин, Н.Н. Основные свойства портландцемента и способы его применения / СПб.: Типография СПб Градоначальника, 1903. - 38 с.
29. Мчедлов-Петросян, О.П. Химия неорганических строительных материалов. М.: Стройиздат, 1988. - 303 с.
30. Баженов, Ю.М. Технология бетона. М.: АСВ, 2002. - 500 с.
31. Баженов, Ю.М. Технология бетонных и железобетонных изделий / Ю.М. Баженов, А.Г. Комар - М.: Высш. шк., 1984. - 672 с.
32. Мощанский, Н.А. Повышение стойкости строительных материалов и конструкций, работающих в условиях агрессивных сред - М.: Госстройиздат, 1962. - 89 с.
33. Мощанский, Н.А. Стойкость растворов и бетонов при действии HF и HCl / Н.А. Мощанский, Е.Л. Пучнина // Тр. НИИЖБ, 1958, Вып. 2. С. 122-118.
34. Москвин, В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев и др. / Под общ. ред. В.М. Москвина. М.: Стройиздат, 1980. - 536 с.
35. Алексеев С.Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С.Н. Алексеев Н.К. Розенталь - М.: Стройиздат, 1976. - 205 с.
36. Полак, А.Ф. Коррозия железобетонных конструкций зданий нефтехимической промышленности / А.Ф. Полак, В.Б. Ратинов Г.Н. Гельфман - М.: Стройиздат, 1971. - 176 с.

37. Гусев, Б.В. Разработка и первоначальная идентификация математической модели коррозии бетона в жидких заполнителях / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович В.Ф. Степанова и соавт. // Промышленное и гражданское строительство, 1999, № 4. С. 16 - 17.
38. Гусев, Б.В. Математическая модель коррозионных процессов в жидких средах / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович В.Ф. Степанова и соавт. // Изв. университеты. Строительство, 1998, № 4. С. 56 - 60.
39. Москвин, В.М. О прогнозировании долговечности железобетонных конструкций, эксплуатируемых в агрессивных средах / В.М. Москвин, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузев // Коррозия бетона и повышение долговечности железобетонных конструкций. Ростов н/Д., 1985. - С.69.
40. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1986. - 464 с.
41. Кузнецова, Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев - М.: Высш. шк., 1989. - 382 с.
42. Ратинов, В.Б. Химия в строительстве / В.Б. Ратинов, Ф.М. Иванов - М.: Стройиздат, 1977. - 220 с.
43. Шестоперов, С.В. Повышение сульфатостойкости портландцемента / С.В. Шестоперов, Ф.М. Иванов // Цемент, 1956, №5. С.20-22.
44. Дворкин, Л. И. Основы бетоноведения / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин - Санкт-Петербург: ООО «Строй-бетон», 2006. - 691 с.
45. Бабушкин, В. И. Диаграмма состояния системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  / В. И. Бабушкин, А. С. Коломацкий, В. П. Ряполов / ЖПХ, 1990, Т. 63, № 6. С. 1225-1230.
46. Дрозд, Г. Я. Микроскопические грибы как фактор биоповреждений жилых, гражданских и промышленных зданий. Макеевка: Б. И., 1995. - 18 с.
47. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: справочник: В 2 т. Т.1. / под ред. А.А. Герасименко - М.: Машиностроение, 1987. - 688 с.

48. Нетрусов, А.И. Экология микроорганизмов: учебник для бакалавров. М.: Юрайт, 2013. - 268 с.
49. Панкратов, А. Я. Микробиология. М.: Колос, 1971. - 272 с.
50. Рубенчик, Л. И. Микроорганизмы как фактор коррозии бетонов и металлов. Киев, 1950. - 96 с.
51. Василенко, М.И. Биоценозы поврежденных поверхностей зданий и сооружений / М.И. Василенко, Е.Н. Гончарова // Изд-во LAP Lambert Academic Publishing, 2014. - 112 с.
52. Соломатов, В.И. Биологическое сопротивление материалов / В. И. Соломатов, В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов и др. – Саранск: Изд-во Мордов. Ун-та, 2001. - 196 с.
53. Василенко, М. И. Микробиологические особенности процесса повреждения бетонных поверхностей / М. И. Василенко, Е.Н. Гончарова // Фундаментальные исследования, 2013, № 4 (часть 4). С. 886-891.
54. Гончарова, Е.Н. Возбудители микробиологической коррозии бетона / Е.Н. Гончарова, В.А. Юрченко, Е.В. Бригада, Ю.В. Чаплина // Экология и промышленность России, 2003, № 3. С. 22-24.
55. Семенов, С.А. Биоповреждения материалов и изделий техники / С.А. Семенов, К.З. Гумаргалиева, Г.Е. Заикова // Горение, деструкция и стабилизация полимеров. М.: Научные основы и технологии, 2008. С. 73-79.
56. Анисимов, А.А. Биохимия и биокоррозия /Анисимов, А.А., Веселов А.П., Семичева А.С. - Горький, 1987. - 64 с.
57. Вайнштейн, М.Б. Влияние окислительно-восстановительного потенциала среды на интенсивность образования сероводорода сульфатредуцирующими бактериями / М.Б. Вайнштейн, Г.И. Гоготова / Микробиология, 1987, Т.56 (1). С. 31-35.
58. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. О.П. Мелеховой и Е.И. Егоровой. - М.: Издательский центр «Академия», 2007. - 288 с.



59. Смирнов, В.Ф. Агрессивные метаболиты грибов и их роль в процессе деградации материалов различного химического состава / В.Ф. Смирнов, А.С. Семичева, О.Н. Смирнова, Е.А. Захарова // материалы конф. Пенза, 1995. С. 82-86.
60. Туманов, А.А. Фунгицидное действие неорганических ионов на виды грибов рода *Aspergillus* / А.А. Туманов, И.А. Филимонова // Микология и фитопатология, 1976, Т.10, № 3. С. 141-145.
61. Билай, В.И. Основы общей микологии. - Киев: Высшая школа, 1989. - 102 с.
62. Боровой, А.А. Опыт Чернобыля (работы на объекте «Укрытие») / А.А. Боровой, Е.П. Велихов // Ч.3. М.: 2013. - 156 с.
63. Храмцов, А.К. Микология /А. К. Храмцов, А. И. Стефанович // метод. указ. по спец. курсу «Экология грибов и грибоподобных организмов». Минск, 2011. - 45 с.
64. Кноп, М. Все о грибах - М. Кноп. М.: БММ АО, 2000. - 256 с.
65. Михайлова, Р.В. Влияние компонентов питательной среды и условий культивирования на образование внеклеточных эстераз *Aspergillus carbonarius* и *Aspergillus varians* / Р.В. Михайлова, И.Н. Захаренко, А.Г. Лобанок // Прикладная биохимия и микробиология, 1994, Т. 30, № 1. С. 35 - 41.
66. Михайлова, Р.В. Зависимость ферментативной активности грибов рода *Penicillium* от источника питания / Р.В. Михайлова, Л.И. Сапунова, С.С. Колесникова // Контроль и управление биотехнологическими процессами. Горький, 1985. С. 68.
67. Клишко, Н.Н. Микозы: диагностика и лечение / руководство для врачей. 2 изд. М.: Ви Джи Групп, 2008. - 336 с.
68. Антонов, В.Б. Антропогенно-очаговые болезни жителей большого города // Журн. инфектологии, Том 1, № 2/3, 2009. С. 7-12.
69. Кряжев, Д.В. Анализ методов оценки биостойкости промышленных материалов (критерии подхода) / Д.В. Кряжев, В.Ф. Смирнов, О.Н.

- Смирнова, Е.А. Захарова, Н.А. Аникина // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2013, № 2 (1), с. 118-124.
70. Бочаров, Б.В. Биостойкость материалов / Б.В. Бочаров, А.А. Герасименко, И.А. Коровина - М., 1986. - 206 с.
71. Смирнов, В.Ф. К вопросу оценки грибостойкости материалов в некоторых отечественных стандартных методах испытаний / В.Ф. Смирнов, А.С. Семичева, О.Н. Смирнова, А.Д. Перцева // Микология и фитопатология, 2000, Т. 34, № 6. С. 50-55.
72. Саттон, Д. Определитель патогенных и условно патогенных грибов. М.: Мир, 2001. - 487 с.
73. Билай, В.И. Методы экспериментальной микологии. Киев: Наукова думка, 1982. - 550 с.
74. Николаенко, В.В. Зависимость микологической поражаемости материалов от условий натуральных испытаний / Николаенко, В.В., Таран Г.Ф., Каневская И.Г., Орлова Е.И. // В кн.: биологические повреждения строительных и промышленных материалов. Киев: Наук. думка, 1978. С. 52-57.
75. ГОСТ 9.048-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. 1989. URL: <http://www.gosthelp.ru/gost/gost28597.html>
76. Кузнецова, И.М. Изучение воздействия микроорганизмов на бетон / И.М. Кузнецова, Г.Г. Няникова, В.Н. Дурчева // Биоповреждения в промышленности: тез.докл. конф. 4.1. Пенза, 1994. С. 8-10.
77. Крыленков, В.А. Основные итоги биологической экспертизы при расследовании причин обрушения козырька наземного вестибюля станции Петербургского метрополитена «Сенная площадь» / В.А. Крыленков, Антонов В.Б., Иванов С.Ю., Крогиус М.Э., Малышев В.В., Старцев С.А., Челибанов В.П. // Экологические проблемы биodeградации промышленных, строительных материалов и отходов производств: сб. матер. III Всеросс. науч.-практ. конф. Пенза, 2000. - С.57.

78. Гальченко, В.Ф. Метанотрофные бактерии. М.: Издательство «ГЕОС», 2001. - 500 с.
79. Работнова, И.Л. Роль физико-химических условий (рН и rH<sub>2</sub>) в жизнедеятельности микроорганизмов. М., изд. АН СССР, 1957. - 275 с.
80. Билай, В.И. Биологически активные вещества микроскопических грибов их применение. Киев: Наукова думка, 1965. - 268 с.
81. Анисимов, А.А. Ферменты мицелиальных грибов как агрессивные метаболиты / А.А. Анисимов, М.С. Фельдман, Л.Б. Высоцкая // Биоповреждения в промышленности: межвуз. сб. - Горький: ГГУ, 1985. С.3-19.
82. Кондратюк, Т.А. Поражение микромицетами различных конструкционных материалов / Т.А. Кондратюк, Э.З. Коваль, А.А. Рой // Микробиол. журн., 1986, Т. 48, № 5. С. 57-60.
83. Лугаускас, А.Ю. Каталог микромицетов - биодеструкторов полимерных материалов / А.Ю. Лугаускас, А.И. Микульскене, Д.Ю. Шляужене / М.: Наука, 1987. - 345 с.
84. Хенце, М. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы. М.: Мир, 2004. - 471 с.
85. Москвичева, Е.В. Предотвращение биологического обрастания металлических конструкций в системах водного хозяйства // Вестник ВГАСУ. С.: Строительство и архитектура, № 34, 2013. С. 107-113.
86. Шлихтинг, Г. Теория пограничного слоя. М.: Наука. 1974. - 714 с.
87. Берестовская, В.М. Новые биоциды и возможности их использования для защиты промышленных материалов / В.М. Берестовская, И.Г. Канаевская, Е.В. Трухин // Биоповреждения в промышленности: тез. докл. конф., Пенза, 1993. С. 25-26.
88. Иванова, С.Н. Фунгициды и их применение // Труды Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева, 1964, Т.9. С. 56-65.
89. Бочаров, Б.В. Основные средства защиты материалов от повреждений микроорганизмами / Бочаров, Б.В., Анисимов А.А., Крюков А.А. //

- Экологические основы защиты от биоповреждений / В.Д. Ильичев, Б.В. Бочаров. М: Наука, 1985, С. 172-210.
90. Морозов, Е.А. Биологическое разрушение и повышение биостойкости строительных материалов: автореф. дисс. канд. техн. наук // Пенза, 2000. - 18 с.
91. РВСН 20-01-2006 Санкт-Петербург (ТСН 20-303-2006) Защита строительных конструкций, зданий и сооружений от агрессивных химических и биологических воздействий окружающей среды / 2006. URL: [http://www.complexdoc.ru/ntdtext/542946#\\_Тoc148184892](http://www.complexdoc.ru/ntdtext/542946#_Тoc148184892)
92. Сухаревич, В.И. Защита от биоповреждений, вызываемых грибами / В.И. Сухаревич, И.Л. Кузикова, Н.Г. Медведева // Санкт-Петербург: ЭЛБИ-СПБ, 2009. - 207 с.
93. Светлов, Д.А. Наномодифицированные фунгицидные добавки на основе соединений гуанидина для создания биоцидных бетонов и других композиционных материалов / Д.А. Светлов, С.В. Черепанов, Ю.М. Макаревич // Строительство, архитектура, дизайн, 2010, Вып. 1. С.109-111.
94. Ерофеев, В. Т. Микробиологическое разрушение материалов / В.Т. Ерофеев, В.Ф. Смирнов, Е.А. Морозов и др. учеб. пос. - М.: АСВ, 2008. - 128 с.
95. Защита зданий и сооружений от биоповреждений биоцидными препаратами на основе гуанидина / под ред. П. Г. Комохова, В. Т. Ерофеева, Г. Е. Афиногенова. СПб.: Наука, 2009. – 192 с.
96. Гусев, Б.В. Математическая модель процессов коррозии в жидких средах / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович, В.Ф. Степанова и др. // Изв. вузов. Строительство, 1998, №4. С. 56 - 60.
97. Федосов, С.В. Тепломассоперенос в технологических процессах строительной индустрии - Иваново: ИПК ПресСто, 2010. - 364 с.
98. Полак, А.Ф. Моделирование коррозии железобетона и прогнозирование его долговечности // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. Т.12. М.: ВИНТИ, 1986. - С.35.

99. Иванов, Ф.М. О моделировании процесса коррозии бетона // Бетон и железобетон, 1982, №7. С.45-46.
100. Гусев, Б.В. Построение математической теории процессов коррозии бетона / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович // Строит.материалы, 2008, №3. С. 38-41.
101. Федосов, С.В. Моделирование массопереноса в процессах жидкостной коррозии бетона I вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.Л. Федосова и др. // Строительные материалы, 2005, № 7. С. 60-62.
102. Федосов, С.В. Моделирование массопереноса в процессах коррозии бетонов первого вида (малые значения числа Фурье) / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов и др. // Строительные материалы, 2007, №5. С. 70-71.
103. Федосов, С.В. Массоперенос между неограниченной пластиной и ограниченным объемом жидкости / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.Л. Федосова и др. // Бетон и железобетон в третьем тысячелетии: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф., Т. 2. Ростов н/Д: РГСУ, 2006. С.511-515.
104. Федосов, С.В. Математическое моделирование массопереноса в процессах коррозии бетона второго вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Строительные материалы, 2008, № 7. С. 35-39.
105. Полак, А.Ф. Коррозия бетона и железобетона в кислых жидких и газовых средах // Тр. НИИ промышленного строительства, 1971. С. 112-115.
106. Полак, А.Ф. Математическая модель процесса коррозии бетона в жидких средах // Бетон и железобетон, 1988, №3. С.30-31.
107. Яковлев, В.В. Прогнозирование коррозионной стойкости бетона в жидких кислых средах // Бетон и железобетон, 1986, №5. С. 15-16.
108. Розенталь, Н.К. Защита бетона от внутренней коррозии // Столичное качество строительства, 2008, №2. С. 56-59.
109. Иванов, Ф. М. Коррозия бетона в растворах сульфатов различной концентрации / Ф.М. Иванов, Г.В. Любарская // Коррозия бетона и повышение долговечности железобетонных конструкций: сб. материалов. Ростов н/Д: изд-во Ростов. ун-та, 1985. С. 34-41.

110. Иванов, Ф.М. Исследование сульфатостойкости бетонов в сульфатно-бикарбонатных агрессивных средах / Ф.М. Иванов, Г.В. Любарская, Г.В. Чехний // Коррозионная стойкость бетона и железобетона в агрессивных средах. М.: НИИЖБ, 1984. С. 32-40.
111. Федосов, С.В. Оценка коррозионной стойкости бетона при образовании и росте кристаллов системы этtringит-таумасит / Федосов С.В., Базанов С.М.// Строит.материалы. Наука, 2003, №1. С.13.
112. Базанов, С.М. Исследование влияния системы этtringит-таумасит на свойства и коррозионную стойкость бетонов: дисс. канд. техн. наук / (05.23.05 - Строительные материалы и изделия); науч. рук. С.В. Федосов. Иваново: ИГАСА, 2002. - 127 с.
113. Федосов, С.В. Моделирование пограничного слоя в процессах массопереноса при жидкостной коррозии железобетонных конструкций / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2011, Т.54, № 6. С. 96-100.
114. Лыков, А.В. Теоретические основы строительной теплофизики. Минск: изд-во АН БССР, 1961. - 520 с.
115. Лыков, А.В. Теория тепло- и массопереноса / А.В. Лыков, Ю.А. Михайлов - М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. - 536 с.
116. Лыков, А.В. Теория теплопроводности. М.: Высш. шк., 1967. - 600 с.
117. Рудобашта, С.П. Исследование массопроводности капиллярно-пористого тела сферической формы в условиях сушки / С.П. Рудобашта, А.Н. Плановский, В.А. Свиначев // Инженерно-физический журн., 1967, Т. 13, № 3. С. 289-295.
118. Литвинов, М.А. Определитель микроскопических почвенных грибов. Ленинград: Наука, 1967. - 304 с.
119. Кокурина, Г.Л. Методы исследования и контроля строительных материалов. Иваново: ИИСИ, 1988. - 46 с.
120. Крешков, А.П. Основы аналитической химии. Том 2. Теоретические основы. Количественный анализ / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

121. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. М.: Высш. шк., 1981. - 335 с.
122. Кокурина Г.Л. Методы исследования строительных материалов (дери- ватография). Иваново: ИГАСА, 1998. - 34 с.
123. Содержание водородных ионов в природных водах: Методические указания/ Составитель Кузьмина И.А. - НовГУ, Великий Новгород, 2007 - 12 с.
124. Ивлев, В.И. Термический анализ. Ч. 1: Методы термического анализа /В. И. Ивлев, Н. Е. Фомин, В.А. Юдин [и др.] // Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017 – 44 с.
125. Экспериментальные методы химической кинетики / под ред. Н.М. Эмануэля и Г.Б. Сергеева. - М.: Наука, 1980. - 384 с.
126. Комиссаренков, А.А. Рентгенофлуоресцентный метод анализа: методические указания к лабораторным работам / А.А. Комиссаренков, С.Б. Андреев // ГОУВПО СПб ГТУ РП, 2008. - 36 с.
127. Багмутов, В.П. Испытания на сжатие: метод. указания / В.П. Багмутов, В.И. Водопьянов, О.В. Кондратьев, А.В. Коробов // Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. - 16 с.
128. Очнев, Э.Н. Зональный метод определения зависимости коэффициента массопроводности от концентрации / Э.Н. Очнев, С.П. Рудобашт, А.Н. Плановский, В.М. Дмитриев // Теоретические основы химической технологии, 1975, Т. IX. № 4. С. 491-495.
129. Аксультруд, Г.А. Растворение твердых веществ / Г.А. Аксультруд, А.Д. Молчанов. М.: Химия, 1977. - 272 с.
130. Румянцева, В.Е. Математическое моделирование коррозионных процессов бетона и железобетона. / В.Е. Румянцева, С.А. Логинова // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. Там- бов: ИВГПУ, 2015, № 1(55). С.235-244.
131. Румянцева, В.Е. К вопросам математического моделирования и анализа процессов коррозии бетона и железобетона / В.Е. Румянцева, С.А.

- Логинова // Сб. материалов XVIII МНПФ «SMARTEX-2015». Часть 2. Иваново: ИВГПУ, 2015. С.293-297.
132. Федосов, С.В. Массоперенос в процессах коррозии цементных бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, С.А. Логинова. // Первые Междунар. Лыковские науч. чт. Москва, 2015. С. 118-122.
133. Логинова, С.А. Принципы математического моделирования процессов биодеструкции бетона / С.А. Логинова, В.Е. Румянцева, Т.В. Чеснокова // материалы 7-ой Междунар. молод. науч. конф. «Молодежь и XXI век» Курск, 2017. С. 263-266.
134. Румянцева, В.Е. Прогнозирование долговечности бетонных конструкций на основе теории диффузионного массопереноса / В.Е. Румянцева, С.А. Логинова // Новые задачи технических наук и пути их решения. Сб. статей Междунар. науч.- практ. конф. Уфа, 2015. С. 55-57.
135. Федосов, С.В. Принципы математического моделирования при бактериальной коррозии цементного камня / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Т.В. Чеснокова, С.А. Логинова // сб. науч. тр. РААСН, Т. 2. М.: Издательство АСВ, 2018. С. 487- 492.
136. Федосов, С.В. Исследование влияния процессов массопереноса на надежность и долговечность железобетонных конструкций, эксплуатируемых в жидких агрессивных средах / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, С.А. Логинова // Строительные материалы, 2017, №12. С.52-57.
137. Коновалова, В.С. Рентгенографический анализ цементного камня / В.С. Коновалова, И.В. Караваяев, С.А. Логинова // Молодые ученые - развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК - 2016): Сб.гматериалов межвуз. науч.-техн. конф. аспирантов и студентов (с междунар. участием). Ч. 1. Иваново: ИВГПУ, 2016. С.98-99.
138. Вилков, Л.В. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия / Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин - М.: Высшая школа, 1987. - 683 с.



139. Корн, Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн - М.: Наука, 1970. - 720 с.
140. Демидович, Б. П. Численные методы анализа. Приближение функций, дифференциальные и интегральные уравнения / Б.П. Демидович, И.А. Марон, Э.З. Шувалова // уч. пос. 5-е изд. / под ред. Б.П. Демидовича. СПб.: Издательство «Лань», 2010. - 400 с.
141. Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов: пат. 71164 РФ. № 2007140044/22; заявл. 29.10.07; опубл. 27.02.08, Бюл. № 6.
142. Стейниер, Р. Мир микробов / Р. Стейниер, Э. Эдельберг, Дж. Ингрэм / в 3 т. М.: Мир, 1979, Т.1, 320 с., Т.2, 334 с., Т.3, 486 с.
143. Определитель бактерий Берджи: в 2 т. / [Р. Беркли и др.]; под ред. Дж. Хоулта и др.; пер. с англ. под ред. Г. А. Заварзина. М.: Мир, 1997. - 432 с.
144. Красильников, Н.А. Определитель бактерий и актиномицетов // Акад. наук СССР. Ин-т микробиологии. - Москва, Ленинград: Изд-во и 2-я тип. Изд-ва Акад. наук СССР, 1949. - 832 с.
145. Pepe, O. Heterotrophic microorganisms in deteriorated medieval wall paintings in southern Italian churches / O. Pepe, L. Sannino, S. Palomba, M. Anastasio, G. Blaiotta, F. Villani, and G. Moschetti // Microbiological Research, 2010. 165(1): p. 21-32.
146. Wei, S. Microbial mediated deterioration of reinforced concrete structures / S. Wei, M. Sanchez, D. Trejo, C. Gillis // International Biodeterioration and Biodegradation, 2010. 64(8): p. 748-754.
147. Giannantonio, D.J. Effects of concrete properties and nutrients on fungal colonization and fouling / J.C. Kurth, K.E. Kurtis, P.A. Sobecky // International Biodeterioration, Biodegradation, 2009. 63(3): p. 252-259.
148. Olmstead, W.M. and H. Hamlin / Converting Portions of the Los Angles Outfall Sewer into Septic Tank // Engineering News, 1900. 44: p. 317.
149. Parker, C.D., / The Corrosion of Concrete 1. The Isolation of a Species of Bacterium Associated with the Corrosion of Concrete Exposed to Atmospheres

- Containing Hydrogen sulfide // Australian Journal of Experimental Biology and Medical Sciences, 1945. p. 81-90.
150. Parker, C.D., Mechanics of Corrosion of Concrete Sewers by Hydrogen Sulfide. Sewage and Industrial Wastes, 1951. p. 1477-1485.
  151. Parker, C.D., Species of Sulphur Bacteria Associated with the Corrosion of Concrete. Nature, 1947. p. 439-440.
  152. Sand, W., E. Bock, D.C. White, Biotest System for Rapid Evaluation of Concrete Resistance to Sulfur-Oxidizing Bacteria. Materials Performance, 1987. p. 14-17
  153. Odom, J. M., Rivers Singleton, J.r.: The Sulphate-reducing bacteria: Contemporary Perspectives, New York, Springer-Verlag, 1993.
  154. Olsen, ER. Influence of pH on bacterial gene expression. Mol Microbiol 1993; p.14.
  155. Berndt, M.L., Evaluation of coatings, mortars and mix design for protection of concrete against sulphur oxidising bacteria. Construction and Building Materials, 2011. 25(10): p. 3893-3902.
  156. De Muynck, W., N. De Belie, and W. Verstraete, Effectiveness of admixtures, surface treatments and antimicrobial compounds against biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. Cement and Concrete Composites, 2009. 31(3): p. 163-170.
  157. Alum, A., A. Rashid, B. Mobasher, and M. Abbaszadegan, Cement-based biocidecoatings for controlling algal growth in water distribution canals. Cement and Concrete Composites, 2008. 30(9): p. 839-847.
  158. Giannantonio, D.J., J.C. Kurth, K.E. Kurtis, and P.A. Sobecky, Effects of concrete properties and nutrients on fungal colonization and fouling. International Biodeterioration & Biodegradation, 2009. 63(3): p. 252-259.
  159. Park, S.-K., J.-H.J. Kim, J.-W. Nam, H.D. Phan, and J.-K. Kim, Development of anti-fungal mortar and concrete using Zeolite and Zeocarbon microcapsules. Cement and Concrete Composites, 2009. 31(7): p. 447-453.

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**



СОЗДАНИЕ В ГАРМОНИИ  
С ПРИРОДОЙ

ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ОСКОЛЦЕМЕНТ»

**ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА**  
за I полугодие 2017г.  
**Портландцемент ПЦ 500-Д0-Н**  
(ГОСТ 10178-85, 30515-2013)



ЛЦ 01

ПОКАЗАТЕЛИ	Норматив по ГОСТ	Значения	
		Номинальное	Отклонение
<b>1. Строительно-технические свойства цемента</b>			
Предел прочности в возрасте 28 суток, МПа:			
- изгиб	не менее 5,9	8,6	± 0,6
- сжатие	не менее 49,0	57,8	± 3,0
Предел прочности при сжатии после тепловлажностной обработки, МПа	для I группы не менее 32,0	36,8	± 2,5
Начало схватывания, мин	не ранее 120	250	± 25
Конец схватывания, мин	не более 600	380	± 20
Удельная поверхность по Блейну, м <sup>2</sup> /кг	не нормируется	255	± 15
Нормальная густота цементного теста, %	не нормируется	26,0	± 0,5
Ложное схватывание	не нормируется	отсутствует	-
Равномерность изменения объема	выдержано	выдержано	
Потеря массы при прокаливании, %	не нормируется	0,82	± 0,10
Нерастворимый остаток, %	не нормируется	0,45	± 0,10
Содержание оксида серы (VI) SO <sub>3</sub> , %	не менее 1,0 не более 3,5	2,88	± 0,15
Содержание хлор-иона Cl <sup>-</sup> , %	не более 0,1	0,003	± 0,0005
<b>2. Химический состав клинкера, %</b>			
Оксид кальция	не нормируется	65,78	± 0,30
Оксид кремния	не нормируется	21,29	± 0,20
Оксид алюминия	не нормируется	5,46	± 0,20
Оксид железа (III)	не нормируется	4,77	± 0,25
Оксид магния	не более 5,0	0,84	± 0,10
Оксид серы (VI)	не нормируется	0,35	± 0,20
Щелочные оксиды в (пересчете на Na <sub>2</sub> O)	не нормируется	0,70	± 0,10
<b>3. Минералогический состав клинкера (расчетный), %</b>			
Трехкальциевый силикат	не нормируется	61,56	± 2,50
Двухкальциевый силикат	не нормируется	14,60	± 2,50
Трехкальциевый алюминат	не более 8,0	6,38	± 0,50
Четырехкальциевый алюмоферрит	не нормируется	14,50	± 0,50
<b>4. Санитарно-эпидемиологические свойства</b>			
Удельная эффективная активность естественных радионуклидов (A <sub>эф</sub> ), Бк/кг	не более 370	56,0	± 9,4

Начальник ЛТК



Т.Н. Попова

**СПИСОК НОРМАТИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

- ГОСТ 12730.0-78\*. «Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости».
- ГОСТ 12730.1-78\*. «Бетоны. Методы определения плотности».
- ГОСТ 12730.3-78\*. «Бетоны. Методы определения водопоглощения».
- ГОСТ 12730.4-78\*. «Бетоны. Методы определения показателей пористости».
- ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам».
- ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
- ГН 2.2.6.2178-07. Предельно допустимые концентрации (ПДК) микроорганизмов-продуцентов, бактериальных препаратов и их компонентов в воздухе рабочей зоны
- СП 1.3.2322-08. Безопасность работы с микроорганизмами III-IV групп патогенности (опасности) и возбудителями паразитарных болезней.
- ГОСТ 9.048-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.
- ГОСТ 5382-91. «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа».
- ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия».
- ГОСТ 6709-72. «Вода дистиллированная. Технические условия».
- ГОСТ 28574-2014. «Защита от коррозии в строительстве. Конструкции бетонные и железобетонные. Методы испытаний адгезии защитных покрытий».
- ГОСТ 31384-2008. «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования».
- СП 28.13330.2012 «Защита строительных конструкций от коррозии».

	Общество с ограниченной ответственностью «Межрегиональный центр метрологии» Аттестат аккредитации № RA.RU.312295 выдан 07 сентября 2017 г.		Обеспечение единства измерений
<b>СВИДЕТЕЛЬСТВО О ПОВЕРКЕ</b> <b>№ 16613</b>			
Действительно до 05.06.2019 г.			
Средство измерений:	рН-метр Testo 206 PH2 <small>наименование, тип, модификация, регистрационный номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений</small> Пер. № 30759-05		
	Зонд 01773508/802 <small>(если в состав средства измерений входят несколько автономных измерительных блоков, то приводится их перечень и заводские номера)</small> отсутствует		
	<small>(серия и номер клейма предыдущей поверки (если такие серия и номер имеются))</small> заводской номер(-а) 30078667/803		
поверено	В соответствии с описанием типа <small>наименование величин, диапазонов, на которых поверено средство измерений (если предусмотрено методикой поверки)</small>		
поверено в соответствии с	МП РТ 1552-2011 <small>наименование документа, на основании которого выполнена поверка</small>		
с применением эталонов:	Имитатор И-02 № 10255; <small>наименование, тип, заводской номер (регистрационный номер)</small>		
Термометр цифровой DTI-1000 № 09314;	<small>разряд, класс или погрешность эталона, применяемого при поверке</small> при следующих значениях влияющих факторов: Температура воздуха 21 °С, <small>приводят перечень влияющих факторов, нормированных в документе на методику поверки, с указанием их значений</small> относительная влажность воздуха 53 %, атмосферное давление 100,5 кПа		
и на основании результатов <b>первичной</b> (периодической) поверки признано соответствующим установленным в описании типа метрологическим требованиям и пригодным к применению в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений.			
Знак поверки			
Главный метролог			О.С. Гераськов
Поверитель			И.В. Головин
06.06.2018 г.			
Бланк № 17684			



№4-НИР

по теме: научно-исследовательские работы

УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный директор ООО «Базовый инжиниринг»



Моклоков А. Б.

АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим подтверждается, что при проведении промышленной экспертизы строительных конструкций и сооружений были использованы практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, разработанные на основе математических моделей массопереноса при биокоррозии и инженерной методики расчета, позволяющей прогнозировать продолжительность процессов коррозионной деструкции в условиях повышенной влажности.

Экономический эффект достигается за счет снижения периодичности ремонтных работ и составляет 8,9% от стоимости сметных работ.

Практические рекомендации были разработаны на кафедре нанотехнологий, физики и химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный политехнический университет».

Разработчики: д.т.н., профессор, заведующая кафедрой нанотехнологий, физики и химии Румянцева В.Е., к.б.н., доцент кафедры нанотехнологий, физики и химии Чеснокова Т.В., соискатель ученой степени кандидата технических наук, старший преподаватель кафедры нанотехнологий, физики и химии Логинова С.А. ФГБОУ ВО «ИВГПУ».

Главный инженер  
Тел.: 8 (4932) 21-21-34  
[baseengin@list.ru](mailto:baseengin@list.ru)

Моклоков Алексей Борисович



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
«ГЕОПРОЕКТ»

153002, г.Иваново, ул.9 Января,д.4 Тел./факс. /4932/ 53-76-14  
Email: geoproekt37@yandex.ru; web: www.geoproekt37

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «Геопроект»

Ф.Т. Шакиров

17 июня 2019 г.

АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим подтверждается, что при проведении обследований строительных сооружений были использованы практические рекомендации, разработанные на кафедре нанотехнологий, физики и химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный политехнический университет», включающие в себя:

- исследование процессов массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов, протекающей в условиях воздействия микроорганизмов;
- разработку и моделирование процесса диффузии гидроксида кальция в твердой фазе бетона в условиях воздействия жидкой агрессивной среды и микроорганизмов.

Проведенные исследования дают возможность рассчитывать кинетику процесса и прогнозировать скорость коррозии, что особенно важно при выборе метода защиты от биокоррозии в условиях повышенной влажности.

Разработчики: д.т.н., профессор, заведующая кафедрой нанотехнологий, физики и химии Румянцева В.Е., к.б.н., доцент кафедры нанотехнологий, физики и химии Чеснокова Т.В., соискатель ученой степени кандидата технических наук, старший преподаватель кафедры нанотехнологий, физики и химии Логинова С.А. ФГБОУ ВО «ИВГПУ».

Главный инженер

А.В. Красильников



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Ивановский государственный политехнический университет»

УТВЕРЖДАЮ:  
Первый проректор-  
проректор по развитию  
ИВГПУ  
Е.Н. Никифорова

«6» сентября 2019 г.



**АКТ**

**О внедрении результатов диссертационной работы Логиновой Светланы Андреевны на тему: «Исследование процессов массопереноса при биокоррозии цементных бетонов» в учебный процесс**

Настоящим актом удостоверяется, что результаты диссертационной работы Логиновой Светланы Андреевны на тему «Исследование процессов массопереноса при биокоррозии цементных бетонов» внедрены в учебный процесс на кафедре «Нанотехнологий, физики и химии» ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет» и использованы в курсах учебных дисциплин:

- «Коррозия металлов и способы защиты» для направления подготовки 08.03.01 «Строительство»;
- «Методы исследования коррозионных процессов оборудования и сооружений», «Физико-химические основы коррозии», «Эксплуатационные и антикоррозионные материалы» направления подготовки 15.04.02 «Технологические машины и оборудование» магистерская программа «Антикоррозионная защита оборудования и сооружений».

Проректор по образовательной деятельности,  
д.т.н., доцент

А.Ю. Матрохин

Начальник учебно-методического управления

Л.В. Дрягина

Директор ИИТЕГН,  
советник РААСН, д.т.н., профессор

В.Е. Румянцева

Зав. кафедрой НФХ,  
советник РААСН, д.т.н., профессор

В.Е. Румянцева