ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДОБАВКИ ЭКСОМЕТАБОЛИТА МИКРООРГАНИЗМА *BACILLUS CEREUS*, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОБВОДНЕННЫХ ГРУНТОВ, В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТИФИКАТОРА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

*Мальчевский В.А.¹, Береговой В.А.², Болдырев С.А.², Капустин А.Е.²,
Субботин А.М.¹, Петров С.А.¹*

¹ФИЦ ТюмНЦ СО РАН, Тюмень, Россия

malchevski@mail.ru, subbotin.prion@yandex.ru, tumiki@mail.ru

²Пензенский университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия
techbeton@pguas.ru

THE USE OF AN ADDITIVE OF EXOMETABOLITE OF THE *BACILLUS CEREUS* MICROORGANISM, OBTAINED FROM WATERED-DOWN SOILS, AS A PLASTICIZER TO IMPROVE THE STRENGTH OF CEMENT SOLUTIONS

*Malchevskiy V.A.¹, Beregovoi V.A.², Boldyrev S.A.², Kapustin A.E.²,
Subbotin A.M.¹, Petrov S.A.¹*

¹*Federal Research Center Tyumen Scientific Center SB RAS, Tyumen, Russia*

²*Penza University of Architecture and Construction, Penza, Russia*

Исследовано влияние экзометаболитов микроорганизма штамма *Bacillus cereus*, полученного из обводнённых грунтов, на прочность цементных растворов. Установлены количественные показатели повышения прочности на сжатие и изгиб цементных составов с биодобавкой. Определены оптимальные концентрации биодобавок по показателям подвижности цементного раствора и условия протекания процесса биоцементации. Показана эффективность применения биодобавок применительно к цементным системам.

Ключевые слова: цементные растворы, механические и реологические свойства, биологические добавки, экзометаболиты *Bacillus cereus*.

The effect of exometabolites of the microorganism of the strain *Bacillus cereus*, obtained from watered-down soils, on the strength of cement mortars is investigated. Quantitative indicators of increasing the compressive and bending strength of cement compositions with bioadditive are established. The optimal concentration of bioadditives was determined by the indicators of mobility of the cement mortar and the conditions of the process of biocementation. The effectiveness of the use of bioadditives in relation to cement systems is shown.

Keywords: cement mortars, mechanical and rheological properties, biological additives, exometabolites of *Bacillus cereus*.

Введение

Предварительные опыты показали наличие положительного эффекта от введения экзометаболитов микроорганизма штамма *Bacillus cereus*, полученного из обводнённых грунтов, на механические показатели твердеющих цементных систем. С учетом анализа ранее опубликованных результатов исследований предложено несколько вариантов формирования механизма позитивного влияния биодобавки.

Первый основан на способности ряда микроорганизмов (*Sporosarcina pasteurii*, *Bacillus subtilis*) синтезировать в процессе жизнедеятельности неорганические вяжущие вещества, которые с течением времени отвердевают с образованием прочных минеральных конгломератов [5; 8; 9; 11]. В основе процесса «биоцементации» лежит метаболизм живой клетки, протекающий с образованием коллоидального CaCO_3 , который в результате эпитаксиального наращивания формирует массивы кальцита или его разновидностей (арагонита или ватерита). Известно, что отложение карбонатов под влиянием жизнедеятельности бактерий начинается в слизистых бактериальных образованиях [5]. Первоначально в слизи появляются небольшие капли коллоидального карбоната, который впоследствии кристаллизуется, обеспечивая рост кристаллических новообразований [11; 12]. Исходя из специфики колони-

зации бактериями нового объекта, процесс биоцементации самоускоряется по экспоненциальной зависимости, пока для этого присутствуют необходимые факторы (Ca^{2+} , H_2O , O_2 , N , K^+ и др.).

Второй механизм влияния биодобавки предполагает, что микроорганизмы в процессе жизнедеятельности продуцируют достаточное количество биосурфактантов в виде полимерных соединений с молекулами асимметричной структуры, обладающих поверхностно-активными свойствами. Потенциал использования таких веществ в технологии цементных систем заключается в их способности снижать величину поверхностного натяжения раствора, изменять гидрофильные свойства твердых поверхностей и морфологию гидратных новообразований.

Для проверки вышеприведенных гипотез были поставлены опыты, цель которых состояла в выяснении оптимальных концентраций добавки по показателям пластифицирующей способности и прочности.

Основная часть

Результаты исследований, полученные в работах [2; 5; 11; 12], доказывают способность бактерий *Sporosarcina pasteurii* и *Bacillus subtilis* активировать процесс связывания частиц кварцевого песка в монолит. Это позволило разработать технологию микробиологически индуцированной преципитации карбоната кальция для производства строительных изделий. В качестве дополнительных компонентов, обеспечивающих твердение сырьевой смеси, использовали CaCl_2 и карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Причиной активации деятельности бактерий является кальций в ионизированной форме, который обладает способностью активировать процессы, протекающие на мембранном и клеточном уровнях [2; 10].

В работах профессора Ерофеева В.Т. исследовано влияние бактерий *B.subtilis*, *S.pasteurii* и *S.ureae* на прочностные характеристики цементных систем в зависимости от концентрации бактерий и возраста образцов [1]. Предложен способ, предполагающий их совместное использование с защитными минеральными компонентами в виде пемзы или цеолита, при этом рост прочности на сжатие достигает 20,0 %. По эффективности использования их расположили в ряд (в порядке убывания): *B.subtilis*, *S.pasteurii*, *S.ureae* [8; 9].

В изобретении [6] разработан состав биодобавки для бетонной смеси, содержащей микроорганизм вида *Leuconostoc mesenteroides* и микрокремнезем. По данным авторов ее введение обеспечивает 20,0 %-ный рост прочности при 2-х кратном повышении подвижности бетонной смеси.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

При обосновании выбора вида биодобавки в цементные системы учитывали, что штаммы *Bacillus cereus* хорошо развиваются в слабощелочной среде. Ретроспективный анализ исследований показал, что начало работ по практическому использованию биогенного карбоната кальция на основе бактериальных штаммов (*Bacillus cereus*) датируется восьмидесятыми годами XX-го века [4]. Суть технологических решений заключается в создании защитного кальциевого слоя за счет метаболизма бактерий, обусловленного азотным циклом. Впоследствии для реставрации памятников фирмой Amonit (Франция) был разработан промышленный продукт *Biominéralisant Calcite*. Запатентованный метод французских ученых состоит в нанесении преактивированного продукта на каменную поверхность с ее последующим периодическим опрыскиванием нутриционным веществом, стимулирующим процесс синтеза биогенного карбоната.

При проведении исследований применяли:

- биодобавку на основе экзометаболитов микроорганизма штамма *Bacillus cereus*, полученного из обводнённых грунтов, со следующими характеристиками: плотность – 0,994 г/см³, поверхностное натяжение 0,5 %-ного водного раствора – 68 мН/м; pH=7,5;
- портландцемент М500 (пр-во «АзияЦемент»), Суд=320 м²/кг;
- кварцевый песок, Мк=2,0.

Присутствие в составе экзометаболитов соединений на основе карбоксильных кислот позволяет обосновать возможность протекания в модифицируемых цементных системах следующих процессов [7]:

- пластификацию раствора за счет стерического эффекта, обусловленного спецификой объемно-пространственного строения молекул;

- взаимодействие с алюминатными фазами клинкера с образованием стабильных органоминеральных фаз;
- понижение основности цементных новообразований за счет химического взаимодействия молекул добавки с катионами Ca^{2+} , результатом которого является формирование метастабильных комплексов.

Для сравнительной оценки влияния концентрации биодобавки на вязкость цементного теста использовали величину глубины погружения индентора прибора Вика (табл. 1).

Таблица 1

Влияние биодобавки на вязкость цементного теста						
Показатели	Состав					
	1	2	3	4	5	6
Расход цемента, г	300	300	300	300	300	300
Расход воды, г	99	102	99	99	96	99
Содержание добавки, %	0	0	1	2,5	5	5
Глубина погружения пестика, мм	26	31	30	29	23	25
Водоцементное отношение	0,33	0,34	0,33	0,33	0,32	0,33

Данные по влиянию исследуемой биодобавки на сроки схватывания цементного теста приведены в табл. 2.

Первоначально в исследованиях по определению влияния биодобавки на прочностные характеристики затвердевшего цементного раствора ее концентрация составляла 1,25 % и 2,5 %. Первая серия экспериментов проводилась с использованием растворных смесей при неизменном значении водоцементного отношения ($\text{В/Ц}=\text{const}$). Результаты экспериментов первой серии приведены в табл. 3.

Во второй серии величину В/Ц определяли, исходя из условия равноподвижности смесей. При этом было установлено, что введение биодобавки позволяет снизить величину В/Ц на 6,25 %. Однако, как показали последующие испытания, это не сопровождается увеличением прочности.

Таблица 2

Влияние биодобавки на сроки схватывания цементного теста				
Показатели	Состав			
	1	2	3	4
Расход цемента, г	300	300	300	300
Расход воды, г	99	99	99	99
Содержание добавки, %	0	1	2,5	5
Водоцементное отношение	0,33			
Сроки схватывания, мин				
- начало	160	220	200	140
-конец	240	280	260	210

Таблица 3

Результаты определения подвижности цементного раствора			
Показатели	Состав		
	1	2	3
Расход портландцемента, г	500	500	500
Расход песка, г	1500	1500	1500
Расход воды, мл	300	300	300
Содержание добавки, %	0	1,25	2,5
Водоцементное отношение	0,60		
Расплыв конуса, мм	106	112	115

Анализ данных указывает на наличие слабого пластифицирующего эффекта от введения биологической добавки (~8,5 %). Таким образом, задача существенного увеличения прочности цементного камня за счет снижения водоцементного отношения является трудно разрешимой.

При проведении механических испытаний образцов из исследуемых составов выявлено, что введение биодобавки:

- при ее содержании до 5,0 % сопровождается незначительным увеличением подвижности цементного раствора (8,0...8,5 %);
- приводит к росту прочности на изгиб: на ранних сроках до 9 %, а в возрасте образцов 28 суток до 22,0 %. При этом увеличение содержания добавки с 1,25 до 5,0 % коррелирует с повышением прочности образцов;
- по прочности на сжатие максимальное увеличение показателя (до 21,0 %) наблюдается на более ранних этапах твердения (до 3-х суток), при продолжении твердения он снижается до значений 7,0... 11,0 %.

Исходя из результатов, биодобавка обладает способностью ускорять твердение цементных систем, особенно при ее дозировках до 5,0 % от общей массы воды затворения.

Влияние добавки на подвижность ограничено: при увеличении до 2,5 % подвижность увеличивается на 8,5 %, при дальнейшем ее увеличении (5,0...10,0 %) подвижность раствора снижается в сравнении с контрольным составом.

Неординарный характер влияния биодобавок на прочность цементных систем иллюстрируют следующие данные: при изгибе приращение величины прочности существенно больше (22,0 %), чем на сжатие (11,0 %). Причины этого расхождения могут обуславливаться, в том числе геометрией новообразований (например, филаменты).

В третьей серии экспериментов исследовали влияние повышенных концентраций добавки (5,0 и 10,0 %) на подвижность раствора и его прочность после затвердевания (табл. 4).

Таблица 4

Влияние повышенных концентраций биодобавки на вязкость цементного теста

Показатели	Состав				
	1	2	3	4	5
Расход портландцемента, г	500	500	500	500	500
Расход песка, г	1500	1500	1500	1500	1500
Расход воды (с биодобавкой), г	280	280	280	280	280
Процентное содержание биодобавки в воде, %	0	1,25	2,5	5	10
В/Ц	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
Расплыв конуса, мм	106	108	108	106	104

Результаты испытаний оценки прочности образцов (составы №1...№5 в табл. 4) на сжатие и изгиб показали, что увеличение содержания добавки до 10,0 % (что превышает оптимум ее содержания по показателю пластифицирования) сопровождается значимым ростом прочностных показателей цементного раствора на сжатие: через 24 часа твердения (23,0 %), через 72 часа (47,0 %). Рост показателя прочности на изгиб образцов аналогичных составов в равные сроки твердения составляет 33,0 и 17,0 %.

Для обоснования механизма биоцементации был поставлен эксперимент на модельной системе следующего состава: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (известковое тесто): песок=1:2 (по массе). В модифицированный состав дополнительно вводили 10,0 % биодобавки. Установлено, что после твердения в течение 72 часов в воздушно-сухих условиях рост прочности по сравнению с контрольным составил от 80,0 до 92,0 %. Это является косвенным подтверждением того, что существенная составляющая формирования прочности твердеющих цементных систем обусловлена образованием биокальцита, как результата взаимодействия известки, выделяющейся на начальном этапе гидратации алитовой составляющей клинкера портландцемента и продуктов метаболизма бактерий.

Выводы

В результате исследования влияния добавок экзометаболитов микроорганизма штамма *Bacillus segeus* на цементные системы установлено существенное (до 45,0...47,0 %) увеличение прочности на сжатие модифицированных составов после 72 часов твердения в нормальных условиях.

Максимальная пластификация цементных растворов при введении биодобавки ограничена 8,5 % и наблюдается при ее содержании до 2,5 %.

Позитивный эффект от применения биодобавки позволяет обосновать целесообразность продолжения исследований с целью развития технологий биоцементации искусственных минеральных конгломератов.

Список литературы

1. Ерофеев В. Т., Аль Дулайми Салман Давуд Салман Исследование изменений прочностных характеристик цементных композитов в зависимости от концентрации в них бактерий и возраста образцов // Приволжский научный журнал. 2018. № 3. С.70-76.
2. Иванова А. Б., Польшгалова О. О., Гордон Л. Х. Ионы кальция в регуляции некоторых метаболических процессов растительной клетки // Цитология. 1997. Т. 39. № 4-5. С. 352–360.
3. Интеллектуальные композиты и их использование для получения самовосстанавливающихся бетонов [Электронный ресурс] / В. Т. Ерофеев [и др.] // Интернет-журнал «Транспортные сооружения». 2019. № 4. URL: <https://t-s.today/PDF/12SATS419.pdf> (дата обращения: 14.05.2021).
4. Лоренци П. Новые технологии в обработке и сохранении камня памятников истории и культуры // Международная научно-практическая конференция: Наследие, наука и технологии [Электронный ресурс]: сб. науч. тр. АУИПИК, СПбГУ. 2017. URL: <http://auipik.ru/wp-content/uploads/2017/12/Паола-Лоренци-Paola-Lorenzi-.pdf> (дата обращения: 14.05.2021).
5. Максимович Н. Г., Хмурчик В. Т. Биотехнологии в инженерной геологии // Инженерная геология. 2014. №3. С. 18-25.
6. Пат. 2488564 Российская Федерация С1 МПК C04B 28/00. Биодобавка для бетонной смеси / Дудынов С. В. [и др.]; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва». № 2011152732/03; заявл. 22.12.2011; опубл. 27.07.2013, Бюл. № 21.
7. Структура и свойства цементного камня с добавками микрокремнезема и поликарбоксилатного пластификатора / Е. А. Гамалий [и др.] // Вестник ЮУрГУ. 2009. № 16. С. 29-35
8. De Muynck W., De Belie N., Verstraete W. Microbial carbonate precipitation in construction materials // A review Ecol. Eng. 2010, Vol. 36 (2), pp. 118-136.
9. Ghosh S. K. Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications. Wiley WCH: Weinheim, 2009. 218 p.
10. Morgan L. Calcium and plant disorders in hydroponics // Hydroponics and greenhouses. 1998, Vol. 38, pp. 61-71.
11. Rafat S., Navnet K. S. The influence of ureolytic bacteria on the properties of concrete // Construction and building materials. 2011, № 10, pp. 3791-3801.
12. The use of bacteria as a self-healing agent for the development of sustainable concrete/ H. M. Jonkers [et al] // Environmental Engineering. 2010, Vol. 36, № 2, pp. 230-235.