

БИОЦИДНЫЕ ЦЕМЕНТЫ

В. Т. ЕРОФЕЕВ, А. И. РОДИН, В. Ф. СМЕРНОВ, А. Д. БОГАТОВ,
С. В. КАЗНАЧЕЕВ, Е. Н. СУРАЕВА, М. А. РОДИНА

Введение

Производство строительных материалов - одна из самых перспективных сфер деятельности человека. Из широкой номенклатуры различных видов строительных материалов наибольший объем их производства приходится на бетоны и растворы, изготавливаемые на цементных связующих. Как у нас в стране, так и за рубежом интенсивно ведутся исследования по разработке новых видов цемента и совершенствованию известных. Так, к настоящему времени разработаны сульфатостойкие, гидрофобные, пластифицированные и другие виды портландцемента, выбираемые для применения с учетом эксплуатационных условий в зданиях и сооружениях. Взаимодействие строительных материалов, изделий и конструкций, изготовленных на вышеперечисленных связующих, с биологическими средами природного и техногенного происхождения сопровождается различными физико-химическими процессами. Долгое время факт биокоррозии в недостаточной степени учитывался при проектировании зданий и сооружений, а ведь при недостаточной стойкости к микробиологической коррозии снижается эксплуатационная надежность изделий и конструкций, ухудшается их внешний вид.

Под действием плесневых грибов пришли в негодность железобетонные конструкции на Кировоградском, Каменец-Подольском, Киевском и других мясокомбинатах [9]. Серьезное повреждение бетонных стен под действием микроорганизмов было обнаружено в туннеле Варшавского метро [3]. По этой же причине обрушился козырек станции метро «Сенная площадь» в г. Санкт-Петербурге [5]. Примеров можно привести еще очень много. Установлено, что в настоящее время более 50% общего объема регистрируемых в мире повреждений связано с деятельностью микроорганизмов.

Ежегодный экономический ущерб от биоповреждений в мире достигает 40 млрд долларов, что составляет более 2% от стоимости всей промышленной продукции, производимой человеком на планете. Ежегодно расширяется перечень заболеваний людей, вызванных микроскопическими организмами.

Придание портландцементу, сульфатостойким, гидрофобным, пластифицированным и другим цементам фунгицидных и бактерицидных свойств, а также создание специальных биоцидных цемента является важным направлением в современном строительном материаловедении.

Одним из наиболее эффективных и длительно действующих способов придания стойкости строительным материалам и конструкциям в условиях агрессивного воздействия микроорганизмов является применение биоцидных соединений. Последние вводятся в состав материала в процессе его изготовления или методом пропитки. Все известные биоцидные препараты по механизму воздействия на микроорганизмы делятся на 3 группы: окислители, фенолы, ПАВ (влияют на функцию пограничных структур клетки, вызывая ее повреждение); тяжелые металлы, азотистые соединения, спирты (нарушают функцию белков и ферментов); азотная кислота, окись этилена, некоторые антибиотики (реагируют с ДНК) [12].

Добиться бактерицидного и фунгицидного состава цементных композитов достаточно сложно. Из-за большого количества соединений, входящих в состав портландцемента, трудно предсказать дальнейший ход реакций цементных минералов с вводимыми биоцидными добавками. Кроме того, на стадии затворения цементные композиты обладают высоким уровнем pH, что делает бессмысленным применение большинства органических добавок. Единственным выходом из ситуации по приданию цементным композитам бактерицидных и фунгицидных свойств до недавнего времени было введение на стадии затворения малорастворимых токсичных препаратов. Желаемый результат был достигнут. Например, из результатов ряда исследований [1, 2, 4, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13] следует, что применение модифицированных наполнителей в цементных композитах, обработанных раствором перманганата калия 7,5% концентрации, который придает материалу фунгицидные свойства, позволяет повысить грибостойкость материалов; введение в состав цементных композитов технического лигносульфоната СДБ, суперпластификатора на основе нафталинсульфокислоты (С-3), смолы нейтрализованной воздухововлекающей (СНВ) в количествах, не превышающих 1% от массы цемента, влияет на устойчивость материалов к обрастанию микроскопическими грибами. Доказана эффективность использования катапина в качестве бактерицида для бетона; подтверждена эффективность введения в цементные растворы на основе портландцемента, кварцевого песка и арил-(арилокси)силанов в количестве 0,5-2,5%, 0,05% 1,2-дибром-2,4-дицианобутана, жидкого полиамина, древесно-смоляных масел, 3% пиросульфата натрия от массы цементного связующего, придающих материалу биоцидные свойства; предложен в качестве биоцида для цементных композитов латекс АБП-40, который также придает материалу фунгицидные свойства.

Безусловно, исследователи добились положительных результатов, но параллельно с этим возник целый ряд новых проблем. Во-первых, некоторые из предложенных препаратов оказывают негативное влияние на физико-механические свойства материалов и изделий. Во-вторых, некоторые биоцидные препараты достаточно быстро вымываются из толщи бетона, что приводит к скорой потере материалом биоцидных свойств. В-третьих, токсическое воздействие, которое оказывают отдельные препараты на микроорганизмы, опасно для людей и животных. Существенным недостатком является и достаточно высокая стоимость некоторых видов добавок. Все приведенные факты подтверждают необходимость поиска новых решений по приданию цементным композитам биоцидных свойств.

На основе анализа сложившейся ситуации поставлена цель исследований, заключающаяся в разработке технологии получения биоцидного портландцемента, отличающегося экологичностью, высокими физико-механическими и эксплуатационными показателями и относительно низкой себестоимостью производства.

Технология получения. Материалы и методы исследований

Разработанная нами технология получения биоцидного портландцемента основывается на совместном помоле цементного клинкера, двуводного гипса, разработанных нами биоцидных добавок (смесь простых, дешевых, нетоксичных, хорошо растворимых химических препаратов) и иных функциональных добавок.

Для подтверждения возможности использования разработанных в МГУ им. Н. П. Огарёва биоцидных добавок при производстве цементов, а также в цементных композитах для придания последним фунгицидных свойств нами был проведен следующий эксперимент. Клинкер цементного завода ОАО «Мордовцемент» минералогического состава $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (59-63%), $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (16-18%), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (6-7,5%), $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (11-12%) размалывался до удельной поверхности частиц $3\,000\text{ см}^2/\text{г}$ совместно с двуводным гипсом ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) второго сорта (ГОСТ 4013) Порецкого месторождения и разработанными нами комплексными добавками: добавкой № 1, придающей фунгицидные свойства материалу и повышающей его прочностные характеристики, и добавкой № 2, придающей фунгицидные свойства и понижающей водоотделение цемента. Содержание двуводного гипса варьировалось в пределах от 0 до 8 мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера, содержание добавки № 1 - от 0 до 6 мас. ч., добавки № 2 - от 0 до 4,5 мас. ч.

Исследование обрастаемости плесневыми грибами проводилось по ГОСТ 9.049-91 (метод 1 и метод 3) на образцах-балочках из цементного камня, полученного из раствора нормальной густоты, с размерами 1 x 1 x 3 см.

Идентификация микромицетов проводилась на основании их морфолого-культуральных особенностей с использованием определителей: К. Б. Рейпера, С. А. Тома (Raper, Thom, 1949); К. Б. Рейпера, Д. И. Феннела (Raper, Fennell, 1965); Н. М. Пидопличко (1971); М. А. Литвинова (1967); А. А. Милько (1974); Т. С. Кириленко (1977); К. Донша, В. Гамса (Donch, Gams, 1980); А. Ю. Лугаускаса, А. Н. Микульскене, Д. Ю. Шляужене (1987); В. И. Билая, Э. З. Коваль (1988).

Исследование основных физико-механических свойств цементов проводилось по ГОСТ 310.1-76, 310.3-76, 310.4-81, 310.6-85.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследований была проведена оптимизация составов биоцидных портландцементов по показателям обрастаемости, а также определен видовой состав микромицетов на поверхности цементного камня сразу после изготовления по стандартной технологии и после месяца испытаний по методу 3 ГОСТ 9.049-91. Результаты приведены в табл. 1 и 2.

Из представленных в табл. 1 данных следует, что материалы, изготовленные на связующем, содержащем 100 мас. ч. клинкера, 6 мас. ч. двуводного гипса и 4,5 мас. ч. добавки № 1, приобретают ярко выраженные фунгицидные свойства.

Идентификация микромицетов на поверхности цементного камня после 1 месяца испытаний по методу 3 показывает доминирование видов *Pen. cyclospium* и *Asp. terreus* практически на всех составах. Именно эти грибы наиболее распространены на предприятиях перерабатывающей промышленности и относятся к числу особенно агрессивных вредителей строительных конструкций. Следует заметить, что на образцах составов № 16-20 обрастаемость данными микромицетами незначительная, а на образцах состава № 19 и вовсе отсутствует.

Таблица 1. Влияние содержания $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и добавки № 1 на обрастаемость цементного камня и видовой состав доминирующих микромицетов

№ состава	Содержание двуводного гипса,	Добавка № 1, мас. ч.	Оценка роста грибов, баллы		Характерис- тика по ГОСТ 9.049-91	Идентификация доминирующих микромицетов около поверхности цементного камня после 1 месяца испытаний по методу 3
			Метод 1	Метод 3		
1	0	0	0	4	Грибостоек	Pen. cyclopium
2	2	0	0	4	Грибостоек	Pen. cyclopium
3	4	0	0	4	Грибостоек	Pen. cyclopium, Asp. niger
4	6	0	0	4	Грибостоек	Pen. cyclopium
5	8	0	0	4	Грибостоек	Pen. cyclopium, Asp. terreus
6	0	1,5	2	4	Грибостоек	Pen. cyclopium, Pen. funiculosum
7	2	1,5	2	4	Грибостоек	Pen. cyclopium
8	4	1,5	0	4	Грибостоек	Pen. cyclopium, Pen. funiculosum
9	6	1,5	2	4	Грибостоек	Pen. cyclopium
10	8	1,5	2	4	Грибостоек	Pen. cyclopium, Asp. terreus, Paecilomyces variotii
11	0	3	0	2	Грибостоек	Asp. terreus
12	2	3	2	3	Грибостоек	Pen. cyclopium, Pen. funiculosum
13	4	3	2	4	Грибостоек	Pen. cyclopium, Asp. terreus
14	6	3	2	4	Грибостоек	Paecilomyces variotii, Pen. cyclopium, Asp. terreus
15	8	3	2	4	Грибостоек	Asp. terreus, Paecilomyces variotii
16	0	4,5	0	3	Грибостоек	Asp. terreus, Pen. cyclopium
17	2	4,5	0	3	Грибостоек	Asp. terreus, Pen. cyclopium
18	4	4,5	0	3	Грибостоек	Pen. cyclopium, Asp. terreus, Asp. niger
19	6	4,5	0	0 (0)	Фунгициден	-
20	8	4,5	0	3	Грибостоек	Pen. cyclopium, Asp. terreus, Pen. funiculosum
21	0	6	1	3	Грибостоек	Pen. cyclopium, Asp. terreus
22	2	6	1	4	Грибостоек	Pen. cyclopium
23	4	6	1	3	Грибостоек	Asp. terreus, Pen. cyclopium
24	6	6	0	4	Грибостоек	Asp. terreus, Pen. cyclopium
25	8	6	2	4	Грибостоек	Asp. terreus, Pen. cyclopium

Цемент, изготовленный на связующем, содержащем 100 мас. ч. клинкера, 0-8 мас. ч. двуводного гипса и 3-4,5 мас. ч. добавки № 2, также приобретает ярко выраженные фунгицидные свойства (см. табл. 2).

Таблица 2. Влияние содержания $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и добавки № 2 на обрастаемость цементного камня и видовой состав микромицетов

№ состава	Содержание двуводного гипса, асс. ч.	Добавка № 2, асс. ч.	Оценка роста грибов, баллы		Характеристика по ГОСТ 9.049-91	Идентификация микромицетов на поверхности цементного камня сразу после изготовления по стандартной технологии
			Метод 1	Метод 3		
1	0	0	0	4	Грибостоек	<i>Paecilomyces variotii</i> , <i>P. claviforme</i> , <i>A. ustus</i> , <i>A. terreus</i>
2	2	0	0	4	Грибостоек	<i>A. niger</i> , <i>P. urticae</i> , <i>A. ustus</i> , <i>P. lanosum</i>
3	4	0	0	4	Грибостоек	<i>A. niger</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Chaetomium bostrychodes</i> , <i>A. ustus</i> , <i>P. meleagrimum</i> , <i>P. urticae</i> , <i>P. canescens</i> , <i>A. terreus</i> , <i>P. nigricans</i> , <i>P. claviforme</i> , <i>A. brevipes</i>
4	6	0	0	4	Грибостоек	<i>A. niger</i> , <i>A. ustus</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>A. Terreus</i> , <i>A. versicolor</i> , <i>P. Lanosum</i> , <i>A. Brevipes</i> , дрожжи
5	8	0	0	4	Грибостоек	<i>P. chrysogenum</i> , <i>P. meleagrimum</i> , <i>P. canescens</i> , <i>P. urticae</i> , <i>P. nigricans</i> , <i>A. ustus</i> , <i>A. oryzae</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Cladosporium sphaerospermum</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>A. various</i> , <i>A. brevipes</i> , дрожжи
6	0	1,5	0	3	Грибостоек	<i>A. ustus</i> , <i>P. notatum</i> , <i>Cladosporium herbarum</i> , <i>A. clavatus</i> , <i>P. urticae</i> , <i>A. terreus</i>
7	2	1,5	0	3	Грибостоек	<i>P. claviforme</i> , <i>A. ustus</i> , <i>P. urticae</i> , <i>A. terreus</i>
8	4	1,5	0	3	Грибостоек	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>A. Fumigatus</i> , <i>A. Ustus</i> , <i>Verticillium nubilum</i> , <i>Mucor circinelloides</i> , <i>P. Urticae</i> , <i>Verticillium album</i>
9	6	1,5	0	3	Грибостоек	<i>P. claviforme</i> , <i>P. cyclopium</i> , <i>P. canescens</i> , <i>A. ustus</i> , <i>P. meleagrimum</i> , <i>Cladosporium resinae</i>
10	8	1,5	0	3	Грибостоек	<i>A. ustus</i> , <i>A. terreus</i> , <i>Alternaria pluriseptata</i> , <i>A. niger</i> , <i>P. urticae</i> , <i>P. claviforme</i> , бактерии

11	0	3	0	0 (40 мм)	Фунгициден	P. notatum, P. canescens, A. ustus, P. oxalicum, P. claviforme, Verticillium album, A. terreus
12	2	3	0	0 (40 мм)	Фунгициден	A. ustus, A. terreus
13	4	3	0	0 (40 мм)	Фунгициден	P. chrysogenum, P. notatum, A. ustus, P. meleagrinum, P. claviforme
14	6	3	0	0 (40 мм)	Фунгициден	P. claviforme, A. terreus, A. ustus, Fusarium moniliforme, бактерии
15	8	3	0	0 (40 мм)	Фунгициден	Fusarium moniliforme, P. claviforme, A. terreus
16	0	4,5	0	0 (40 мм)	Фунгициден	Mucor corticola, A. terreus
17	2	4,5	0	0 (40 мм)	Фунгициден	P. claviforme, A. ustus, A. terreus
18	4	4,5	0	0 (40 мм)	Фунгициден	P. canescens, P. meleagrinum, P. urticae, P. claviforme
19	6	4,5	0	0 (40 мм)	Фунгициден	A. clavatus, A. ustus
20	8	4,5	0	0 (40 мм)	Фунгициден	A. niger, A. ustus, P. claviforme

Идентификация микромицетов на поверхности цементного камня, приготовленного по стандартной технологии, говорит о том, что уже сразу после изготовления строительные композиты в толще и на поверхности имеют огромное количество разнообразных микроорганизмов. При использовании таких материалов в условиях, благоприятных для данных микромицетов, потенциальная возможность быстрого разрастания плесневых грибов огромная. Необходимо заметить, что потенциальный видовой состав микроорганизмов на поверхности цементного камня на биоцидном портландцементе (составы № 11-20), изготовленном с применением добавки № 2, незначителен по сравнению с другими составами.

Второй этап исследований заключался в определении влияния разработанных нами биоцидных добавок на основные физико-механические характеристики цемента.

Испытание по ГОСТ 310.3-76. Нормальная густота портландцемента, изготовленного с применением добавки № 1, не изменяется от количественного содержания добавки и двуводного гипса и для всех 25 составов, представленных в табл.1, равна 26%. Иными словами, добавка № 1 не оказывает влияния на реологические свойства модифицированного портландцемента.

Нормальная густота портландцемента, изготовленного с применением добавки № 2 (см. табл. 2), для составов № 1-5 составила 26%, для составов № 6-10 - 28%, для составов № 11-15 - 27,5% и для составов № 16-20 - 26,5%. Все говорит о том, что при небольшом содержании добавки № 2 происходит ухудшение реологических свойств цемента.

Образцы-лепешки всех составов для определения равномерности изменения объема выдержали испытания по ГОСТу.

Таблица 3. Влияние содержания $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и добавки № 1 на сроки схватывания модифицированного портландцемента

№ состава	Сроки схватывания цемента, ч-мин	
	начало	конец
1	1 - 00	2 - 45
2	3 - 35	4 - 40
3	3 - 45	4 - 50
4	4 - 25	5 - 10
5	5 - 10	5 - 40
6	1 - 25	3 - 25
7	3 - 45	6 - 00
8	8 - 30	9 - 20
9	9 - 20	10 - 10
10	9 - 55	10 - 30
11	0 - 55	1 - 25
12	1 - 30	2 - 40
13	3 - 40	4 - 35
14	7 - 05	7 - 55
15	8 - 05	8 - 45
16	0 - 35	1 - 00
17	0 - 40	1 - 10
18	1 - 00	2 - 20
19	3 - 00	4 - 30
20	3 - 55	5 - 55
21	0 - 30	0 - 55
22	0 - 35	1 - 05
23	0 - 55	1 - 40
24	2 - 45	3 - 20
25	3 - 30	4 - 30

Таблица 4. Влияние содержания $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и добавки № 2 на сроки схватывания модифицированного портландцемента

№ состава	Сроки схватывания цемента, ч-мин	
		конец
1	0 - 35	2 - 00
2	3 - 15	4 - 05
3	3 - 20	4 - 20
4	3 - 00	4 - 20
5	3 - 45	5 - 00
6	0 - 45	1 - 20
7	0 - 55	1 - 35
8	2 - 35	4 - 15
9	6 - 25	7 - 40
10	6 - 05	7 - 10
11	0 - 25	1 - 15
12	0 - 30	1 - 20
13	0 - 55	1 - 55
14	2 - 05	4 - 30
15	5 - 45	7 - 40
16	0 - 10	0 - 15
17	0 - 10	0 - 15
18	0 - 15	0 - 50
19	0 - 40	1 - 50
20	1 - 30	3 - 30

Сроки схватывания портландцемента, модифицированного добавкой № 1, отвечают требованиям ГОСТ 310.3-76, кроме составов № 9, 10, 16, 17, 21 и 22. Характерной особенностью его твердения является то, что с увеличением содержания добавки № 1 от 3 до 4,5 мас. ч. и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от 4 до 8 мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера временные рамки от начала до конца схватывания практически идентичны тем, что характерны для рядового портландцемента (табл. 3). Все это говорит о том, что возникновение каких-либо технологических трудностей применения на строительной площадке портландцемента, модифицированного добавкой № 1 маловероятно.

Сроки схватывания портландцемента, модифицированного добавкой № 2, также отвечают требованиям ГОСТ 310.3-76, кроме составов № 1, 11, 12, 16, 17, 18, 19. Особенность его твердения заключается в том, что с увеличением содержания добавки более 4 мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера и при любом предельно допустимом содержании $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ время начала схватывания цемента выходит за рамки норм, приведенных в ГОСТ 310-3.76 (табл. 4).

Испытание по ГОСТ 310.4-81. Экспериментальные результаты влияния биоцидной добавки № 1 на прочностные характеристики модифицированного портландцемента представлены на рис. 1 и в уравнениях (1) и (2).

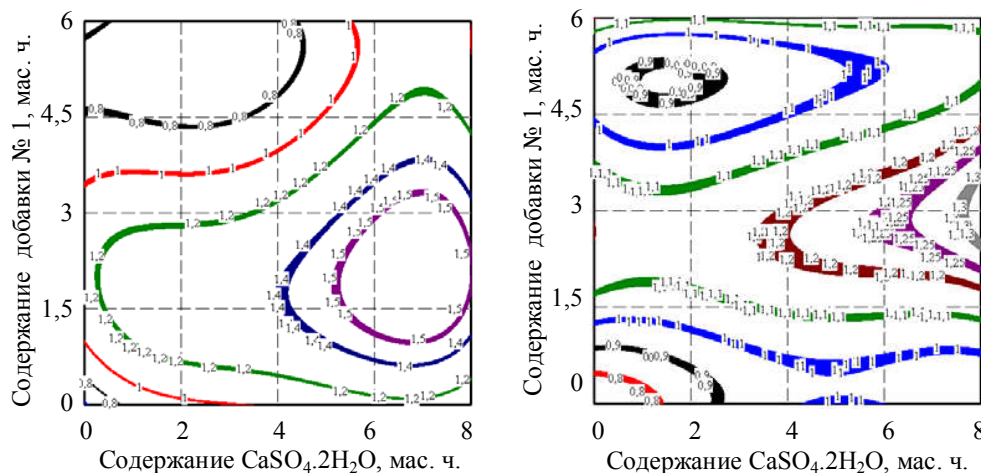


Рис. 1. Влияние содержания $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и добавки № 1 на прочность цемента:
а - при сжатии; б - при изгибе

$$Y = 1,242 + 0,379X_1 - 0,644X_2 + 0,422X_1^2 + 0,277X_1X_2 - 0,485X_2^2 - 0,197X_1^4 + 0,209X_1^2X_2 - 0,028X_1X_2^2 + 0,502X_2^4 - 0,408X_1^7 - 0,267X_1^4X_2 - 0,031X_1^2X_2^2 - 0,088X_1X_2^4 + 0,129X_2^7 \quad (1)$$

$$Y = 1,197 + 0,119X_1 - 0,180X_2 - 0,053X_1^2 + 0,128X_1X_2 - 0,697X_2^2 - 0,046X_1^4 + 0,092X_1^2X_2 - 0,024X_1X_2^2 + 0,260X_2^4 + 0,111X_1^7 - 0,037X_1^4X_2 - 0,116X_1^2X_2^2 - 0,170X_1X_2^4 + 0,562X_2^7 \quad (2)$$

С применением биоцидной добавки № 1 в дозировках от 1 до 3,5 мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера при содержании в цементе 5-8 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ прочность цемента при сжатии увеличивается на 50%. Иными словами, при тех же энергозатратах, что и на производство портландцемента М500, возможно получение цемента М700.

Согласно приведенным выше данным, биоцидность портландцемента достигается при содержании добавки № 1 в цементе в количестве 4,5 мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера при содержании в цементе 6 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Анализируя рис.1, а и уравнение (1), можно сказать, что биоцидный портландцемент имеет повышенную (на 20%) прочность при сжатии, по сравнению с рядовым портландцементом. При тех же энергозатратах, что и на производство портландцемента М500, с применением этой добавки возможно получение биоцидного портландцемента М600.

Анализируя воздействие биоцидной добавки на реологические свойства, кинетику твердения модифицированного портландцемента, а также зная состав добавки, можно предположить, что механизм действия добавки № 1 на прочностные характеристики цемента заключается в положительном действии сульфатной коррозии на стадии затворения цементного теста. В результате чего образование гидросульфоалюмината кальция, который, как известно, способен увеличиться до 2,86 раза своего объема, происходит с меньшим негативным воздействием на структуру цементного камня. Данное предположение подтверждается и прочностными показателями модифицированного портландцемента при изгибе.

Прочность цемента при изгибе, как показывают рис.1, б и уравнение (2), увеличивается при тех же дозировках добавки № 1 и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые положительно повлияли и на прочность цемента при сжатии. Максимальное значение прочности модифицированного портландцемента при изгибе на 25-30% больше прочности рядового портландцемента. Данное значение достигается введением биоцидной добавки № 1 в количестве 2-4 мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера при содержании в цементе 6-8 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Прочность биоцидного портландцемента при изгибе больше прочности рядового портландцемента на 10%.

Экспериментальные результаты влияния биоцидной добавки № 2 на прочностные характеристики модифицированного портландцемента представлены на рис. 2 и в уравнениях (3) и (4).

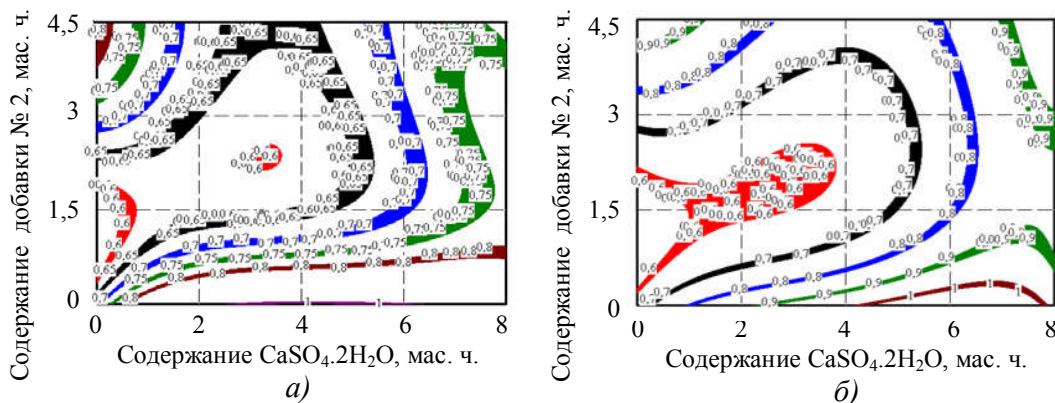


Рис. 2. Влияние содержания $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и добавки №2 на прочность цемента:
а - при сжатии; б - при изгибе

$$Y = 0,625 + 0,058X_1 + 0,054X_2 + 0,206X_1^2 - 0,018X_1X_2 + 0,050X_2^2 - 0,034X_1^4 + 0,113X_1^2X_2 + 0,017X_1X_2^2 - 0,218X_2^4 - 0,085X_1^7 - 0,150X_1^4X_2 - 0,203X_1^2X_2^2 + 0,085X_1X_2^4 + 0,172X_2^7 \quad (3)$$

$$Y = 0,640 + 0,092X_1 + 0,148X_2 + 0,379X_1^2 - 0,245X_1X_2 + 0,195X_2^2 - 0,007X_1^4 + 0,148X_1^2X_2 - 0,008X_1X_2^2 - 0,224X_2^4 - 0,197X_1^7 + 0,049X_1^4X_2 - 0,204X_1^2X_2^2 + 0,115X_1X_2^4 + 0,073X_2^7 \quad (4)$$

Как видно из рис. 2 и уравнений (3) и (4), биоцидная добавка № 2 несколько снижает прочностные показатели портландцемента. Фунгицидные свойства достигаются при содержании в нем данной добавки в количестве 3-4,5 мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера при любом предельно допустимом содержании $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Получить биоцидный портландцемент, модифицированный добавкой № 2 марки не менее М400 можно при содержании $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6-8 мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера.

Проанализировав влияние данной добавки на реологические характеристики портландцемента, а также кинетику его твердения, мы пришли к выводу, что снижение прочности в большей степени объясняется увеличением количественного содержания воды затворения.

Необходимо отметить, что, в отличие от биоцидной добавки № 1, добавка № 2 разрабатывалась с целью улучшения такого показателя цемента, как водоотделение, которое, как известно, напрямую влияет на прочностные показатели строительных растворов различного назначения.

Испытание по ГОСТ 310.6-85. Экспериментальные показатели влияния биоцидных добавок на водоотделение модифицированного портландцемента представлены на рис. 3 и в уравнениях (5) и (6).

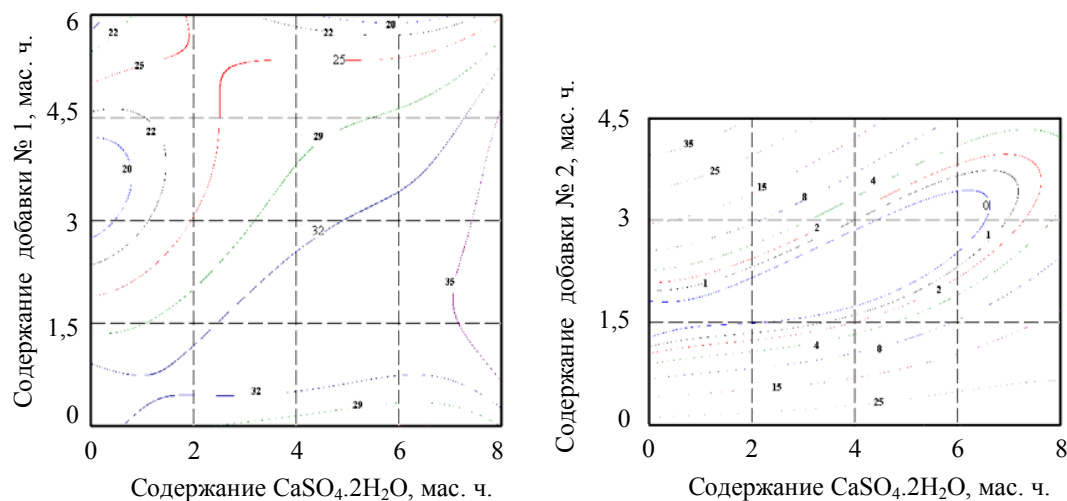


Рис. 3. Водоотделение цемента (%) в зависимости от содержания:
а - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и добавки № 1; б - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и добавки № 2

$$Y = 30,808 + 7,096X_1 - 7,527X_2 - 8,969X_1^2 + 3,553X_1X_2 + 2,842X_2^2 + 2,025X_1^4 + 2,142X_1^2X_2 - 12,817X_1X_2^2 + 4,161X_2^4 + 6,372X_1^7 - 0,372X_1^4X_2 + 9,224X_1^2X_2^2 - 4,252X_1X_2^4 - 9,721X_2^7 \quad (5)$$

Согласно экспериментальным данным, представленным на рис. 3, *a* и в уравнении (5), водоотделение портландцемента, модифицированного биоцидной добавкой № 1, уменьшается с увеличением ее содержания при незначительном увеличении содержания $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в цементе. Увеличение водоотделения, наоборот, происходит с ростом содержания $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при незначительном увеличении содержания добавки № 1 в цементе.

Водоотделение биоцидных составов портландцемента, модифицированных добавкой № 1, составляет 27 - 31%.

$$Y = 0,616 - 10,241X_1 + 21,441X_2 + 16,891X_1^2 - 44,377X_1X_2 + \\ + 38,903X_2^2 + 3,794X_1^4 + 0,376X_1^2X_2 + 5,173X_1X_2^2 - 18,192X_2^4 - \\ - 7,335X_1^7 + 6,926X_1^4X_2 - 13,245X_1^2X_2^2 + 35,900X_1X_2^4 - 3,114X_2^7 \quad (6)$$

Низкое водоотделение портландцемента достигается введением при помоле разработанной биоцидной добавки № 2. Согласно экспериментальным данным, представленным на рис. 3, *б* и в уравнении (6), при содержании данной добавки в количестве 0,5-4 мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера при любом предельно допустимом содержании $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ водоотделение цемента находится в пределах допустимых 25%. При содержании данной добавки 1-3,5 мас. ч. на 100 мас.ч. клинкера, возможно добиться прекращения водоотделения. Данное явление объясняется особенностями химических соединений, входящих в состав биоцидной добавки № 2.

Выводы

Подводя итог вышеизложенного, можно сказать, что разработан эффективный метод придания цементным композитам бактерицидных и фунгицидных свойств.

Биоцидный портландцемент повышенной прочности (М600) содержит добавку № 1 в количестве 4,5 мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера при содержании 6 мас.ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Биоцидный портландцемент с пониженным водоотделением (0-4%) содержит добавку № 2 в количестве 3-4 мас. ч. на 100 мас. ч. клинкера при содержании 6-7 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Новый строительный материал - биоцидный портландцемент показал улучшение физико-механических и эксплуатационных характеристик цементного камня. Отмечается положительный экономический эффект от его производства и применения. А главное, сопротивление цементных композитов биокоррозии теперь стало абсолютно безвредным для человека.

Библиографический список

1. Гончаров В. В., *Биоцидные строительные растворы и бетоны*, Бетон и железобетон, 1984, № 3.
2. Ерофеев В. Т., *Биодеградация и биосопротивление цементных бетонов*, В. Т. Ерофеев, Е. А. Морозов, А. Д. Богатов [и др.], Биоповреждения и биокоррозия в строительстве: материалы Междунар. науч. техн. конф., Саранск, 2004, с.135-140.
3. Заботин К. П., *Полимерные оловоорганические биоциды и окружающая среда*, К. П. Заботин, А. Н. Шмелева, З. Г. Чернорукова [и др.], IV Всесоюзная конференция по биоповреждениям: тез. докл. Н. Новгород, 1991, с.29-30.
4. Иванов Ф. М., *Защита железобетонных транспортных сооружений от коррозии*, Ф. М. Иванов, М.: Транспорт, 1968, с.175.
5. Карпенко Н. И., *Проблемы биоповреждений и биозащиты строительных материалов, изделий и конструкций*, Н. И. Карпенко, В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов [и др.], Биоповреждения и биокоррозия в строительстве: материалы Междунар. науч. техн. конф., Саранск, 2004, с.6-11.
6. Ларионов Н. М., *Биостойкий бетон на основе химической добавки и активированной воды затворения: дис. ... канд. техн. наук*, Н. М. Ларионова, Л., 1990, с.179.
7. Морозов Е. А., *Исследование устойчивости цементных композитных материалов к действию микромицетов*, Е. А. Морозов, Д. А. Губанов, В. Т. Ерофеев, Биоповреждения и биокоррозия в строительстве: материалы Междунар. науч. техн. конф., Саранск, 2006, с.175-177.
8. Рогинская Е. Л., *Биоцидные бетоны для животноводческих помещений: дис. ... канд. техн. наук*, Е. Л. Рогинская, М.: МИСИ, 1987, с.171.
9. Савченко-Бельская М. А., *Прочность и долговечность железобетонных конструкций в агрессивных микробиологических средах*, Повышение надежности и долговечности машин и сооружений: тез. докл. 4-й респ. науч. техн. конф. : в 2 ч. - Киев, 1991, Ч. 2, с.68-69.
10. Серебреник В. А., *Бетоны пониженной проницаемости, стойкие к микробиологической коррозии: дис. ... канд. тех. наук*, В. А. Серебреник, М. : МИСИ, 1989, с.204.

11. Соломатов В. И., *Биологическое сопротивление материалов*, В. И. Соломатов, В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов [и др.], Саранск : Изд-во Мордов. унта., 2001, с.196.
12. Чурбанова И. Н., *Микробиология: Учеб. для вузов*, И. Н. Чурбанова, М.: Высш. шк., 1987, с.237.
13. Шпынова Л. Г., *Бактерицидный бетон*, Л. Г. Шпынова, И. А. Иваськевич, Бетон и железобетон, 1985, № 8, с.29-30.

The urgency of working out of biocidal cements is described in work; the way of giving cements fungicide and bactericidal properties is offered; efficiency of the application, of biocidal additives developed in the Mordovian State University of N.P.Ogaryov is confirmed; results of experimental researches of physicomachanical properties of the cements modified by developed biocidal additives are presented.

Ключевые слова: микромицеты, биоцидный цемент, фунгицидные и бактерицидные свойства, физико-механические свойства.