**Аль Дулайми Салман Давуд Салман Самовосстанавливающиеся бетоны, модифицированные микробиологической добавкой**

**ОГЛАВЛЕНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**кандидат наук Аль Дулайми Салман Давуд Салман**

**ВВЕДЕНИЕ**

**1 СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ, СОСТАВЫ И СВОЙСТВА БЕТОНОВ, ДОЛГОВЕЧНОСТЬ И**

**ПОВРЕЖДЕНИЯ железобетонных конструкций, способы ИХ РЕМОНТА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ. ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

**1.1 Структурообразование бетонов и других цементных композитов**

**1.2 Составы и физико-механические свойства бетонов**

**1.3 Долговечность бетонных и железобетонных конструкций**

**1.4 Восстановление и усиление железобетонных конструкций, повышение надежности зданий и сооружений**

**1.4.1 Улучшение эксплуатационных свойств железобетонных конструкций путем обработки их поверхности активными средами и пропитки инъекционными составами**

**1.4.2 Усиление железобетонных конструкций методом укладки или приклеивания дополнительных слоев из раствора и бетона, композитных или металлических материалов**

**1.4.3 Интеллектуальные композиты и их использование для получения самовосстанавливающихся бетонов**

**1.4.4 Получение самовосстанавливающихся бетонов путем внесения микробиологической добавки в минеральные вяжущие**

**1.4.4.1 Обработка с целью устранения трещин**

**1.4.4.2 Повышение прочности бетона на сжатие и улучшение других механических характеристик**

**1.4.4.3 Снижение проницаемости бетона**

**1.4.4.4 Уменьшение водопоглощения бетона**

**1.4.4.5 Уменьшение коррозионного разрушения армированного бетона**

**1.4.4.6 Классификация материалов в зависимости от их поведения в процессе самовосстановления**

**1.5 Заключение по обзорной главе и перспективы изучения самовосстанавливающегося бетона**

**1.6 Выводы по главе**

**2 ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

**2.1 Цель исследований**

**2.2 Применяемые материалы для исследований**

**2.2.1 Параметры цементной смеси**

**2.2.1.1 Цемент**

**2.2.1.2 Зола-унос**

**2.2.1.3 Мелкий заполнитель**

**2.2.1.4 Добавки**

**2.2.1.5 Волокно из поливинилового спирта**

**2.2.2 Используемые для формирования бетонов бактерии, материалы и вещества**

**2.2.2.1 Бактерии**

**2.2.2.2 Материалы-носители**

**2.2.2.3 Минеральная питательная среда**

**2.2.2.4 Другие химические реактивы**

**2.3 Этапы исследований**

**2.3.1 Первый этап. Культивирование бактерий и тестирование на выживание**

**2.3.1.1 Культивирование бактерий**

**2.3.1.2 Устойчивость бактерий к высокой температуре и щелочности среды**

**2.3.1.3 Способность бактерий вырабатывать минеральное вещество**

**2.3.2 Второй этап. Испытание уреолитической активности бактерий**

**2.3.2.1 Построение калибровочной кривой**

**2.3.2.2 Условия роста и бактерии**

**2.3.2.3 Активность иммобилизованных бактерий в среде с нейтральным и высоким рН**

**2.3.2.4 Анализ NH4-N методом Несслера**

**2.3.3 Третий этап. Исследование влияния добавок восстанавливающего средства на процесс самовосстановления. Измерение прочности 78 на сжатие кубиков из цементного раствора**

**2.3.3.1 Приготовление восстанавливающего средства на основе 78 бактерий**

**2.3.3.2 Подготовка образцов цементного раствора**

**2.3.3.3 Влияние процесса самовосстановления на прочность при сжатии**

**2.3.4 Четвертый этап. Исследование процесса самовосстановления бетонов**

**2.3.4.1 Испытания на изгиб и измерения скорости ультразвукового импульса**

**2.4.4.2 Исследование влияния процесса самовосстановления на регенерацию прочности по результатам испытания на изгиб с приложением сосредоточенной нагрузки в четырех точках**

**2.3.4.3 Влияние процесса самовосстановления на измерения скорости ультразвукового импульса**

**2.3.4.4 Влияние процесса самовосстановления на проницаемость**

**2.3.4.5 Определение сорбционной активности образца**

**2.3.4.6 Экспресс-испытание проницаемости хлорид-ионов**

**2.3.4.7 Исследования методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа**

**2.3.5 Пятый этап. Исследование самовосстановления модифицированных цементных композитов**

**2.3.5.1 Приготовление восстанавливающего средства на основе бактерий**

**2.3.5.2 Подбор состава модифицированных цементных композитов**

**2.3.5.3 Процедура смешивания и приготовления образцов**

**2.4 Методы исследований**

**2.4.1 Испытание на сжатеи и изгиб**

**2.4.2 Методы создания трещин в бетоне**

**2.4.3 Методы испытания и визуального отображения процесса самовосстановления**

**2.4.4 Планирование и анализ экспериментов**

**2.4.5 Численное моделирование механизма самовосстановления**

**2.5 Выводы по главе**

**3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХ БЕТОНОВ**

**3. 1 Характеристика и условия самовосстановления**

**3.2 Биологические аспекты процесса устранения трещин с помощью бактерий**

**3.2.1 Биологические процессы, протекающие при осаждении выработанного микроорганизмами кальцита**

**3.2.2 Бактерии для самовосстанавливающихся бетонов**

**3.2.3 Материалы-носители**

**3.3 Химические аспекты процесса устранения трещин с помощью бактерий**

**3.4 Выводы по главе**

**4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

**4.1 Введение**

**4.2 Культивирование бактерий и тестирование их выживаемости (первый этап)**

**4.2.1 Анализ роста бактерий и спорообразующей способности**

**4.2.2 Определение количества спор, устойчивых к воздействию высоких температур и рН**

**4.2.3 Образование бактериями кристаллов**

**4.3 Исследование уреолитической активности бактерий (второй этап)**

**4.4 Изучение влияния восстанавливающих средств на процесс самовосстановления на основе испытания прочности на сжатие кубиков из цементного раствора (третий этап)**

**4.4.1 Влияние добавок питательных веществ на прочность на сжа-**

**тие кубиков из цементного раствора**

**4.4.2 Влияние различной концентрации бактерий на прочность при сжатии кубиков цементного раствора**

**4.4.3 Влияние бактерий на прочность при сжатии фиброармиро-ванного цементного раствора**

**4.5 Исследование процесса самовосстановления бетона (четвертый этап)**

**4.5.1 Влияние инициированного бактериями процесса самовосстановления бетона на его сорбционные свойства и водопоглощение**

**4.5.2 Влияние инициированной бактериями способности к самовосстановлению на быструю проникающую способность хлоридов**

**4.5.3 Количественная оценка самовосстановления, основанная на изменении прочности на изгиб образца из фиброармированного цементного раствора**

**4.5.4 Количественная оценка самовосстановления, основанная на скорости ультразвукового импульса**

**4.5.5 Фотоснимки, наглядно изображающие процесс самовосстановления**

**4.5.6 Характеристика процесса самовосстановления, основанная на результатах исследования методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии**

**4.5.6.1 Исследование поверхности трещин методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии**

**4.5.6.2 Анализ внутренней области трещины методом растровой электронной микроскопии**

**4.5.6.3 Свойства микроструктуры матрицы обычного цементного раствора с содержанием бактерий и без них**

**4.5.7 Исследование образцов цементного раствора методом рентге-ноструктурного анализа**

**4.6 Исследование эффективности самовосстановления бетонов, модифицированных микробиологической добавкой (пятый этап)**

**4.6.1 Процесс самовосстановления с точки зрения возобновления прочности на сжатие кубиков из ЕСС-смесей**

**4.6.2 Процесс самовосстановления с точки зрения возобновления прочности на изгиб ЕСС-смеси**

**4.6.3 Количественная оценка процесса самовосстановления модифицированного цементного композита на основании измерения скорости ультразвукового импульса**

**4.6.4 Наглядное представление заживления трещин в ЕСС-материалах**

**4.6.5 Результаты исследований, выполненных методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии**

**4.6.6 Рентгеноструктурный анализ**

**4.7 Выводы по главе**

**5 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СА-МОВОСТАНОВЛЕНИЯ**

**5.1 Введение**

**5.2 Моделирование прочности на сжатие образца из обычного цементного раствора с разной концентрацией бактерий**

**5.2.1 Значимые термины и их определения**

**5.2.2 Прочность на сжатие, основанная на полнофакторном планировании эксперимента**

**5.2.3 Регрессионная модель прочности на сжатие**

**5.2.4 Оценка качества предлагаемой статистической модели**

**5.2.4.1 Проверка предлагаемой модели с использованием существующих данных**

**5.2.4.2 Проверка модели с использованием численного примера**

**5.3 Моделирование процесса самовосстановления образца из фибро-армированного цементного раствора в присутствии инкорпорированных бактерий**

**5.3.1 Полнофакторное планирование эксперимента**

**5.3.2 Результаты статистического анализа в случае, когда откликом является значение проникающе способности хлоридов**

**5.3.2.1 Регрессионная модель средних значений проникающей способности хлоридов**

**5.3.3 Результаты статистического анализа в случае, когда откликом являются средние значения первичной сорбционной способности**

**5.3.3.1 Регрессионная модель средней сорбционной способности**

**5.3.3.2 Результаты статистического анализа в случае, когда откликом является среднее значением скорости ультразвукового импульса**

**5.3.3.3 Регрессионная модель среднего значения скорости ультразвукового импульса**

**5.3.4 Результаты статистического анализа в случае, когда отклик представляет среднюю прочность на сжатие**

**5.3.4.1 Регрессионная модель средней прочности на сжатие**

**5.3.5 Валидация предлагаемой модели**

**5.3.5.1 Верификация предлагаемой модели с использованием существующих данных**

**5.3.5.2 Иллюстрация моделей на числовых примерах**

**5.4 Выводы по главе**

**6 РЕКОМЕНДУЕМЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ВНЕДРЕНИЯ, РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ БЕТОНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ И ИХ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ**

**6.1 Рекомендуемые составы самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой для производственного внедрения**

**6.2 Технологическая схема получения самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой**

**6.3 Технология приготовления восстанавливающего средства на основе бактерий**

**6.4 Технология изготовления самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой**

**6.5 Сведения о внедрении результатов диссертационного исследования**

**6.6 Технико-экономическая эффективность результатов исследований**

**6.6.1 Определение суммы затрат на производство самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой**

**6.6.2 Снижение стоимости самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой за счет использования золы-уноса теплоэлектростанций**

**6.6.3 Расчет экономического эффекта за счет повышения долговечности железобетонных конструкций из самовосстанавливающихся бетонов, модифицированных микробиологической добавкой**

**6.7 Выводы по главе**

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

**Приложение А**

**Приложение Б**

**Приложение В**

**Приложение Г**

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

**Итоги выполненного исследования**

* Приведен обзор научно-технической литературы в области структу­рообразования, технологии изготовления, оптимизации составов и примене­ния цементных композиционных материалов. Результаты оптимизационных исследований высококачественных бетонов российских и иностранных спе­циалистов показали, что наибольший эффект может быть достигнут в случае применения при их изготовлении суперпластификаторов и сочетания различ­ных наполнителей, отличающихся дисперсностью, в том числе наноразмер­ного уровня, обладающих аморфной и кристаллической структурой.
* Показано, что бетонные конструкции во время эксплуатации часто подвергаются растрескиванию, что приводит к ухудшению качества и со­кращению ожидаемого срока их эксплуатации. Трещины могут возникать под воздействием внешних факторов, таких как экстремальные нагрузки, не­правильный порядок производства строительных работ или ошибки констру­ирования. Приведены способы восстановления и усиления железобетонных изделий и конструкций, имеющих трещины и другие дефекты, методами наращивания, пропитки структуры бетона полимерными и другими компози­циями, а также нанесения монолитных покрытий или приклеивания металли­ческих, полимерных и других элементов. Отмечены многокомпонентность, трудоемкость строительных процессов, дороговизна и т.д. при применении известных методов восстановления и усиления железобетонных конструк­ций.
* Показано, что существует насущный экономический стимул для раз­работки бетона, способного самостоятельно восстанавливаться и устранять повреждения. Самовосстанавливающиеся материалы - это особый тип мате­риалов, регенерирующих свои прочностные свойства после незначительного разрушения, нанесенного в течение срока их службы. Показаны преимуще­ства автономного внутреннего механизма самовосстановления посредством осаждения кальцита, выработанного введенными в состав бетона микроор­ганизмами.
* Осуществлено теоретическое обоснование создания самовосстанав­ливающихся бетонов и устранения трещин с помощью бактерий. Рассмотре­ны биологические и химические аспекты самовосстановления. Сформулиро­ваны общие принципы самовосстановления материалов, на конечной стадии которого происходят затягивание трещины подвижной фазой и иммобилиза­ция после устранения трещины. Даны формулы химических реакций оса­ждения карбоната кальция. Наиболее эффективным способом получения карбонатных ионов является гидролиз мочевины с помощью бактерий родов *Bacillus, Sporosarcina, Clostridium* и *Desulfotomaculum.* Для их работы необ­ходима питательная среда, в качестве которой рекомендуется лактат каль­ция. Помещенные в бетонную смесь бактериальные споры должны быть за­щищены путем их иммобилизации в носителях, в качестве которых рекомен­дуются пемза и цеолит.
* Экспериментально осуществлена оценка роста, способности форми­ровать кристаллы, спорообразования, прорастания и выживания трех разных видов бактерий в условиях высокой температуры и рН.
* Установлено, что бактерии видов *Sporosarcina ureae* и особенно *Sporosarcina pasteurii* проявляли очень высокую уреазную активность. При этом формирование кальцита в большей степени выражено в образце с ин­корпорированными бактериями *Sporosarcina pasteurii,* чем в образце с бакте­риями *Sporosarcina ureae.*
* Выявлено влияние питательных веществ на прочность образцов из цементных растворов. Добавление лактата кальция в количестве 2 % от мас­сы цемента приняли в качестве оптимальной концентрации, которая обеспе­чивала максимальную прочность, не влияя на другие их характеристики.
* Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что доминиру­ющая морфология кристаллов в образцах цементного раствора, обработан­ных всеми тремя выбранными видами бактерий, соответствовала кальциту. Образование этого минерального осадка обусловлено присутствием лактата кальция, выбранного в качестве источника кальция.
* Отмечено, что тип бактериальных штаммов оказывает значительное влияние на морфологию кристаллов. Тот факт, что на всех образцах получе­ны аналогичные результаты рентгеноструктурного анализа, хотя и при нали­чии явных морфологических различий, свидетельствует, что различия были результатом изменения темпов роста кристаллов вдоль разных плоскостей кристаллической структуры.
* Все выбранные виды бактерий показали хорошую восстанавливаю­щую эффективность в отношении сорбционной способности и проникающей способности хлоридов. Результаты химического и морфологического анализа показали, что образование CaCO3 и глубина цементации были более интен­сивными в случае бактерий *Sporosarcina pasteurii* по сравнению с бактериями вида *Sporosarcina ureae.*
* Изучена эффективность цеолита и пемзы в качестве материала- носителя или защитного средства для бактерий в высокощелочной среде бе­тона. Цеолит и пемза проявили сильное защитное действие для всех трех вы­бранных видов микроорганизмов в цементной среде с высоким pH.
* Выявлено влияние бактерий на основные физико-механические свойства самоуплотняющихся бетонов. Установлено, что при добавлении бактерий прочность на сжатие увеличивается главным образом в результате образования на поверхности клеток микроорганизмов и в порах цементного раствора осадка карбоната кальция. Выявлено, что бактерии вида *Sporosarcina pasteurii* и *Bacillus subtilis* обладают высоким потенциалом вос­становления с точки зрения увеличения прочности бетонов на сжатие. В ито­ге вид *Sporosarcina pasteurii* оказался лучшим восстанавливающим средством среди отобранных бактериальных штаммов. Максимальное увеличение прочности на сжатие достигалось при концентрации 106 кл./мл.
* Проведена оценка свойств образцов бетона после самовосстановле­ния.
* Присутствие в образцах бактерий привело к значительному сниже­нию скорости поглощения воды и хлоридов по сравнению с контрольным. В результате отложения слоя карбоната кальция на поверхности и внутри пор образцов из цементного раствора поглощения воды уменьшилось, как и про­никновение воздуха и загрязняющих веществ.
* При анализе результатов определения сорбционной способности и проникающей способности хлоридов как обычного, так и фиброармирован­ного цементного раствора обнаружено, что значительное самовосстановле­ние образцов произошло в течение первых 120 дней.
* У растрескавшихся и восстановленных образцов, содержащих бактерии, наблюдали снижение данного показателя за 4, 6 и 8 месяцев соот­ветственно 32, 46 и 57 %.
* Выявлена более высокая эффективность восстановления образцов с пемзой, которые проявили лучшую сорбционную способность, чем образцы с цеолитом. Причиной этого может быть разница в распределении частиц ма­териала по размерам.
* Результаты испытаний на изгиб образцов из фиброармированного цементного раствора до и после восстановления, показали, что материал до значительной степени смог возобновить свою прочность после частичного разрушения. Образцы, содержащие бактерии, восстанавливали 41-48 % прочности уже через 4 месяца и около 49-59 % - через 8 месяцев после по­вреждения.
* Образцы с инкорпорированными бактериями также показали лучшие результаты восстановления оцениваемые по параметру скорости ультразву­кового импульса, чем контрольные образцы. Следует отметить, что для об­разца с бактериями вида *Sporosarcina pasteurii,* иммобилизованными в цео­лит, получено самое высокое восстановление.
* Количественная оценка заполнения трещин, выполнявшаяся из­мерением величины скорости ультразвукового импульса, свидетельствует, что в большей степени оно произошло в течение первого и второго месяцев восстановления, после чего значительно уменьшилось. Одной из возможных причин этого может быть недоступность для бактерий соединения кальция, вошедшего в состав матрицы цементного раствора.
* Проведенные методами электронной микроскопии и энергодиспер­сионной спектроскопии исследования образцов из фиброармированного це­ментного раствора показали, что инкорпорированные бактерии могут проду­цировать большее количество минералов, которые потенциально могут уплотнять свежеобразованные трещины. Обнаружено, что трещины шириной 0,13-0,16 мм заполнялись ими полностью.
* Одна из целей настоящего исследования заключалась в выяснении, может ли процесс самовосстановления в присутствии бактерий и при опосре­дованном ими осаждении карбоната кальция привести к усилению механиче­ских свойств и адгезионной прочности самоуплотняющихся модифициро­ванных цементных композитов. Полученные результаты показали, что само­восстанавливающиеся композиты демонстрируют различную степень реге­нерации механических свойств, таких как прочность на изгиб, жесткость при изгибе и деформационная способность. В большей степени она происходила в образце с иммобилизованными в цеолите бактериями, чем в образце с не­защищенными микроорганизмами и в контрольном образце.
* Исследование процесса самовосстановления, осуществленное по та­ким свойствам, как прочность на сжатие, проникающая способность хлорид- ионов, водопоглощение и прочность при изгибе, позволило сделать вывод, что образованные в процессе жизнедеятельности микроорганизмов мине­ральные осадки оказались перспективными для применения на практике. Это может привести к снижению количества и закупорке капиллярных пор, что существенно снижает проникновение в матрицу бетона агрессивных хи­мических веществ и, следовательно, увеличивает срок его эксплуатации. Ис­пользование бактерий в бетонных композитах может быть весьма желатель­ным, поскольку осаждение кальцита, обусловленное метаболическими про­цессами в микроорганизмах, является естественным и экологически чистым.
* На основании экспериментальных результатов разработаны мате­матические статистические модели с использованием метода планирования и анализа экспериментов (DOE), что является идеальным выбором для модели­рования характеристик процесса самовосстановления. Этот метод позволил определить оптимальное сочетание ингредиентов для наиболее высокой эф­фективности восстановления. Применение метода DOE устранило большую избыточность и позволило вывести характеристические уравнения для свойств цементных композитов в целях количественной оценки процесса са­мовосстановления с помощью таких средств статистического анализа, как анализ методом регрессии и дисперсионный анализ. Для прогнозирования характеристик самовосстановления на примере прочности на сжатие, RCP, сорбционной способности и скорости ультразвукового импульса для образ­цов из армированного волокном цементного раствора разработаны статисти­ческие модели, действенность которых подтвердили экспериментальные ре­зультаты. Эти модели могут использоваться в качестве полезного инструмен­тария для количественной оценки способности к самовосстановлению образ­цов из фиброармированного цементного раствора с инкорпорированными бактериями в контексте проиллюстрированных свойств.
* Разработана технологическая схема производства самовосстанавли­вающихся бетонов, состоящая из участков приготовления восстанавливаю­щего средства и производства бетонов общего назначения, фиброармирован­ных и модифицированных. Результаты исследования внедрены в учебный процесс при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Строи­тельство» и признаны перспективными Министерством строительства, транспорта и дорожного хозяйства РМ при изготовлении железобетонных изделий и конструкций. Метод самовосстановления с использованием бакте­рий может быть использован для трудно доступных для технического об­служивания и ремонта бетонных конструкций, а именно подземных соору­жений, мостов и плотин. Поскольку трещины могут достаточно быстро заце­ментироваться, срок службы конструкций продлится, а затраты на техниче­ское обслуживание сократятся, несмотря на предположение о более высоких первоначальных затратах.