

Покращення експлуатаційних якостей бетону для тваринницьких приміщень за рахунок використання комплексних добавок

О. І. Шкромада, А. П. Палій, О. Л. Нечипоренко, О. А. Науменко,
В. В. Нечипоренко, О. О. Бурлака, О. П. Решетніченко, О. М. Церенюк,
О. Г. Швець, А. П. Палій

При дослідженні бетонів у тваринницьких приміщеннях були виявлені ознаки корозії і руйнування бетонних підлог і стін. Експериментальними дослідженнями встановлені основні критичні моменти, які безпосередньо впливали на порушення цілісності бетону. У тваринницьких приміщеннях були виявлені надмірна волога; використання кислотних або лужних агресивних дезінфікуючих засобів, та наявність природних випорожнень тварин (сеча і фекалії).

Для вирішення цієї проблеми були запропоновані добавки – жовтий залізоокисний пігмент та рідке скло, які покращують міцнісні характеристики бетону, термостійкість та зменшують проникаючу здатність.

В результаті проведених досліджень доведено, що введення у бетон добавки від 0,5 % до 2 % глибина проникнення хлоридів знижується у 2,8 рази, порівняно до контролю. Це відбувається за рахунок зменшення поглинання бетоном води при введенні в нього добавок оксиду заліза, купруму сульфату, надоцтової кислоти та силікату натрію, які викликали зменшення пор у зразках.

Запропоновано як новацію для визначення термостійкості бетону використання методу температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД-МС), оснований на залежності виходу оксиду вуглецю CO і діоксиду вуглецю CO₂ з зразків карбонатвмісних речовин від температури нагрівання зразка.

При проведенні мікробіологічних досліджень визначені мікрогриби роду *Penicillium* та *Fusarium*, бактерії *Escherichia coli* та *Pseudomonas aeruginosa*, які є причиною корозії бетону у тваринницьких приміщеннях. Ряд проведених експериментів доводить, що запропоновані добавки до бетонів (на основі жовтого залізоокисного пігменту (1,5–2,0 мас. %), надоцтової кислоти (0,2–0,3 мас. %), рідкого скла (2–3 мас. %) та купрум сульфату (0,5–1,0 мас. %)) мають протимікробні властивості та перспективи їх застосування у тваринництві

Ключові слова: тваринницькі приміщення, агресивне середовище, біологічна корозія бетонів, бактерицидні добавки, міцність бетону

1. Вступ

При дослідженні цементного каменю виділяють два рівні: макроскопічний і мікроскопічний. Макроскопічний рівень складають великі повітряні пухирі, каверни і раковини у бетоні, які утворюються, наприклад, при неякісному ущільненні бетонної суміші. Ці дефекти можна значно зменшити при використанні

пластифікаторів. До мікроскопічного рівня відносять увесь спектр в'язучих, у тому числі найбільш міцні фракції. Також до нього належать і деякі новоутворення: кальцій гідроксид, який складає біля 15 % від загальної маси твердої фази цементного каменя, гіпс, основні солі. Крім того, часточками цих розмірів характеризується ряд продуктів, які викликають корозію бетону і кристалізуються у його порах, а також виділяються на його поверхні у вигляді солей.

В умовах експлуатації будівельних конструкцій тваринницьких приміщень активно розмножуються амоніфікуючі та сульфатредуючі бактерії. Стійкість мікроорганізмів до несприятливих чинників зовнішнього середовища вимагає ретельної дезінфекції приміщень, у яких виявлені збудники інфекційних захворювань тварин. Хімічні засоби дезінфекції застосовують у твердому, рідкому або газоподібному стані. Серед найбільш уживаних дезінфікуючих засобів: хлорне вапно, луги, кислоти, хлорвмісткі препарати та окислювачі, феноли, солі важких металів.

Для підвищення корозійної стійкості цементобетонних будівельних конструкцій використовують ряд заходів. Підвищує експлуатаційний строк використання приміщень зменшення вологи, реконструкція системи вентиляції. Також для ремонту старих тваринницьких будівель можна застосовувати частковий ремонт – усунення щілин і тріщин, які підвищують можливість контамінації мікроорганізмів на поверхні. Для капітального ремонтування приміщень застосовують нанесення штукатурки з бактерицидними добавками. Це відбувається з метою надання поверхні будівельних матеріалів такої форми, яка б виключала можливість зосередження на ній органогенних середовищ, влаштування відвідних лотків та нейтралізації агресивних середовищ.

На теперішній час запропоновано велику кількість добавок до бетону та високоміцних бетонів, але більшість з них мають велику собівартість і не застосовуються у сільськогосподарській промисловості. Бактерицидні добавки для бетону повинні тривало зберігати свої властивості, тобто не інактивізуватися іншими речовинами та продуктами гідратації цементу. Поряд з цим добавки не повинні здійснювати корозійного впливу на бетонну арматурну сталь і не погіршувати фізико-механічні властивості бетону.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Структура цементного каменя являє собою тверду фазу та поровий простір, який заповнений рідиною і газом. Властивості бетону залежать від фізико-хімічних характеристик каркасу та порового простору.

Для каркаса важлива цілісність, а для порового простору рН рідини, кількість вологи та постійна температура. Комплексний підхід до капілярно-порової структури в бетоні дозволяє врахувати формування його твердої фази і порового простору, від яких залежать фізико-механічні і деформативні властивості бетону [1, 2].

Внутрішні поверхні будівельних конструкцій (як житлових, так і тваринницьких) приміщень виконуються, як правило, із бетону або цементного розчину. Встановлено, що бетон на першому етапі експлуатації має бактерицидні властивості за рахунок лужного середовища порової рідини

цементного каменю [3]. Це зумовлено наявністю в порах вологи і розчиненого в ній кальцій гідроксиду, який утворюється під час гідратації клінкерних матеріалів. Але через рік зовнішній шар конструкцій з бетону повністю втрачає свої бактерицидні властивості. Це пояснюється нейтралізацією лужного середовища порової рідини цементного каменю за рахунок карбонізації кальцій гідроксиду вуглекислим газом повітряного середовища: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Цей вплив можна розцінити, як агресивне середовище тваринницьких приміщень [4, 5].

Складовими компонентами виділень тварин є аміак (NH_3) та сірководень (H_2S). Аміак негативно впливає на будівельні конструкції: підлогу, огорожі, стіни, каналізацію. Виражений корозійний вплив має і сульфурований водень на бетон та арматуру. З часом утворюються залізусульфіди (FeS), особливо в тих місцях, де шар бетону занадто тонкий [6].

У тваринницьких приміщеннях підвищена вологість та відбувається постійне використання дезінфікуючих речовин, що призводить до зміни рН бетону. Поряд з цим, з кислого молока і силосу виділяється молочна кислота ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$). Так, у силосі дозрівання кормів пов'язане з утворенням органічних кислот (молочна, масляні, оцтові кислоти в концентрації 0,5–1,0 %), що супроводжується зростанням температури. В анаеробній ферментаційній ситуації температура підвищується до 30–50 °С. Корозійна дія на бетон молочної кислоти має $\text{pH} < 5$ [7, 8].

Майже у всіх тваринницьких будівлях відносна вологість занадто висока, що часто має значення 85 %. Конденсація парів води на поверхні будівельних споруд проникає всередину порових просторів та з часом призводить до дегідратації та розтріскування. При взаємодії аміаку (NH_3) з водою утворюється амоній гідроксид NH_4OH і виникає основне середовище [9].

Карбонат кальцію (CaCO_3) є одним з найпоширеніших матеріалів, виявлених в товщах земної кори, і формує породи типу вапняку і крейди, а також у будівельних матеріалах. Хімічні і структурні параметри карбонатів дуже різноманітні, що ускладнює їх аналіз. Так, ускладненим є виділення окремих хімічних інгредієнтів. Це, зокрема, отримання газоподібного діоксиду вуглецю (CO_2), необхідного для радіовуглецевого датування зразка за змістом ізотопу вуглецю ^{14}C методом прискорювальної мас-спектрометрії (УМЗ). До теперішнього часу кінетика розкладання CaCO_3 під дією високої температури відповідно до реакції (1) вивчена досить детально.



де s – твердофазний стан речовини, g – газофазний стан речовини. Зокрема, досліджено вплив на протікання реакції (1) різних експериментальних факторів. А саме: швидкості нагріву, розміру часток, складу газового середовища, наявності домішок в карбонатах органічної і неорганічної природи, протікання реакції в рамках ізотермічних і неізотермічних умов [10]. Відзначимо, що в більшості випадків дослідження були обмежені лише вивченням кінетики розкладання хімічно чистого синтетичного CaCO_3 . У той же час для прикладних досліджень, зокрема кількісного виділення діоксиду вуглецю відповідно до реакції (1) для радіовуглецевого датування

методом УМЗ, необхідно мати детальні відомості. До них відноситься інформація про якісні та кількісні параметри реакції, пов'язані з реальним зразком складної хімічної і морфологічної будови. Виходячи з вищенаведеного, метою роботи [10] було встановлення меж температурного діапазону, а також часу нагрівання зразків бетону складного складу для кількісного виділення з останніх діоксиду вуглецю, який використовується згодом в радіо-вуглецевому датуванні методом УМЗ.

Явище корозії часто зустрічається в бетоні зі зниженим вмістом цементу або його марки. Це часто трапляється на сільськогосподарських підприємствах, що викликано зниженням собівартості будівництва. Сполуки хлору призводять до левітації кальцію з бетону. Хлорид магнію і алюмінію ($MgCl_2$ і $AlCl_3$) реагують з кальцієвим вапном, що посилює небезпеку корозії бетону. Хлорид кальцію руйнує бетон, якщо він добре не зафіксований та не ущільнений [11, 12].

Дослідженнями [13] встановлено, що після впливу на дослідні зразки середовища мікроорганізмів, відбувалася руйнація бетону і втрата його міцності на великій площі поверхні. Також крім бактерій, бетон дуже вразливий до впливу мікроскопічних грибів. З метою надання бетону тривалої бактерицидної активності, необхідно вводити відповідні добавки.

Дотепер не розроблена ефективна добавка до бетону, яка б покращувала його експлуатаційні та протимікробні якості і мала стійкість до лугів та кислот, що використовуються на тваринницьких об'єктах. Також важливим аспектом є екологічна безпека отриманих будівельних матеріалів, що не повинні виділяти у повітря токсичних для тварин та людей речовин [14].

Варіантом подолання цієї проблеми є введення до бетону для підлог тваринницьких приміщень добавки, що має захищати його від біоушкоджень, а тварин – від патогенної мікрофлори [15, 16].

Коли товщина шару карбонізованого бетону і захисного шару стає однаковою, арматура починає піддаватись корозії. Продукти корозії сталі, які мають більший об'єм ніж метал, призводять до появи тріщин у бетоні вздовж арматурних стержнів, що полегшує доступ газу у середину бетону. Руйнування конструкцій, зумовлене газовою корозією, може відбуватися як у результаті виходу з ладу арматури, так і внаслідок руйнування бетону [17, 18].

Аналіз важливості факторів, які обумовлюють виконання заданих умов, дозволяє констатувати, що найбільш важливий внесок у забезпечення надійності й довговічності бетону вносить його цементна складова. Це підтверджується також даними про важливість значення цементу у протіканні адаптаційної еволюції бетону. Сучасне уявлення про будову цементного каменя дозволяє класифікувати її з урахуванням таких важливих характеристик, як рівень і дисперсність твердої фази, розмір пор, енергія й форми зв'язування води. Особливе місце у бетоноведенні, з точки зору забезпечення заданих властивостей, займає вивчення твердої фази, яка формується при гідратації і твердінні цементу. Саме новоутворення цементного каменя і його генезис будуть визначати, в першу чергу, надійність і довговічність матеріалу в умовах впливу перемінних факторів [19, 20].

Поставлена задача вирішується за рахунок введення у бетон для підлог тваринницьких приміщень в якості базових компонентів композиції жовтого

залізоокисного пігменту (Fe_2O_3), рідкого скла, купрум сульфату та надоцтової кислоти.

Домішки – це ті інгредієнти, які додаються до складу суміші безпосередньо перед або під час перемішування. Оксиди заліза, віднесені до фарбувальної суміші, покращують певні механічні властивості [21]. Науковці доводять, що використання нано ZrO_2 , Fe_3O_4 , TiO_2 і Al_2O_3 з постійним вмістом посилює механічні властивості свіжого і загартованого бетону на міцність при стисканні [22].

Склад розробленої експериментальним шляхом біоцидної добавки до бетону підібраний завдяки фізико-хімічним особливостям компонентів. Так відомою є речовина – рідке скло, яке часто застосовують у будівництві для покриття конструкцій. Його добавка в бетон збільшує ізоляційні й міцнісні властивості [23].

Надоцтова кислота CH_3COOH утворюється при взаємодії концентрованого перекису водню з льодяною оцтовою кислотою. Під дією надоцтової кислоти у бактерій руйнується клітинна мембрана та ферментна система, а при високих концентраціях вони гинуть. Спектр дії надоцтової кислоти доволі широкий. Концентрації надоцтової кислоти в діапазоні 0,005–0,2 % при дії від 30 сек. до 30 хвилин є достатньо ефективними, забезпечуючи повну загибель грибів і їх спор. Надоцтова кислота має корозійний ефект, тому у дослідженнях використовували низькі концентрації кислоти та додавали купрум сульфат [24, 25].

Мідні хвости мають незначний негативний вплив на осідання, встановлюючи час і пористість сумішей. Однак у сумішах, що містять мідні хвости, спостерігається покращена механічна міцність та стійкість до стирання, а також зменшення проникнення хлоридів. Загалом, існує потенціал використання мідних хвостів як нульової екологічно чистої добавки до бетону, особливо при 5 %-му рівні додавання [26].

Теоретичною підставою до конструювання біоцидної добавки слугували сучасні напрямки у дезінфектології. Це, зокрема, поєднання у одному препараті різних активних речовин з метою посилення за синергетичними залежностями корисних властивостей (біоцидна активність) та інгібування небажаних (корозійна активність).

Отже використання запропонованої добавки на основі жовтого залізоокисного пігменту, рідкого скла, надоцтової кислоти та купрум сульфату є доцільним для підвищення міцності, покращення корозійної та біоцидної стійкості бетонів для підлоги.

3. Мета і завдання дослідження

Метою дослідження є розробка добавки для посилення протикорозійної стійкості, підвищення міцності та продовження терміну використання бетонів у тваринницьких будівлях.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- визначити фізико-механічні властивості бетону у органічних середовищах (рН, термостійкість, проникненість);
- дослідити на проникнення хлориду у бетон та термопрограмовану мас-спектрометрію (ТПД-МС);
- встановити протимікробні властивості отриманих будівельних матеріалів.

4. Матеріали та методи виготовлення бетонів з бактерицидними добавками

4.1. Методика дослідження дії бактерій на корозійну стійкість бетону у органічних середовищах

Дослідження проводили в Сумській обласній лабораторії ветеринарної медицини (м. Суми, Україна). Зразки для дослідження були виготовлені у лабораторії архітектури та інженерних вишукувань Сумського національного аграрного університету (Україна) протягом 2019 року. Дослідження проводили за допомогою портландцементу М 400 м. Кривий Ріг (Україна); річковий пісок та щебінь м. Суми, Україна.

Покращення експлуатаційних якостей підлог та захист їх від біошкоджень (впливу агресивного середовища та біологічної корозії) відбувалися за рахунок використання у якості базових компонентів композиції жовтого залізоокисного пігменту (Fe_2O_3) ПАТ “Сумхімпром” (Україна), рідкого скла, купрум сульфату та надоцтової кислоти.

Пропонований склад біоцидної добавки до бетону, мас. %:

- Жовтий залізоокисний пігмент (ДСТУ ГОСТ 30333: 2009) – 1,5–2,0;
- Рідке скло – 2–3;
- Купрум сульфат – 0,5–1,0;
- Надоцтова кислота – 0,2–0,3;
- Вода – до 100 мас. %.

З метою вивчення дії бактерій на корозійну стійкість бетону у органічних середовищах були виготовлені п'ять поживних середовища:

– для амоніфікуючих бактерій роду *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Achromobacter* середовище готувалося на дистильованій воді (на 1000 мл пептону – 5 г; K_2HPO_4 – 1 г; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5 г; NaCl – сліди; $\text{pH}=7,5$). Кінцевий продукт життєдіяльності цих мікроорганізмів це вуглекислий газ, вода, аміак, солі сірчаної та фосфорної кислот.

– для амоніфікуючих бактерій роду *Bacillus*, *Micrococcus*, *Sporosarcina* середовище готувалося на дистильованій воді (на 1000 мл: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – 5 г; калій цитрат ($\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – 5 г; K_2HPO_4 – 1 г; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5 г; $\text{pH}=8,0$). У процесі життєдіяльності цих бактерій відбувається розкладання сечовини ферментом уреазою з утворенням амоній карбонату і далі кінцевих продуктів – аміаку, вуглекислого газу і води.

– для нітрозних бактерій роду *Nitrosomonas*, *Nitrosolobus*, *Nitrosococcus*, *Nitrosopira* середовище готувалося на дистильованій воді (на 1000 мл: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 2,0 г; K_2HPO_4 – 1 г; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5 г; NaCl – 2,0 г; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,4 г; CaCO_3 – 5 г; $\text{pH}=7,6$). У процесі життєдіяльності цих бактерій відбувається окислення солей амонію до солей азотистої кислоти (нітритів). Це процес нітрифікації 1-ї фази: $\text{NH}_4^+ + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$.

– для нітратних бактерій роду *Nitrobacter*, *Nitrospina* середовище готувалося на дистильованій воді (на 1000 мл: NaNO_2 – 1 г; NaCO_3 – 1 г; NaCl – 0,5 г; K_2HPO_4 – 0,5 г; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5 г; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,4 г; $\text{pH}=7,8$). У процесі життєдіяльності цих бактерій відбувається перетворення нітритів на нітрати,

тобто солі азотистої кислоти окислюються до солей азотної. Це процес нітрифікації 2-ї фази: $\text{NO}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3$.

– зразки розміщували у середовищі, яке імітує середовище тваринницьких приміщень (за контроль слугувала дистильована стерильна вода з рН=7,0).

Фізико-механічні властивості бетону визначали використовуючи загальноприйняті методики [27].

У лабораторії кафедри архітектури та інженерних вишукувань Сумського національного аграрного університету виготовляли зразки бетону у вигляді кубів розмірами $70 \times 70 \times 70 \text{ мм}^3$. Вводили відповідну добавку на основі жовтого залізоокисного пігменту (Fe_2O_3) ПАТ “Сумхімпром” (Україна), рідкого скла, купрум сульфату та надощтової кислоти відповідно до ваги цементу і контролю, який не містив цих добавок.

4. 2. Метод визначення на проникнення хлориду у бетон та термопрограмованої мас-спектрометрії (ТПД-МС)

Фактичне проникнення хлорид-іонів у бетон зразки оцінювали зануренням кубиків бетону з усіх боків, крім однієї в 3 % розчині NaCl протягом 28 днів. Після цього зразки розщеплювали і обприскували сріблом 0,1 % розчин нітрату, для визначення глибини проникнення хлориду [28]. Ці глибини були визначені як точки у зразках де вільні хлориди перевищували 0,15 % від маси цементу. Вони вступали в реакцію з розчином нітрату срібла (AgNO_3) 0,1 % з утворенням білого осаду хлориду срібла (AgCl). Відсутність або обмеженість наявності вільного хлориду позначалася коричневим осадом оксиду срібла (AgO), що утворюється в результаті реакції розчину AgNO_3 і гідроксиди в бетонних зразках.

В роботі використовували установку термопрограмованої мас-спектрометрії (ТПД-МС), яка складається з високотемпературної печі і газового мас-спектрометра MX-7304A (ОАО SELMI, м. Суми, Україна) (рис. 1).

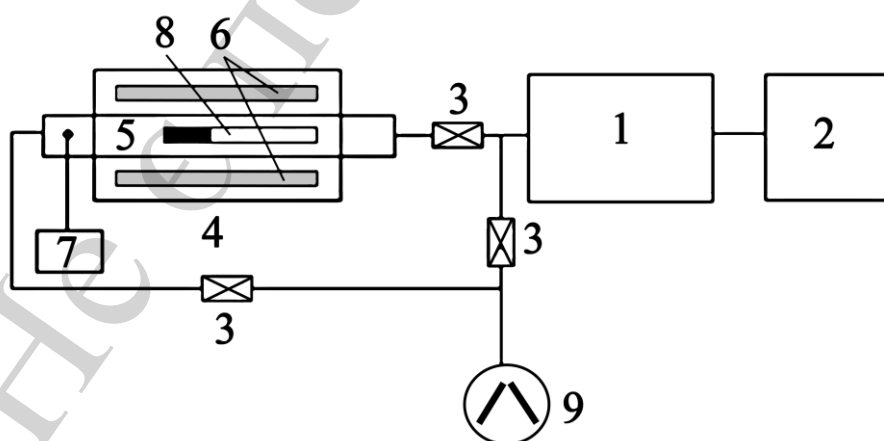


Рис. 1. Установка термопрограмованої мас-спектрометрії (ТПД-МС): 1 – мас-спектрометр; 2 – ПК; 3 – вакуумні крани; 4 – піч ($1200 \text{ }^\circ\text{C}$); 5 – вакуумована кварцова трубка; 6 – нагрівальні елементи; 7 – термопара; 8 – кварцова пробірка зі зразком; 9 – турбомолекулярний насос

В експеримент відбирали по 2–3 мг зразків.

Технічні деталі експерименту докладно подані в роботі [29].

Однозначній ідентифікації в отриманих мас-спектрах підлягають пікі іонів з молекулярними масами (m/z): 2 – водень; 16 – кисень; 18 – вода; 28 – оксид вуглецю (CO) і 44 – діоксид вуглецю (CO₂).

4. 3. Методи визначення протимікробної дії будівельних матеріалів

Після 28 діб твердіння зразки розміщували в чашках Петрі на МПА з тест-мікробами. У чашки розливали по 20 мл стерильного МПА і після повного остигання на його поверхню наносили 1 мл 2 млрд експозицію добової бульйонної культури *E. coli* або *S. aureus*, яку рівномірно розподіляли по всій поверхні чашки. Через 40–60 хвилин надлишки культури відсмоктували і вносили зразки будівельних матеріалів. Чашки вміщували в термостат на 18–24 години при температурі +37,6 °С. Використовували музейні штами: *Escherichia coli* та *Pseudomonas aeruginosa* [30].

5. Результати дослідження бетонів з бактерицидними добавками

5. 1. Результати дослідження фізико-механічних властивостей бетону у органічних середовищах

Для досліджень на корозійну стійкість були виготовлені зразки, в яких вміст біоцидної добавки склав 0; 0,5; 1; 2 % від маси цементу. Після 28 діб нормального твердіння зразки розміщували у колби з поживними середовищами і стерилізували у автоклаві при t 121 °С і тиску 0,1 МПа. Половину поживних середовищ заражували бактеріями, відповідно кожному поживному середовищу. Інші середовища залишали для контролю. Значення показників рН середовища визначали раз на місяць. Початкові величини рН середовища знаходились у межах від 4,5 до 5,0. Результати досліджень наведені в табл. 1.

У середовищах з нітратними (нітрифікація 2-ї фази) і амоніфікуючими бактеріями (амоніфікатори сечовини) з контрольними зразками рівень рН знижувався порівняно з початковим на 10–15 %. В середовищах, за наявності мікроорганізмів, показник рН має знижуватися на 50–60 %, порівняно до початкового значення рН 4,5–5,0. Зміна величини рН відбувається за рахунок життєдіяльності бактерій, які створюють кисле середовище і, як наслідок викликають корозію бетону. Результати дослідження представлені на графіку (рис. 2).

Таким чином можна зробити висновок, що додавання до бетону добавки 1 та 2 % концентрації не змінює рН у агресивних середовищах з бактеріями.

На наступному етапі вивчені міцнісні властивості зразків бетону, які знаходились протягом 6 місяців у середовищах з мікроорганізмами та без них (табл. 2).

Так, у контрольних зразках без добавок міцність зразків на стискання у різних середовищах нижче, ніж у дослідних з додаванням комплексної добавки.

Таблиця 1

Значення показників рН середовища в різних поживних середовищах з мікроорганізмами і без них протягом 180 діб

№	Кількість добавки, % маси цементу	Імітація середовища тваринницьких приміщень		Середовище для амоніфікуючих бактерій (білок)		Середовище для нітрозних бактерій (нітрифікація 1-ї фази)		Середовище для нітратних бактерій (нітрифікація 2-ї фази)		Середовище для амоніфікуючих бактерій (сечовина)	
		З мікроорганізмами	Контроль	З мікроорганізмами	Контроль	З мікроорганізмами	Контроль	З мікроорганізмами	Контроль	З мікроорганізмами	Контроль
1	0	2,5	5,0	2,0	5,0	3,0	5,0	2,8	4,5	2,5	4,5
2	0,5	2,0	5,0	1,5	5,0	1,8	5,0	1,8	4,5	1,5	4,5
3	1	4,0	5,0	3,2	4,5	3,5	5,0	4,0	5,0	3,8	4,5
4	2	4,2	5,5	4,5	5,0	4,0	4,5	4,5	5,0	4,5	5,0

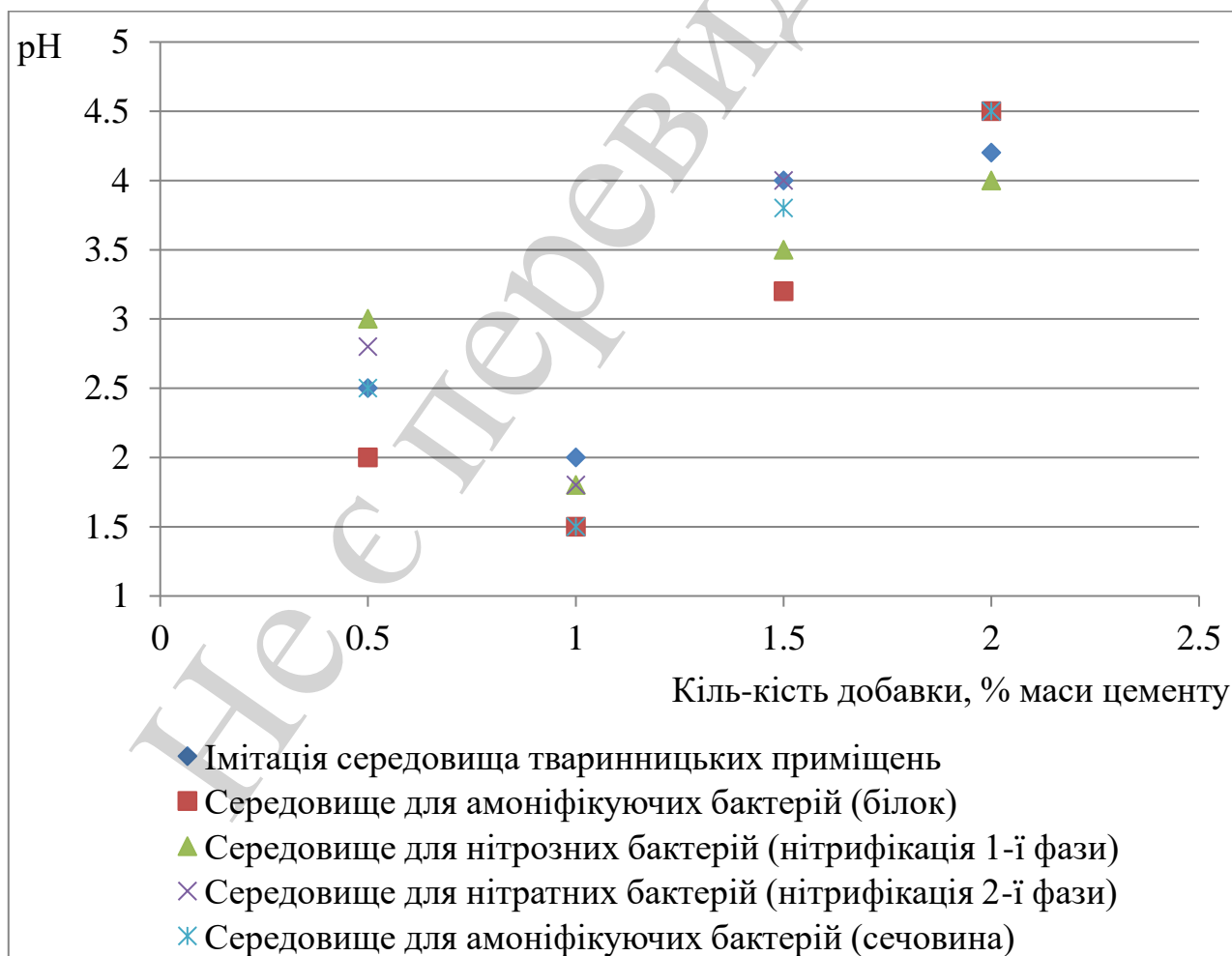


Рис. 2. Значення показників рН середовища в різних поживних середовищах з мікроорганізмами і без них протягом 180 діб

Таблиця 2

Міцність на стискання зразків бетону після експозиції їх протягом 6 місяців у різних поживних середовищах (імітована, білок, нітрифікація 1-ї фази) з мікроорганізмами і без них, ($M \pm m$, $n=6$)

Зміна міцності зразків розміщених у різні середовища, (кг/см ²)						
Кількість добавки, % маси цементу	Середовище, яке імітує середовище тваринницьких приміщень		Середовище для амоніфікуючих бактерій (білок)		Середовище для нітрозних бактерій (нітрифікація 1-ї фази)	
	З мікроорганізмами	Без мікроорганізмів	З мікроорганізмами	Без мікроорганізмів	З мікроорганізмами	Без мікроорганізмів
Контроль	367	370	360	375	367	370
0,5	375	380	375	382	375	380
1	390	395	389	390	397	400
2	400	410	395	405	400	420

У дослідних зразках зі збільшенням концентрації добавки відносно маси цементу збільшується міцність не зважаючи на агресивний вплив різних середовищ. Особливо яскраво це проявляється у середовищах з амоніфікуючими бактеріями (амоніфікатори білку). Не виявлено впливу мікроорганізмів у середовищах з нітратними і амоніфікаторами сечовини, що підтверджується значенням рН у табл. 1.

Як було відмічено раніше, даний ефект виникає через реакцію адсорбції коли поверхня оксидів заліза вкрита іонами ОН. Ці види іонів називають поверхневими функціональними групами. За рахунок цього відбувається специфічна адсорбція різних аніонів. Ця реакція обмежує електростатичні взаємодії між іонами. Поверхнева адсорбція працює через Fe-ОН групи. Зазначені групи отримують негативний характер або позитивний заряд дисоціацією або асоціацією протонів, залежно від рН оточуючих їх іонів. З іншого боку, наявність різного ступеню окислення заліза і створенню різних фаз сприятиме збільшенню сили при стисканні у бетоні.

Введення біоцидної добавки в кількості 0, 0,5 і 1 % від маси цементу показало однакове підвищення міцності зразків. Найбільше це помітно за результатами досліджень у середовищі, яке імітує середовище тваринницьких приміщень і у середовищі з нітрозними бактеріями. Введення біоцидної добавки в кількості 2 % маси цементу підвищує міцнісні властивості зразків бетону порівняно з еталоном. Дослідження біоцидних властивостей показали, що найбільше виражені бактерицидні властивості у зразках з біоцидною добавкою у 2 %.

Добавка до бетону дозволяє суттєво збільшити міцність та корозійну стійкість, покращити біоцидну стійкість будівельних матеріалів для виготовлення підлоги у тваринницьких приміщень (рис. 3, 4).

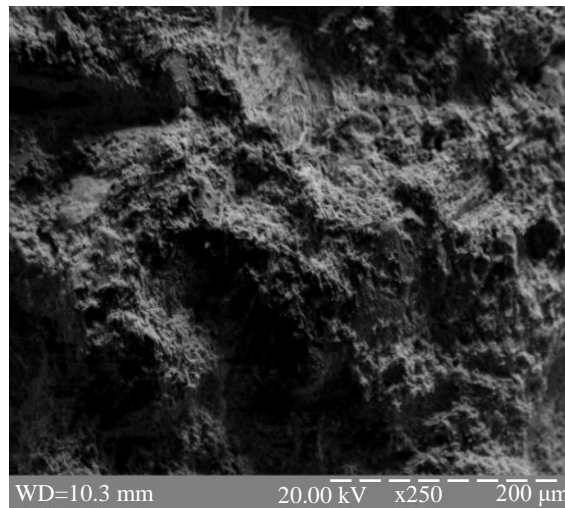


Рис. 3. Ущільнення структури бетону за рахунок добавки

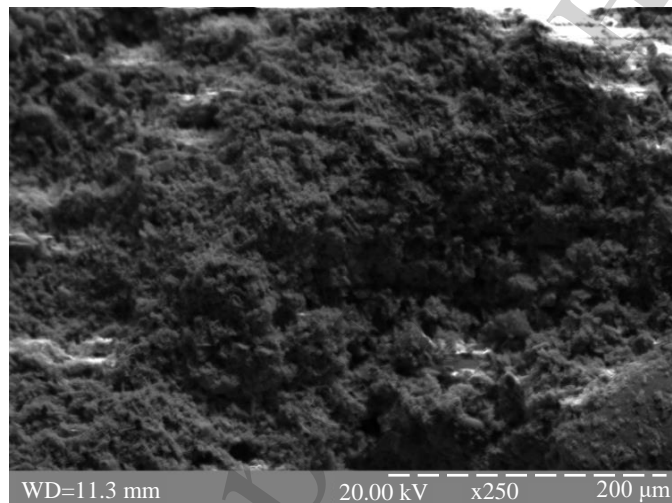


Рис. 4. Більш рихла структура бетону в контролі без добавок

Так, при додаванні до бетону 0,5 % добавки, міцність зразків у середовищі з додаванням бактерій знижується тільки на 4–5 %, порівняно з контрольними зразками. Концентрація 1–2 % добавки зберігає міцність зразків бетону в агресивному середовищі на 98–99 %.

5. 2. Результати дослідження проникнення хлориду в бетон та термопрограмованої мас-спектрометрії (ТПД-МС)

Розраховані глибини проникнення хлориду у зразки після 28 днів занурення в 5 % розчин NaCl (рис. 5). Результати показали, що у контрольних зразках бетону було посилене проникнення хлориду, порівняно з дослідними.

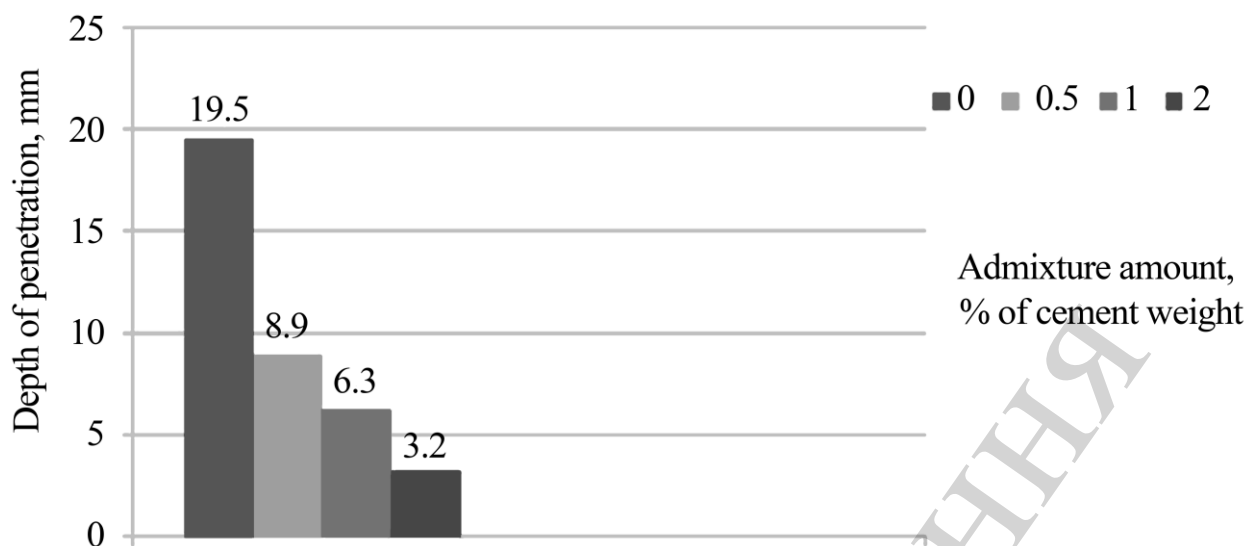


Рис. 5. Глибина проникнення хлоридів у зразки бетону

Для сумішей бетону без добавок 0 % глибина проникнення склала 19,5 %.

При додаванні у бетон добавки від 0,5 % до 2 % глибина проникнення хлоридів знизилась із 8,9 мм до 3,2 мм відповідно. Зменшені глибини проникнення хлоридів відбувається за рахунок зменшення поглинання бетону води при введенні в нього добавок оксиду заліза, сульфату міді, надоцтової кислоти та силікату натрію, які викликали зменшення пор у зразках. Отже, завдяки добавкам сформована структура має преривчасті пори і значно зменшує проникнення хлоридів у зразки.

Використання методу ТПД-МС для прогнозування напрямку та інтенсивності впливу деяких біоцидних добавок на фізико-хімічні параметри бетону підтвердило ефективність застосування розробленої добавки (рис. 6).

На рис. 6 наведені криві залежностей виходу оксиду вуглецю CO і діоксиду вуглецю CO₂ з зразків карбонатвмісних речовин від температури. Детальний розгляд наведених на рис. 6 кривих залежностей виходу CO і CO₂ із зразків від температури відображає чітко виражену тенденцію до зсуву максимуму виходу газоподібних речовин у напрямку зростання температури нагріву в залежності від наявності домішок в зразку. Зокрема, збагачений бетон оксидом заліза дає чіткий окреслений інтенсивний пік при 500–650 °С. У той же час, контрольний зразок бетону починає виділяти діоксиду вуглецю вже при значеннях температур, починаючи з 400 °С, причиною чого є більш рихла структура.

Таким чином, експериментальними дослідженнями встановлено, що температурний діапазон нагрівання для кількісного виділення з усіх вивчених зразків карбонатів кальцію в бетоні становив 400–500 °С. У той же час, форма кривих термограм інтенсивності виділення діоксиду вуглецю в залежності від температури для кожного із зразків бетону достовірно різниться по ширині і інтенсивності, в порівнянні з контрольним зразком – хімічно чистим синтетичним CaCO₃. Можливо припустити, що різна поведінка зразків бетону при нагріванні пов'язана з наявністю різних хімічних добавок.

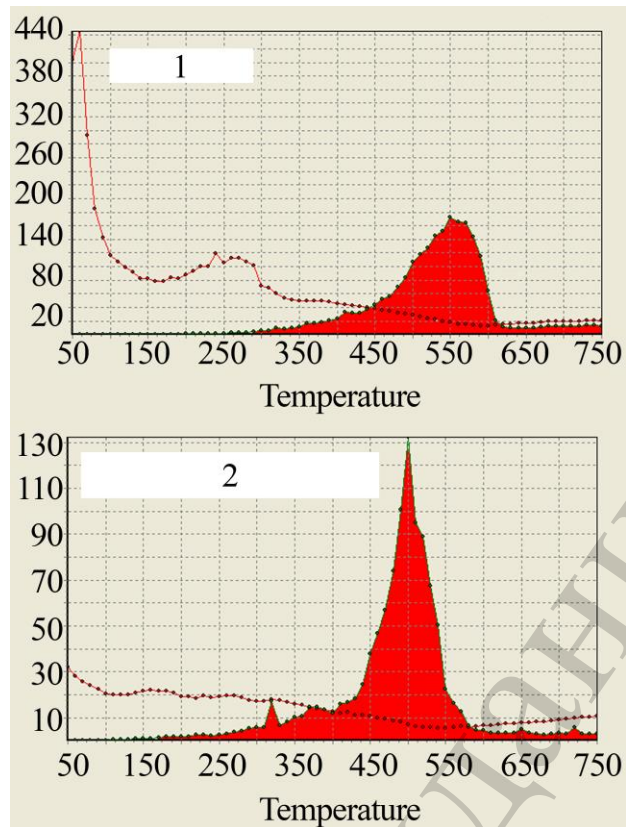


Рис. 6. Термограми іонів CO_2 , отриманих з бетонних зразків, модифікованих добавкою на основі жовтого залізоокисного пігменту та контрольного зразка: вісь ординат – Signal intensity, a.u.; вісь абсцис – температура; 1 – Cement (control); 2 – Cement + iron oxide yellow pigment $\text{Fe}(\text{OH})\text{O}$, FeNO_2 , 1 %

Метод температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД-МС) показав, що додавання жовтого залізоокисного пігменту до бетону підвищує його термостійкість, що є позитивною властивістю для будівельних матеріалів, які використовуються при будівництві тваринницьких приміщень.

5. 3. Результати дослідження протимікробних властивостей отриманих будівельних матеріалів

У результаті проведених досліджень з'ясовано, що добавка до бетону покращує корозійну та біоцидну стійкість та міцність бетону. Для забезпечення зазначених характеристик до бетону вводять водний розчин екологічно безпечної добавки з бактерицидними властивостями на основі жовтого залізоокисного пігменту (1,5–2,0 мас. %), рідкого скла (2–3 мас. %), надоцтової кислоти (0,2–0,3 мас. %) та купрум сульфату (0,5–1,0 мас. %).

Для дослідження бактерицидних властивостей отриманого бетону зразки розміщували у чашки з поживним середовищем та мікроорганізмами (табл. 3).

Доведено, що бетон з добавкою 1 та 2 % концентрації зберігає свої бактерицидні властивості, і як результат не піддається біологічній корозії (рис. 7, 8).

Таблиця 3

Визначення бактерицидних властивостей біоцидної добавки до бетону

Кількість добав- ки, % маси цементу	Експозиція			
	через 2 години	через 3 доби	через 30 діб	через 60 діб
Без добавок	+	+	+	+
0,5	–	–	–	+
1	–	–	–	–
2	–	–	–	–

Рис. 7. Зона затримки росту культури *Escherichia coli* навколо зразків бетону з добавкоюРис. 8. Зона затримки росту культури *Pseudomonas aeruginosa* навколо зразків бетону з добавкою

Під час проведення досліджень було встановлено, що на бетонах добре ростуть мікроскопічні гриби. Частіше всього виявляли *Penicillium*, *Aspergillus*,

Cladosporium, *Fusarium* [31, 32]. Тому були проведені дослідження по виявленню фунгіцидного ефекту отриманого бетону з біоцидною добавкою. Експозиція витримування бетонів дослідних та контрольних зразків у тваринницькому приміщенні складала шість місяців. За цей час відбулась контамінація зразків будівельних матеріалів. У лабораторії зразки були подрібнені та досліджені на наявність колоній мікроскопічних грибів (табл. 4).

Таблиця 4
Визначення бактерицидних властивостей добавки до бетону для тваринницьких приміщень щодо мікроскопічних патогенних грибів ($M \pm m$, $n=3$)

№ п/п	Добавка до бетону	Кількість колоній грибів, (шт.)				
		Penicillium	Aspergillus	Cladosporium	Fusarium	Всього колоній
1	Контроль (без добавок)	65±0,12	29±0,53	150±0,42	44±0,28	288±0,12
2	Жовтий залізоокисний пігмент – 2 г; рідке скло – 3 мл; надоцтова кислота – 0,3 мл; сульфат міді – 0,2 г; водопровідна вода до 100 мл.	8±0,22**	–	–	–	8±0,22**

Примітка: * $P < 0,05$; ** $P < 0,01$; *** $P < 0,001$ порівняно з контрольним зразком (без бактерицидних добавок)

Експеримент підтвердив наявність протигрибкової дії введеної добавки до бетону, так як кількість колоній грибів зменшилась на 98 %, порівняно з контрольними зразками (без добавок). Всі виділені гриби, проростаючи в порах бетону, можуть здійснювати на нього суттєвий руйнівний вплив. Їх спори є токсичними для тварин та людей (рис. 9–11).

Отже, введення добавок дозволяє значно збільшити міцність бетонних підлог, покращити їх експлуатаційні якості, знизити кількість мікрофлори на поверхні і всередині.



Рис. 9. Колонії грибів *Penicillium* та *Fusarium* на середовищі Чапека, виділені з бетону без біоцидних добавок

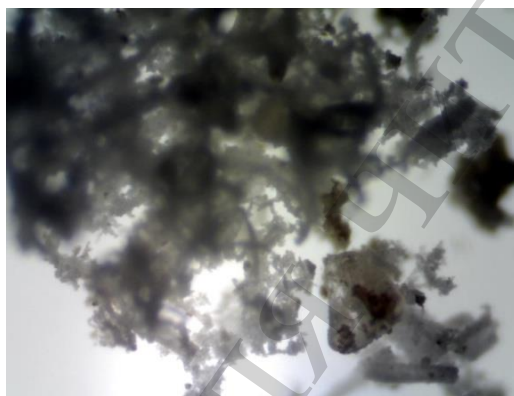


Рис. 10. Міцелій гриба в бетоні під мікроскопом (збільшення×400)

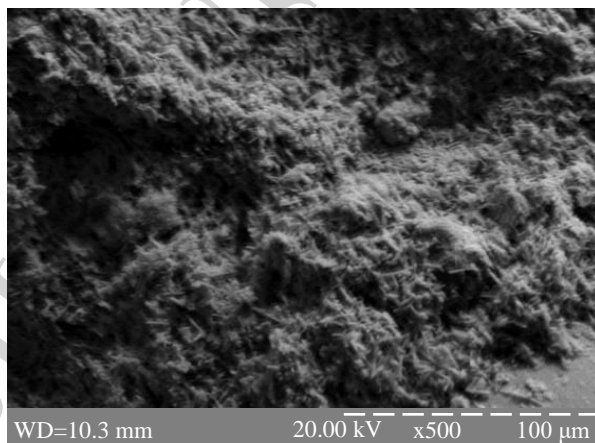


Рис. 11. Міцелії гриба в бетоні (скануючий електронний мікроскоп)

6. Обговорення результатів дослідження бетонів з бактерицидними добавками

Проведеними дослідженнями встановлено, що у тваринницьких приміщеннях відбувається руйнування бетону та ознаки корозії. Шляхом вирішення цієї проблеми є введення добавок, які підвищують корозійну

стійкість бетону, деякою мірою подовжують тривалість його бактерицидної активності. Це відбувається за рахунок нейтралізації поверхневого шару бетону. Отже, для того, щоб надати бетону тривалої протимікробної активності, необхідно вводити бактерицидні добавки. Це сприятиме не тільки захисту тварин від повторного зараження інфекційними захворюваннями, але й підвищенню довговічності конструкцій завдяки усуненню біологічної корозії [33]. Введення бактерицидних добавок забезпечує зниження мікробіологічного тиску на тварин [34].

Експериментальним шляхом доведено, що застосування жовтого залізоокисного пігменту покращує міцнісні характеристики бетону, термостійкість та зменшує проникаючу здатність. Біоцидна дія цього компонента основана на реакції ефективного окиснення (advanced oxidation processes AOP) Фентона. Базується на комбінуванні пероксиду водню H_2O_2 та іонів три- або двовалентного заліза $Fe(III)$, $Fe(II)$. Ця реакція призводить до утворення високореакційноздатних іонів: OH^\cdot , O^{2-} , та молекул кисню O_2 , що здатні знищувати мікроорганізми шляхом окислення [35, 36].

Також в результаті проведених досліджень було доведено, що завдяки додаванню оксиду заліза у бетон відбувається ефект поверхневої адсорбції. Завдяки цій реакції обмежуються електростатичні взаємодії між іонами. Наявність різного ступеню окислення заліза в бетоні і створення різних фаз сприяє збільшенню сили при стисканні у бетоні.

В роботі також був використаний метод дослідження властивостей будівельних матеріалів з допомогою ТПД-МС. В результаті проведення термопрограмованої мас-спектрометрії зразків бетону було встановлено, що введення добавки на основі оксиду заліза збільшує термостійкість бетону порівняно з контрольними зразками.

Недоліком цього методу є хімічні відмінності штучних карбонатів, а також їх незначний вміст в бетоні, порівняно з вапняками. Тому порівняння різних за складом бетонів і інтерпретація отриманих даних є трудомістким процесом.

При проведенні тесту на проникаючу здатність бетону за допомогою 5 % розчин $NaCl$ було доведено її зниження при додаванні добавки 2 % на основі жовтого залізоокисного пігменту, надощтової кислоти, рідкого скла та купрум сульфату до 3,2 мм, порівняно до контролю – 19,5 мм. Такі зміни в бетоні відбуваються завдяки введенню в якості заповнювача дрібнокристалічного порошку жовтого залізоокисного пігменту та рідкого скла, в якості пластифікатора, які зменшують поровий отвір. Завдяки введенню добавок змінюється структура бетону і зменшується поглинання води і різних хімічних дезінфектантів, які застосовуються у тваринництві. Однак руйнація бетону буде відбуватись при застосуванні на тваринницьких об'єктах негашеного вапна та натрію гідроксиду ($NaOH$).

Поряд з цим, дослідники [31, 37, 38] зазначають, що мікроорганізми живуть і активно розмножуються на поверхні будівельних конструкцій, руйнують їх, виділяють токсичні продукти та алергени. Це призводить до погіршення екологічної ситуації у будівлях і спорудах. Так, у сільськогосподарських будівлях уражених патогенними мікроорганізмами, знижується приріст та відмічається загибель тварин.

Експериментальним шляхом встановлено, що причиною корозії бетону у тваринницьких приміщеннях є мікрогриби роду *Penicillium*, *Fusarium*, *Cladosporium*, *Aspergillus* та бактерії *Escherichia coli* та *Pseudomonas aeruginosa*. При проведенні мікроскопічних досліджень шляхом занурення зразків бетону у агар доведено, що запропоновані добавки до бетонів (на основі жовтого залізоокисного пігменту (1,5–2,0 мас. %), надцтової кислоти (0,2–0,3 мас. %), рідкого скла (2–3 мас. %) та купрум сульфату (0,5–1,0 мас. %)) проявляють протимікробні властивості. Проте проблемою є обмежений термін протимікробних властивостей. Тому перспективою подальших досліджень є визначення меж бактерицидних властивостей бетону з комплексними добавками та корекція їх складу, з урахуванням попередніх недоліків.

Необхідно відмітити, що використання запропонованих заходів дозволяє підвищити корозійну стійкість бетону за рахунок покращення його фізико-механічних та протимікробних властивостей. Це складає передумови для використання даної добавки для бетону при забудівлі нових тваринницьких приміщень.

7. Висновки

1. Встановлено, що біоцидна добавка для бетону на основі жовтого залізоокисного пігменту (1,5–2,0 мас. %), надцтової кислоти (0,2–0,3 мас. %), рідкого скла (2–3 мас. %) та купрум сульфату (0,5–1,0 мас. %) покращує міцнісні характеристики бетону, термостійкість та зменшує проникаючу здатність. Концентрація 1–2 % добавки зберігає міцність зразків бетону в агресивному середовищі на 98–99 %.

2. Встановлено, що при додаванні у бетон добавок від 0,5 % до 2 % глибина проникнення хлоридів знижується з 8,9 мм до 3,2 мм відповідно, а використання методу ТПД-МС для прогнозування напрямку та інтенсивності впливу деяких біоцидних добавок на фізико-хімічні параметри бетону підтвердило ефективність застосування розробленої добавки.

3. Добавка проявляє бактерицидні властивості відносно мікрофлори – кількість колоній грибів зменшується на 98 %, що дає підстави для використання її у тваринницьких приміщеннях.

Література

1. Prusty, J. K., Patro, S. K., Basarkar, S. S. (2016). Concrete using agro-waste as fine aggregate for sustainable built environment – A review. *International Journal of Sustainable Built Environment*, 5 (2), 312–333. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijse.2016.06.003>
2. Petrov, A., Pavliuchenkov, M., Nanka, A., Paliy, A. (2019). Construction of an algorithm for the selection of rigid stops in steel concrete beams. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (7 (97)), 41–49. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.155469>
3. Okojie, L. O. (2014). Cement Production and Sustainable Rural Farming Livelihood in Nigeria: Striking a Sensible Balance Through Environmental Legislation and Enforcement. *European Journal of Sustainable Development*, 3 (3), 251–262. doi: <https://doi.org/10.14207/ejsd.2014.v3n3p251>

4. Hilal, A. A. (2016). Microstructure of Concrete. High Performance Concrete Technology and Applications. doi: <https://doi.org/10.5772/64574>
5. Justs, J., Bajare, D., Korjakins, A., Mezinskis, G., Locs, J., Bumanis, G. (2013). Microstructural Investigations of Ultra-High Performance Concrete Obtained by Pressure Application within the First 24 Hours of Hardening. *Construction Science*, 14, 50–57. doi: <https://doi.org/10.2478/cons-2013-0008>
6. Johansson, S. (2011). Biological growth on rendered façades. Lund University, Division of Building Materials.
7. Nnaji, C. C., Amadi, U. H., Molokwu, R. (2016). Investigative Study of Biodeterioration of External Sandcrete/Concrete Walls in Nigeria. *Research Journal of Environmental Toxicology*, 10 (2), 88–99. doi: <https://doi.org/10.3923/rjet.2016.88.99>
8. Sorbu, M. (2008). The environmental impact of the animal husbandry buildings (B). *ProEnvironment*, 2, 52–54.
9. Ettenauer, J. D. (2010). Culture dependent and-independent identification of microorganisms on monuments. University of Vienna.
10. Данильченко, С. Н., Чиванов, В. Д., Рябышев, А. Г., Новиков, С. В. и др. (2016). Исследование термического разложения природных карбонатов кальция методом температурно-программированной масс-спектрометрии. *Журнал нано- та електронної фізики*, 8 (4 (1)), 04031-1–04031-3.
11. Sanchez, F., Sobolev, K. (2010). Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials*, 24 (11), 2060–2071. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>
12. Li, X., Kappler, U., Jiang, G., Bond, P. L. (2017). The Ecology of Acidophilic Microorganisms in the Corroding Concrete Sewer Environment. *Frontiers in Microbiology*, 8. doi: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00683>
13. Vincke, E., Verstichel, S., Monteny, J., Vrerstraete, W. (1999). A new test procedure for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. *Biodegradation*, 10 (6), 421–428. doi: <https://doi.org/10.1023/A:1008309320957>
14. Ramamurthy, K., Kunhanandan Nambiar, E. K., Indu Siva Ranjani, G. (2009). A classification of studies on properties of foam concrete. *Cement and Concrete Composites*, 31 (6), 388–396. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.04.006>
15. Wei, S., Jiang, Z., Liu, H., Zhou, D., Sanchez-Silva, M. (2013). Microbiologically induced deterioration of concrete: a review. *Brazilian Journal of Microbiology*, 44 (4), 1001–1007. doi: <https://doi.org/10.1590/s1517-83822014005000006>
16. Grengg, C., Mittermayr, F., Ukrainczyk, N., Koraimann, G., Kienesberger, S., Dietzel, M. (2018). Advances in concrete materials for sewer systems affected by microbial induced concrete corrosion: A review. *Water Research*, 134, 341–352. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.043>
17. Ferrari, C., Santunione, G., Libbra, A., Muscio, A., Sgarbi, E., Siligardi, C., Barozzi, G. S. (2015). Review on the influence of biological deterioration on the surface properties of building materials: organisms, materials, and methods. *International Journal of Design & Nature and Ecodynamics*, 10 (1), 21–39. doi: <https://doi.org/10.2495/dne-v10-n1-21-39>

18. Song, Y., Tian, Y., Li, X., Wei, J., Zhang, H., Bond, P. L. et. al. (2019). Distinct microbially induced concrete corrosion at the tidal region of reinforced concrete sewers. *Water Research*, 150, 392–402. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.083>
19. Kazemian, S., Huat, B. K. B., Mohammed, A. T., Barghchi, M. (2011). The Effect of Sodium Silicate on Cement-Sodium Silicate System Grout. *Modern Methods and Advances in Structural Engineering and Construction (ISEC-6)*. doi: https://doi.org/10.3850/978-981-08-7920-4_s2-g01-cd
20. The Effect of Using Commercial Red and Black Iron Oxides as a Concrete Admixtures on its Physiochemical and Mechanical Properties. (2015). *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 4 (12), 1389–1393. doi: <https://doi.org/10.21275/v4i12.nov152049>
21. Kosmatka, S. H., Wilson, M. L. et. al. (2011). Design and Control of Concrete Mixtures, EB001. Portland Cement Association, 444.
22. Shekari, A. H., Razzaghi, M. S. (2011). Influence of Nano Particles on Durability and Mechanical Properties of High Performance Concrete. *Procedia Engineering*, 14, 3036–3041. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.07.382>
23. Loganina, V. I., Kislitsyna, S. N., Mazhitov, Y. B. (2018). Development of sol-silicate composition for decoration of building walls. *Case Studies in Construction Materials*, 9, e00173. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2018.e00173>
24. Liu, D., Behrens, S., Pedersen, L.-F., Straus, D. L., Meinelt, T. (2016). Peracetic acid is a suitable disinfectant for recirculating fish-microalgae integrated multi-trophic aquaculture systems. *Aquaculture Reports*, 4, 136–142. doi: <https://doi.org/10.1016/j.aqrep.2016.09.002>
25. Gad, S. C. (2014). Peracetic Acid. *Encyclopedia of Toxicology*, 788–790. doi: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-386454-3.01197-0>
26. Onuaguluchi, O., Eren, O. (2012). Copper tailings as a potential additive in concrete: consistency, strength and toxic metal immobilization properties. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 19 (2), 79–86.
27. ДСТУ Б В.2.7-224:2009. Будівельні матеріали. Бетони правила контролю міцності (2010). Мінрегіонбуд України. Київ, 27.
28. Otsuki, N., Nagataki, S., Nakashita, K. (1992). Evaluation of AgNo 3 solution spray method for measurement of chloride penetration into hardened cementitious matrix materials. *Journal aci mater*, 89 (6), 587–592. URL: <https://www.concrete.org/publications/internationalconcreteabstractsportal.aspx?m=details&ID=4036>
29. Kuznetsov, V. N., Yanovska, A. A., Novikov, S. V., Starikov, V. V., Kalinichenko, T. G., Kochenko, A. V. et. al. (2015). Study of Thermal Activated CO₂ Extraction Processes from Carbonate Apatites Using Gas Chromatography. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 7 (3), 03034.
30. Методичні вказівки по визначенню чутливості мікроорганізмів до антимікробних препаратів методом дифузії в агар за допомогою стандартних дисків з антибіотиками (затверджені науково-методичною радою ДКВМ України від 20.12.2007 р.) (2010).
31. Bertron, A. (2014). Understanding interactions between cementitious materials and microorganisms: a key to sustainable and safe concrete structures in

various contexts. *Materials and Structures*, 47 (11), 1787–1806. doi: <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0433-1>

32. Fomina, M., Podgorsky, V. S., Olishevskaya, S. V., Kadoshnikov, V. M., Pisanska, I. R., Hillier, S., Gadd, G. M. (2007). Fungal Deterioration of Barrier Concrete used in Nuclear Waste Disposal. *Geomicrobiology Journal*, 24 (7-8), 643–653. doi: <https://doi.org/10.1080/01490450701672240>

33. Li, X., O'Moore, L., Song, Y., Bond, P. L., Yuan, Z., Wilkie, S. et. al. (2019). The rapid chemically induced corrosion of concrete sewers at high H₂S concentration. *Water Research*, 162, 95–104. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.062>

34. Shkromada, O., Skliar, O., Paliy, A., Ulko, L., Gerun, I., Naumenko, O. et. al. (2019). Development of measures to improve milk quality and safety during production. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (11 (99)), 30–39. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.168762>

35. Goldstein, S., Meyerstein, D., Czapski, G. (1993). The Fenton reagents. *Free Radical Biology and Medicine*, 15 (4), 435–445. doi: [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(93\)90043-t](https://doi.org/10.1016/0891-5849(93)90043-t)

36. Zhou, W., Zhao, H., Gao, J., Meng, X., Wu, S., Qin, Y. (2016). Influence of a reagents addition strategy on the Fenton oxidation of rhodamine B: control of the competitive reaction of ·OH. *RSC Advances*, 6 (110), 108791–108800. doi: <https://doi.org/10.1039/c6ra20242j>

37. George, R. P., Ramya, S., Ramachandran, D., Kamachi Mudali, U. (2013). Studies on Biodegradation of normal concrete surfaces by fungus *Fusarium* sp. *Cement and Concrete Research*, 47, 8–13. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.01.010>

38. Paliy, A., Paliy, A., Nanka, A., Chalaya, O., Chalyi, O. (2019). Establishment of the efficiency of animal breeding premises disinfection by modern disinfectants. *EUREKA: Life Sciences*, 4, 3–8. doi: <https://doi.org/10.21303/2504-5695.2019.00959>