

Визначення закономірностей впливу взаємопов'язаної біохімічної корозії на бетонні будівельні конструкції в умовах хімічного підприємства

О. І. Шкромада, В. Д. Івченко, В. Д. Чіванов, Л. А. Циганенко,
Г. М. Циганенко, В. Б. Москаленко, І. М. Кирчата, О. М. Шершенюк.
Ю. В. Ліцман

Встановлено вплив мікробної та хімічної корозії на бетонні споруди, що експлуатуються в умовах хімічних підприємств з метою надійного прогнозування термінів виведення останніх із функціонування для попередження виробничих катастроф. Незважаючи на те, що будівництво велось із урахуванням всіх будівельних норм, бетонні конструкції з часом піддаються хімічній та біологічній корозії.

Запропоновано як новацію дослідження глибини та ступеню пошкодження бетону на мікроскопічному рівні метод растрової електронної мікроскопії. Крім того, для визначення кількісного та якісного стану карбонатних складових бетону та сполук сірки запропоновано метод TPD-MS.

Дослідженнями встановлено, що в зразках бетону в цеху з виробництва діоксиду титану кількість виділення двоокису вуглецю в два рази менше, ніж у контрольних зразках при $t=600$ °С, а рівень двоокису сірки навпаки відповідно зростає. Це пов'язано із здатністю тіонових бактерій накопичувати сульфатну кислоту, яка руйнує цементуючу складову у бетоні. Отримані результати підтверджують вплив продуктів життєдіяльності мікроорганізмів *Acidithiobacillus thiooxidans* на корозійні процеси у бетоні.

Крім того, методом TPD-MS у приміщенні зберігання готової продукції встановлено, що при нагріванні контрольного зразка бетону виділяється значна кількість CO_2 при t 580–600 °С. Однак у дослідних зразках бетону сполуки карбону практично відсутні через те, що кислотні метаболіти мікрогрибів перешкоджають його формуванню. Мікроскопічними та РЕМ дослідженнями виявлено локалізацію в бетоні *Acidithiobacillus thiooxidans* та *Aspergillus fumigatus*.

Дослідженнями встановлені закономірності між механізмом утворення хімічних сполук в бетоні та метаболізмом мікроорганізмів.

Ключові слова: біохімічна корозія бетону, сульфатна кислота, бактерія *Thiobacillus thiooxidans*, мікроміцети *Aspergillus fumigatus*.

1. Вступ

Більшість приміщень для виробничих підприємств виконані з бетону та залізобетонних конструкцій. Незважаючи на надійність будівельного матеріалу існують певні чинники його руйнування, які призводять до зменшення терміну експлуатації. Виробництво бетонних конструкцій залишається популярним і постійно вдосконалюється. Залишається вирішити ряд проблем із хімічною та біологічною корозією бетону.

Бетонні конструкції хімічних та тваринницьких будівель, морські та каналізаційні споруди, де присутнє специфічне хімічне агресивне середовище, страждають від життєдіяльності мікроорганізмів.

Існують три основних руйнуючих принципи для будівельних конструкцій: механічний, асиміляційний та дисимілятивний.

Порушення цілісності поверхні бетону, в тому числі за рахунок процесів хімічної корозії створює сприятливі умови для розвитку специфічних мікроорганізмів – автотрофів, які запускають асиміляційний процес. В свою чергу мікроорганізми здатні використовувати бетон як середовище для життя і харчування (дисиміляція). В процесі життєдіяльності мікроорганізми здатні виробляти продукти, які підсилюють механізм хімічної корозії.

Біологічні пошкодження бетону тісно пов'язані із хімічною корозією. На хімічному підприємстві у цеху з виробництва діоксиду титану існує постійна хімічна корозія за рахунок виділення вільної сірки та її оксидів. У цьому середовищі добре ростуть тіонові бактерії. *Thiobacillus* використовують для своєї життєдіяльності вільний кисень та окислюють сірку. В результаті процесу дисиміляції утворюються іони водню та сульфатна кислота. Також відбувається процес утворення великої кількості гіпсу, який створює тиск у бетоні і утворюються тріщини. Таким чином, мікробіологічна корозія бетону сприяє подальшій руйнації бетонних конструкцій. Через тріщини дуже швидко проникають хімічні та біологічні чинники корозії бетону, яку складно зупинити. До цього процесу також підключаються мікроміцети, що використовують уже підготовлене середовище для свого існування.

Виявлення закономірностей впливу взаємопов'язаної мікробної та хімічної корозії бетонних будівельних конструкцій в умовах хімічного підприємства потребує визначення методів для дослідження корозійних процесів в бетоні на різних шарах поверхні на мікроскопічному рівні. Це дозволило б прогнозувати терміни експлуатації бетонних конструкцій та визначати ступінь корозійних процесів з часом, що обумовлює актуальність відповідних досліджень.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Бетон застосовується в усьому світі для будівництва доріг, будівель, каналізаційних комунікацій, промислових та цивільних інженерних споруд. Показано, що багато будівель зазнали різного ступеню пошкоджень в результаті біологічного індукованого руйнування. Дослідники визначали стійкість бетону до агресивного середовища та мікроорганізмів. За результатами експериментів були розроблені антимікробні агенти. При цьому не була акцентована увага на умовах виникнення біологічної корозії та хімічних процесах, які відбувались в бетоні. Багато розробок та експериментів, проведених у лабораторних умовах, не враховують вплив навколишнього середовища, яке підсилює розвиток біологічної деградації бетону [1].

Бетонні споруди цивільної інфраструктури мають важливе значення для соціального та економічного розвитку більшості країн. В роботі [2] запропоновано покращити стійкість бетону до корозії за рахунок використання наноматеріалів. Тим не менш, застосування нанотехнологій для бетону знаходяться в стадії розро-

бки. Не проведені ретельні дослідження їх довговічності під час експлуатації в умовах специфічного агресивного середовища з урахуванням біохімічних процесів, які там відбуваються. Нарешті існує небезпека вмісту наноматеріалів у бетоні через вплив на здоров'я людини та навколишнє середовище.

На сільськогосподарських підприємствах також є проблема біологічної корозії бетонних огорожувальних конструкцій (підлога, стани, станки). Основними чинниками, які сприяли руйнації будівельних матеріалів, були температура, надмірна волога, слаба вентиляційна система, застосування лужних та кислотних дезінфікуючих засобів [3]. Дослідники застосовували добавку до бетону на основі жовтого залізоокисного пігменту, яка проявляє протимікробні властивості. Однак не визначений терміну дії протимікробних властивостей зазначеної добавки та вплив на навколишнє середовище [4].

Крім того, не завжди враховуються стійкість мікроорганізмів до антимікробних засобів. В приміщеннях, де працюють люди або утримуються тварини, можна використовувати не всі ефективні протимікробні сполуки через вивільнення деяких токсичних агентів в процесі їх експлуатації [5].

Руйнування бетону у каналізаційних комунікаціях, де велика концентрація сірководню, пов'язане з метаболізмом бактерій *A. thiooxidans* та *H. Neapolitanus*, що окислюють сірку. Дослідниками був проведений ряд експериментів в лабораторних умовах, що імітує середовище у каналізації. В результаті досліджень встановили [6], що крім ваги бетон у процесі руйнування змінює структуру та міцність. Однак штучно створені лабораторні умови і використання музейних штамів мікроорганізмів не можуть абсолютно точно прогнозувати тривалість експлуатації бетонних інженерних конструкцій каналізаційної системи.

Дослідження причин та механізму пошкодження існуючих будівель за біохімічної корозії зазвичай визначають візуально та за допомогою складних приладів, які не дають повної картини процесів, що відбуваються на електрохімічному рівні в бетоні. Причиною цього можуть бути об'єктивні труднощі, пов'язані з дослідженням уже функціонуючих бетонних споруд. Часто дослідники застосовують для прогнозування стійкості бетону занурення зразків у розчин соляної кислоти. Також проводять визначення ступеню хімічної корозії за рахунок глибини проникнення іонів NaCl в зразки бетону [7, 8].

Таким чином оцінювали погіршення експлуатаційних якостей бетону, а також дифузні властивості корозійних речовин у бетоні. Науковцями досліджувалась прогресія розвитку швидкості корозії бетону в різних природних умовах і була розроблена модель прогнозування швидкості розширення [9]. Вказані дослідження можуть оцінити корозійну стійкість бетону в основному на матеріальному рівні. Але зв'язок з міцністю на мікроскопічному рівні не встановлений. Однак прослідкувати ступінь та глибину корозії бетону у часі такими методами принципово неможливо, та як вони розраховані тільки на короткий термін, що робить відповідні дослідження недоцільними. Також складно визначити термін подальшої експлуатації будівельних конструкцій та зрозуміти можливості подолання руйнації [10].

Для дослідження бетону в умовах експлуатації хімічних підприємств пропонується застосування термопрограмованої мас-спектрометрії.

Термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія (TPD MS) використовується для дослідження модифікованих пірогенних оксидів. Дослідниками показані теоретичні моделі для забезпечення аналітичної обробки даних TPD MS. Розроблені формули для константи швидкості запропоновані для реакцій першого, другого та третього порядку. Продукти термічного розщеплення вуглецю можна спостерігати та ідентифікувати. Описані різні варіанти одно- та бімолекулярної десорбції за допомогою запрограмованої температурою десорбційної мас-спектрометрії [11].

Метод TPD MS був запропонований науковцями для розробки методики введення газу для радіовуглецевого датування природніх карбонатів кальцію (корали, крейда, черепашки молюсків анадари) та існуючих старовинних будівель. Об'єктом для дослідження був Софійський собор (пам'ятка архітектури XI століття), де початкова межа діапазону нагрівання для виділення вуглекислого газу становила 400 °C [12].

Структура бетону включає тверду фазу та пори, заповнені газом і рідиною. Міцність бетону залежить від цілісності каркасу, рН рідини, діапазону температур та вологи. Саме такий підхід використаний у роботі [13], проте є важливим аспектом дослідження деформації мікроструктурного рівня цементного каменя для існуючих приміщень, які мають великий термін експлуатації.

Дослідниками пропонується використовувати для дослідження глибини пошкодження та мікроструктури зразків бетону за допомогою растрової електронної мікроскопії. Ефект біологічної та хімічної корозії на бетонні конструкції у приміщеннях та різні інфраструктурні споруди часто недооцінюється [14]. Недостатньо вивчена роль мікроорганізмів у деструкції бетону як на поверхневих так і на більш глибоких шарах будівельних конструкцій.

Все це дозволяє стверджувати, що доцільним є проведення дослідження, присвяченого визначенню причин та механізму розвитку взаємопов'язаної біохімічної корозії у часі у різних шарах бетонних конструкцій із застосуванням растрової електронної мікроскопії та термопрограмованої мас-спектрометрії.

3. Мета і завдання дослідження

Метою роботи було визначення закономірностей впливу біологічних та хімічних корозійних процесів на бетон у цеху з виробництва двоокису титану сульфатним методом та приміщенні зберігання готової продукції на різних структурних площинах будівельних конструкцій.

З практичної точки зору це дозволить визначити ступінь корозійних біохімічних процесів та прогнозувати термін експлуатації бетонних конструкцій.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- дослідити причини утворення та ступінь біохімічної корозії бетону у цеху з виробництва двоокису титану сульфатним методом;
- визначити глибину пошкодження та механізм розвитку біохімічної корозії бетонних конструкцій у приміщенні зберігання готової продукції.

4. Матеріали та методи дослідження біохімічної корозії бетону

Дослідження проводились в Сумській обласній лабораторії ветеринарної медицини лабораторії архітектури та інженерних вишукувань Сумського національного аграрного університету протягом 2019–2020 року (м. Суми, Україна).

Зразки бетону були отримані у цеху з виробництва двоокису титану сульфатним методом та приміщені зберігання готової продукції на різних структурних площинах будівельних конструкцій. Окремо були відібрані зразки бетону для контролю в іншому приміщенні (офіс підприємства). Зразки з бетонних будівельних конструкцій отримували з різних глибин: поверхня; 0,5 см; 1,0 см.

4. 1. Методика дослідження зразків бетону для визначення термостійкості за допомогою TPD MS

Для дослідження термостійкості зразків бетону використовували установку термопрограмованої мас-спектрометрії (TPD MS), яка складається з високо-температурної печі і газового мас-спектрометра MX-7304 (BAT SELMI м. Суми, Україна). Нагрівали зразки бетону масою 5–10 мг від 40 до 900 °C зі швидкістю 15 °C/хв. з одночасною реєстрацією мас-спектрів суміші газів, що виділяються при цьому через кожну хвилину. У мас-спектрах ідентифікували піки іонів з молекулярними масами (m/z): 32 – кисень O₂; 18 – вода; 44 – діоксид вуглецю CO₂, 64 – діоксид сірки SO₂. Технічні деталі експерименту докладно представлені в роботі [15].

4. 2. Метод проведення мікробіологічних досліджень *Acidithiobacillus thiooxidans* та *Aspergillus fumigatus*

Проби для мікробіологічних досліджень отримані з поверхні стін у цеху з виробництва двоокису титану та приміщені зберігання готової продукції.

Вирощування *Acidithiobacillus thiooxidans* проводили на рідкому поживному середовищі WAKSMAN. До м'ясо-пептонного бульйону додавали такі компоненти: (NH₄)₂SO₄ – 0,2 г; KH₂PO₄ – 3 г; MgSO₄·7H₂O – 0,5 г; CaCl₂·6H₂O – 0,25 г; FeSO₄·7 H₂O – 0,01 г ; сірка – 10 г; дистильована вода при рН=4 – 1 л. рН середовища коригували за рахунок додавання 0,1 н розчину H₂SO₄ після стерилізації середовища [16].

Вирощування мікроскопічних грибів *Aspergillus fumigatus* проводили в чашках Петрі на середовищі Чапека-Докса, утримували в термостаті при температурі 30 °C протягом 5 днів [17].

4. 3. Методика проведення скануючої електронної мікроскопії

Дослідження мікроструктури зразків бетону проводили методом скануючої електронної мікроскопії на приладі РЕМ 106 и (BAT SELMI, м. Суми, Україна). Для встановлення корозійних змін у мікроструктурі бетону зразки фіксували на металічні підложки за допомогою двобічної вуглецевої стрічки. Для надання зразкам електропровідності проводили напилення сріблом. Для дослідження біоплівки мікроорганізмів зразки бетону фіксували 2,5 %-ним глутаровим альдегідом на 0,2 М фосфатному буферному розчині, дегідратували в серії етилових спиртів зростаючої концентрації та напилювали сріблом [18] Досліджували

в растровому електронному мікроскопі у режимі вторинних електронів в діапазоні електроннооптичних збільшень від 200 до 5 000 крат.

5. Результати дослідження причин утворення біохімічної корозії бетону у цеху з виробництва двоокису титану сульфатним методом

У 1975 році був введений в експлуатацію цех з виробництва двоокису титану сульфатним методом. Колони, покриття і стіни виконані із збірного залізобетону класу не менше С20. Кровляна система представлена металевими фермами з спарених куточків; підлога вимощена кислотостійкою цеглою.

В технології виробництва TiO_2 розкладання титановмісної сировини здійснюється під дією сульфатної кислоти при високій температурі. Більша частина оксидів із сировини переходить у водорозчинні солі, решта формує тверді шлаки. В процесі подальшого розкладання титановмісних шлаків вивільняється сірководень, оксид SO_2 та вільна сірка відповідно до реакцій (1)–(3):



Виділення елементарної сірки спостерігається в реакторах розкладання у вигляді жовтого порошкоподібного нальоту [19].

У цеху з виробництва двоокису титану були виявлені мікроорганізми, які утворюють цілі колонії та біоплівки на поверхні бетонних конструкцій (рис. 1).

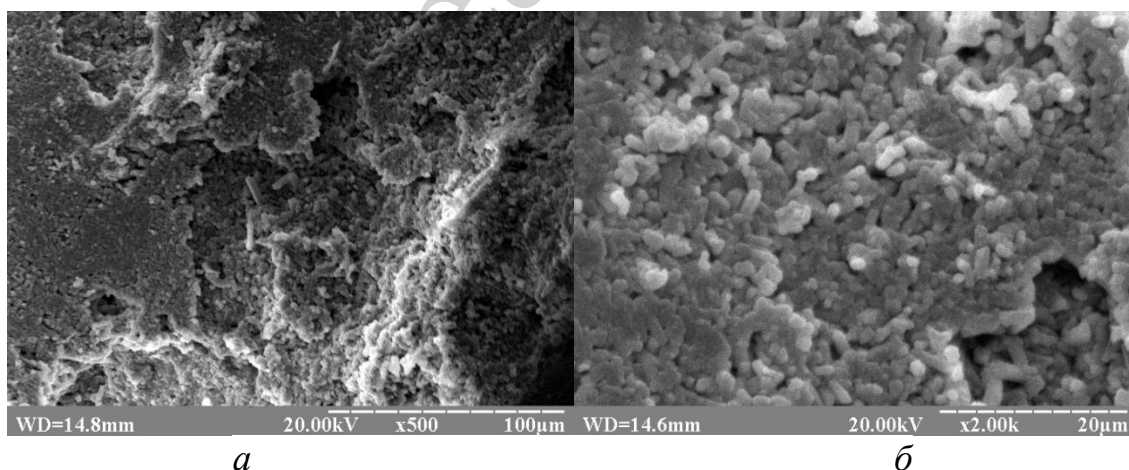


Рис. 1. РЕМ зображення *Acidithiobacillus thiooxidans*, formerly known as *Thiobacillus thiooxidans* отримані з поверхні бетонних конструкцій в цеху з виробництва двоокису титану: *a* – збільшення $\times 500$; *б* – збільшення $\times 2.00$ к

A. thiooxidans – аероб, що використовує в своїй життєдіяльності сірку тільки в присутності кисню. Також важливе значення має наявність достатньої кі-

лькості вологи не менше 11,4. Інтенсивність біодеградації під впливом хімічних агресивних середовищ визначають швидкістю хімічних реакцій як на поверхні, так і дифузією продуктів метаболізму бактерій в глиб бетону.

Підтвердженням руйнівної активності сульфатного середовища та результату життєдіяльності бактерій є дослідження зразків методом TPD MS, отриманих із різних шарів бетону (рис. 2).

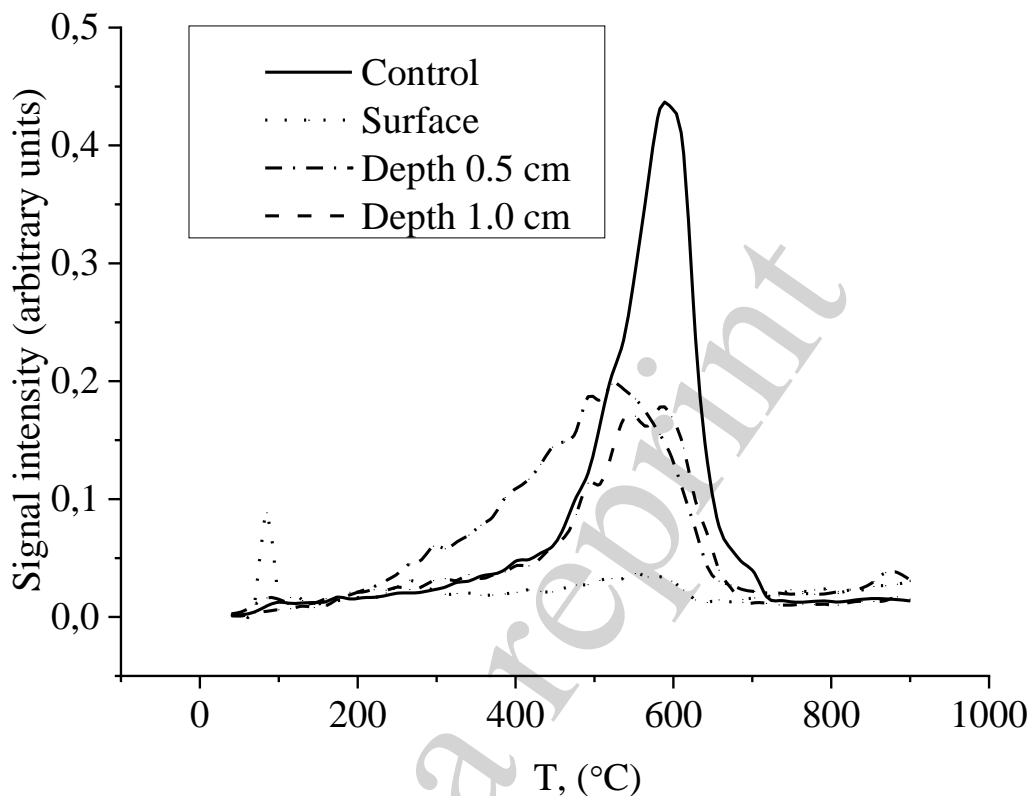


Рис. 2. Термограми виділення CO_2 ($m/z=44$) зі зразку отриманого в цеху з виробництва двоокису титану

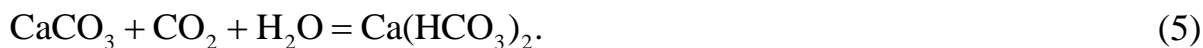
Встановлено, що контрольний зразок найменше уражений корозією дає на графіку різкий пік при $t=600$ °С, при цьому інтенсивність сигналу 0,45 (рис. 2).

Зразок отриманий з поверхні сильно зруйнований під дією бактеріальної та хімічної корозії тому руйнується при температурі 100 °С, інтенсивність сигналу при виділенні карбонату складає 0,1. На глибині 0,5 см зразок бетону менше ушкоджений ніж на поверхні, але t руйнування під час виділення CO_2 складає 500 °С, інтенсивність сигналу 0,1. Будівельний матеріал з глибини 1 см руйнується при температурі 500 °С, інтенсивність сигналу 0,15.

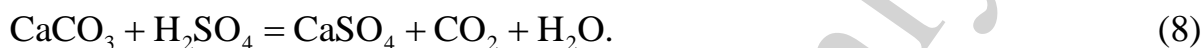
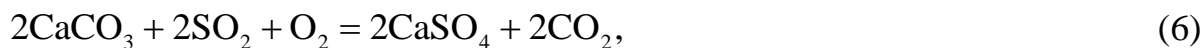
В поверхневих шарах бетону в процесі карбонізації вапна утворюється водонерозчинний карбонат кальцію, який поступово накопичується в порах і стає причиною утворення мікротріщин (4).



В умовах високої вологості карбонат кальцію переходить в розчинний гідрокарбонат, що може вимитися водою з поверхні бетонної конструкції (5):



В умовах високої кислотності можливе руйнування карбонатів та їх перехід в сульфати відповідно до реакцій (6)–(8):



Таким чином, чим більше у зразках бетону сульфатів (SO_2), тим менше карбонатів (CO_2) (рис. 2, 3)

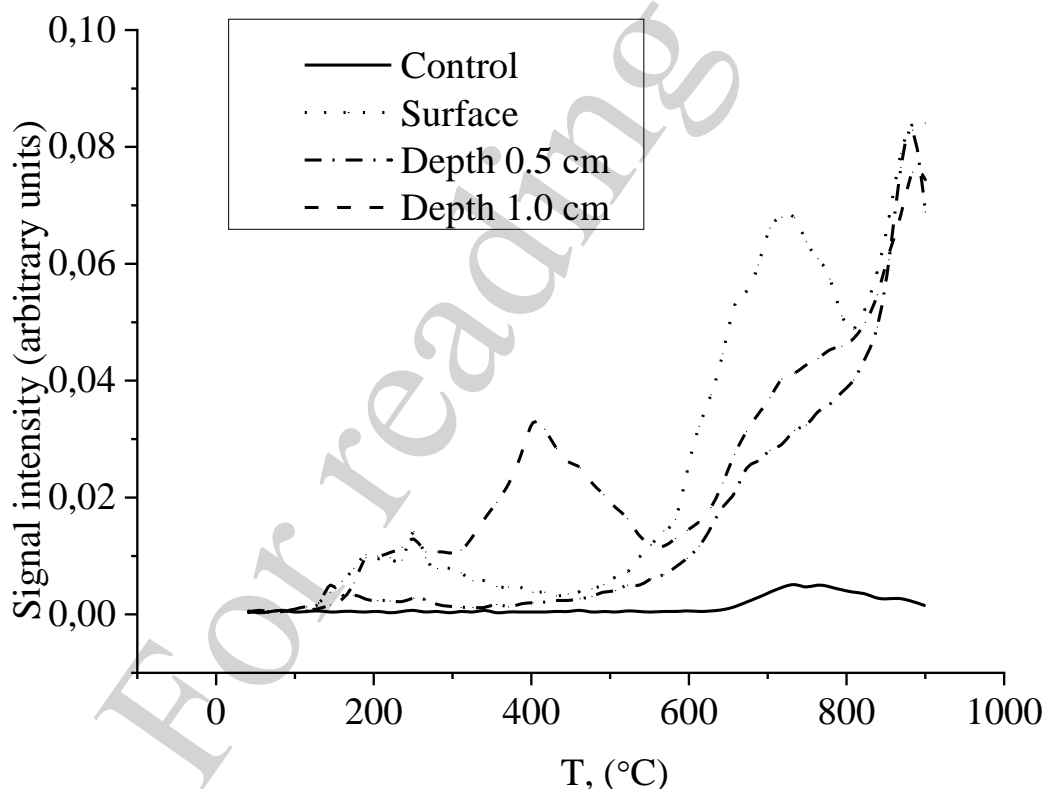


Рис. 3. Термограми виділення SO_2 ($m/z=64$) зі зразку отриманого в цеху з виробництва двоокису титану

В контрольному зразку сірки практично не виявлено. На поверхні зразка оксид сірки виділяється при температурі 200 °C перший раз з інтенсивністю сигналу 0,01. При нагріванні цього ж зразка до 700 °C інтенсивність сигналу збільшується до 0,035. Просуваючись вглиб бетон має більш міцну структуру і

рівень виділення діоксиду сірки збільшується. Із зразків з глибини 0,5 та 1 см видаляли SO_2 при $t=900\text{ }^\circ\text{C}$ з інтенсивністю до 0,05.

Утворення сульфатної кислоти мікроорганізмами руйнує цементуючу складову у бетоні і сприяє утворенню гіпсу (рис. 4) та етрінгіту, які мають експансивні властивості. Гіпс виступає в якості захисного покриття для бетону, при руйнуванні якого прискориться корозія поверхні бетону. Також в бетоні утворюється алюмінат гіпсу та кальцію – етрінгіт, який збільшує внутрішній тиск в будівельному матеріалі. В результаті цього утворюються тріщини, через які всередину бетону потрапляють мікроорганізми та волога (рис. 5).

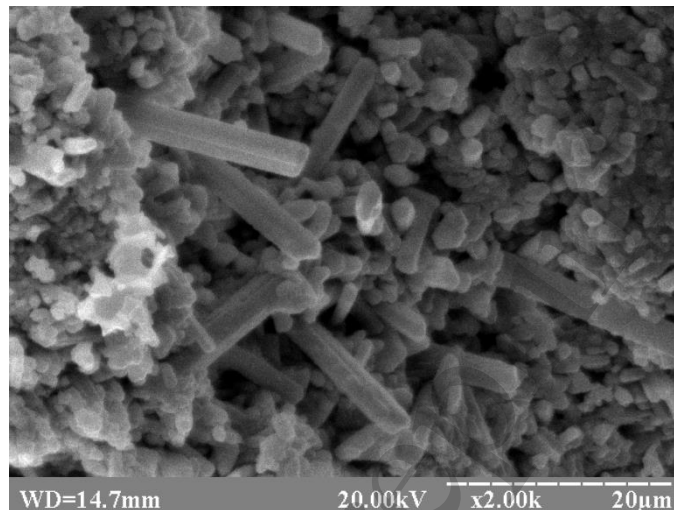


Рис. 4. РЕМ зображення кристалів гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) отримані з поверхні бетонних конструкцій в цеху з виробництва двоокису титану

На рис. 5 відображені результати випаровування вологи із зразків бетону при нагріванні. Виділення води при нагріванні зразків бетону відбувається за рахунок розкладання кристалогідратів, гідрокарбонатів, вапна, гідросульфоалюмінатів та органічних складових.

В контрольному зразку та зразку з поверхні була мінімальна кількість вологи, яка швидко випаровувалась при $t=100\text{ }^\circ\text{C}$, при цьому інтенсивність сигналу була 0,5–0,6. У зразках з глибини 0,5–1 см вода більш тривалий час. Це вказує на цілісність каркасу та хімічну структуру бетону, який здатний втримувати вологу. Інтенсивність сигналу була 2,0.

Втрата кисню (рис. 6), як і втрата води (рис. 5) зразками, відбувалась в аналогічній закономірності.

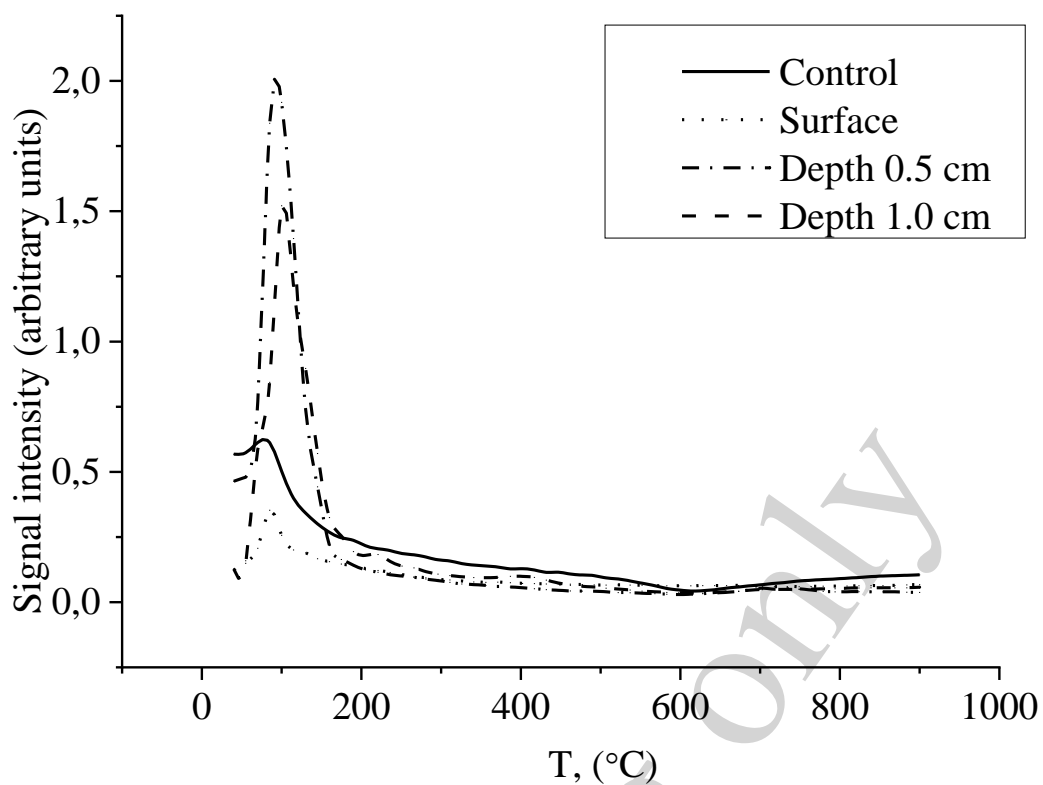


Рис. 5. Термограми виділення H₂O ($m/z=18$) зі зразку отриманого в цеху з виробництва двоокису титану

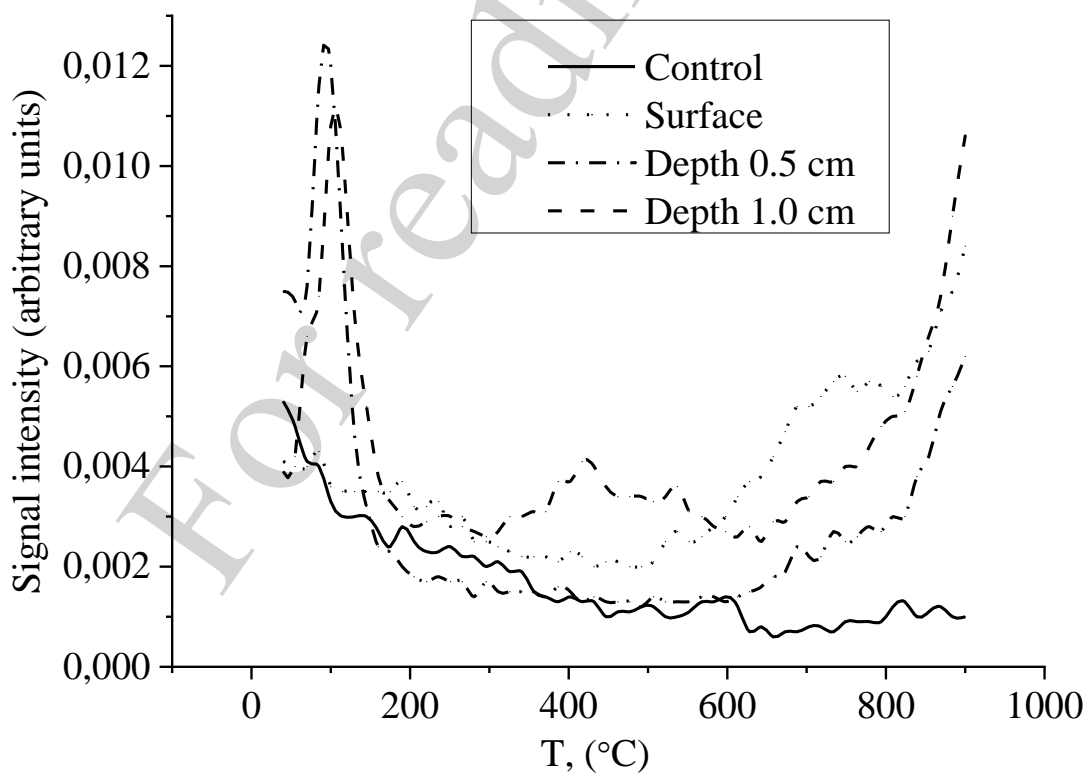


Рис. 6. Термограми виділення O₂ ($m/z=32$) зі зразку отриманого в цеху з виробництва двоокису титану

Найбільшу інтенсивність сигналу до 0,012 спостерігали у зразку з глибини 0,5 см, менше 0,010 – у зразку з глибини 1 см. У контрольному зразку та з поверхні виділення O_2 відбувалось практично на початку нагрівання, інтенсивність сигналу 0,004–0,005.

Встановлено, що у цеху з виробництва діоксиду титану створені умови, що сприяють росту тіонових бактерій, які є причиною біохімічної корозії бетонних конструкцій.

6. Результати дослідження глибини пошкодження та механізму розвитку біохімічної корозії

Також дослідження проводились у приміщенні зберігання готової продукції, який був введений в експлуатацію у 1975 році. В даний час тривають реставраційні роботи. Фундамент і цоколь залізобетонні; каркас виконаний з металевої рами; покриття – профільований лист.

У приміщенні зберігання готової продукції з поверхні бетонних конструкцій був виділений гриб *Aspergillus fumigatus* (рис. 7)



Рис. 7. *Aspergillus fumigatus*, змиви взяті з поверхні бетону у приміщенні зберігання готової продукції

В процесі життєдіяльності мікроміцети виділяють різноманітні органічні кислоти. Саме ці кислоти викликають корозію в наслідок взаємодії з лужними складовими бетону – вапном та вапняком. В результаті кальцій переходить у форму кальцієвих солей органічних кислот, які відрізняються різною здатністю до розчинення. Характерні кристали цитрату кальцію на поверхні зразків бетону, вражених *Aspergillus fumigatus*, спостерігали на РЕМ (рис. 8).

Таким чином, органічні кислоти перешкоджають процесу карбонізації вапна, про що свідчать отримані результати мас-спектрометричного аналізу виділення CO_2 зразків бетону, враженого *Aspergillus fumigatus* в порівнянні до контролю (рис. 9).

Термограма відображує динаміку виділення CO_2 при нагріванні зразків бетону. При нагріванні контрольного зразка утворюється чіткий і інтенсивний

пiк, який вiдповiдає CO_2 при $t=580\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$. Це свiдчить про наявнiсть у ньому вапняка (карбонату кальцiю). Який розкладається з утворенням CO_2 та CaO . В iнших пробах дослiдних зразкiв бетону з рiзної глибини вапняк знайдений у незначнiй кiлькостi. Це вiдбувається за рахунок того, що кислотнi метаболiти *Aspergillus fumigatus* перешкоджають формуванню вапняка.

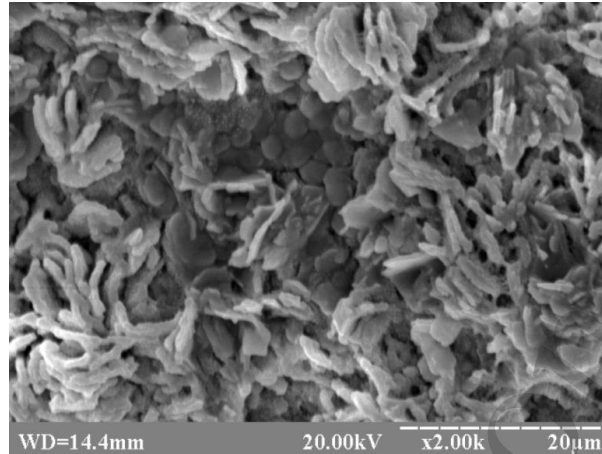


Рис. 8. РЕМ зображення кристалiв цитрату кальцiю на поверхнi зразкiв бетону та рiст *Aspergillus fumigatus* отриманих з поверхнi бетону у примiщеннi зберiгання готової продукцiї

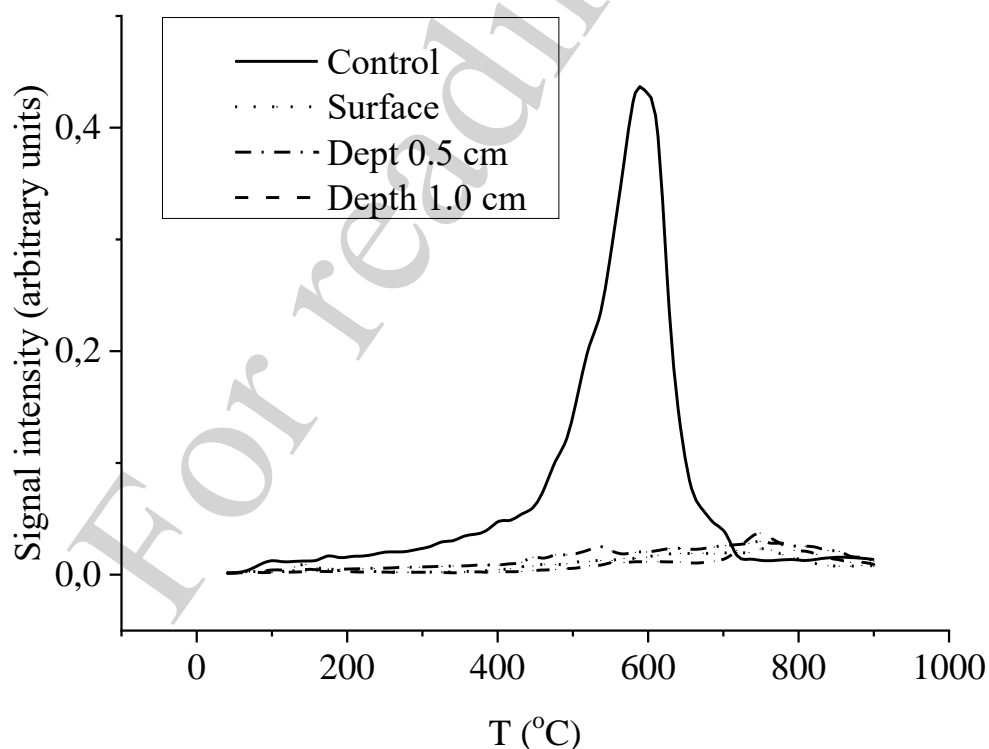


Рис. 9. Термограми видiлення CO_2 ($m/z=44$) зi зразку отриманого у примiщеннi зберiгання готової продукцiї

У термограмi рис. 10 показана швидкостi випаровування з зразкiв бетону води при нагрiваннi.

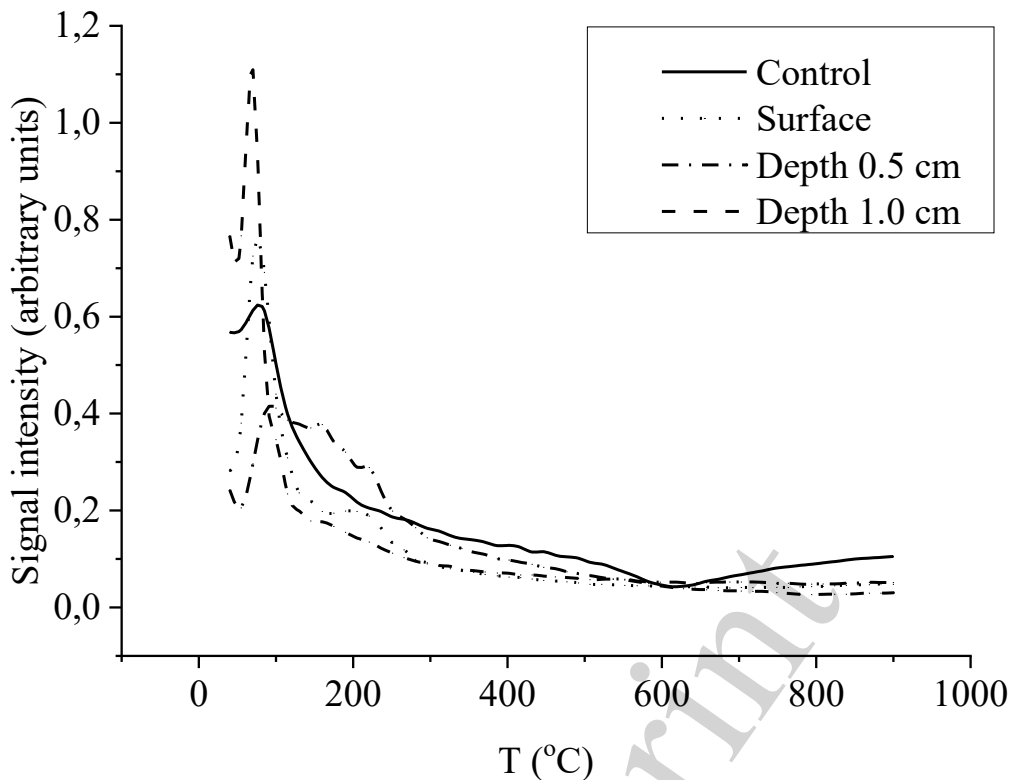


Рис. 10. Термограми виділення H_2O ($m/z=18$) зі зразку отриманого у приміщенні зберігання готової продукції

На рис. 10 відображені результати втрати вологи зразками бетону з різної глибини. З поверхні контрольного зразка вода випаровується поступово, пропорційно до швидкості руйнування бетону. У дослідних зразках бетону, отриманих з різних шарів, порушена структура і тому при нагріванні до $t=100^\circ\text{C}$ випарування води іде дуже швидко з утворенням піків. Інтенсивність сигналу дорівнює 0,8–1.

На рис. 11 показана інтенсивність втрати кисню зразками бетону, отриманих у цеху з виробництва мінеральних добрив з різної глибини поверхні.

В контрольних зразках випарування кисню відбувається повільніше, ніж з дослідних з інтенсивністю сигналу 0,001–0,005. Динамічно зменшувалась інтенсивність виділення O_2 із зразків бетону рухаючись від поверхні до більш глибоких шарів. Зразки бетону з рихлою структурою швидше піддавались руйнації під при нагріванні. Отримуємо додаткове підтвердження, що корозія бетону почалась з поверхні і поступово рухалась в глиб будівельних конструкцій.

Виділення діоксиду сірки з зразків бетону показані на рис. 12. В контрольних зразках бетону діоксиду сірки SO_2 практично не виявлено.

Два найбільш інтенсивні піки виділення діоксиду сірки 0,022 при температурі 500°C та 900°C спостерігали у зразках отриманих з глибини 0,5 см. У зразках з поверхні та із глибини 1,0 см діоксид сірки при температурі 500°C виділявся менш інтенсивно 0,010. Однак руйнування в діапазоні температур від 800°C до 900°C давало інтенсивність виділення діоксиду сірки до 0,022.

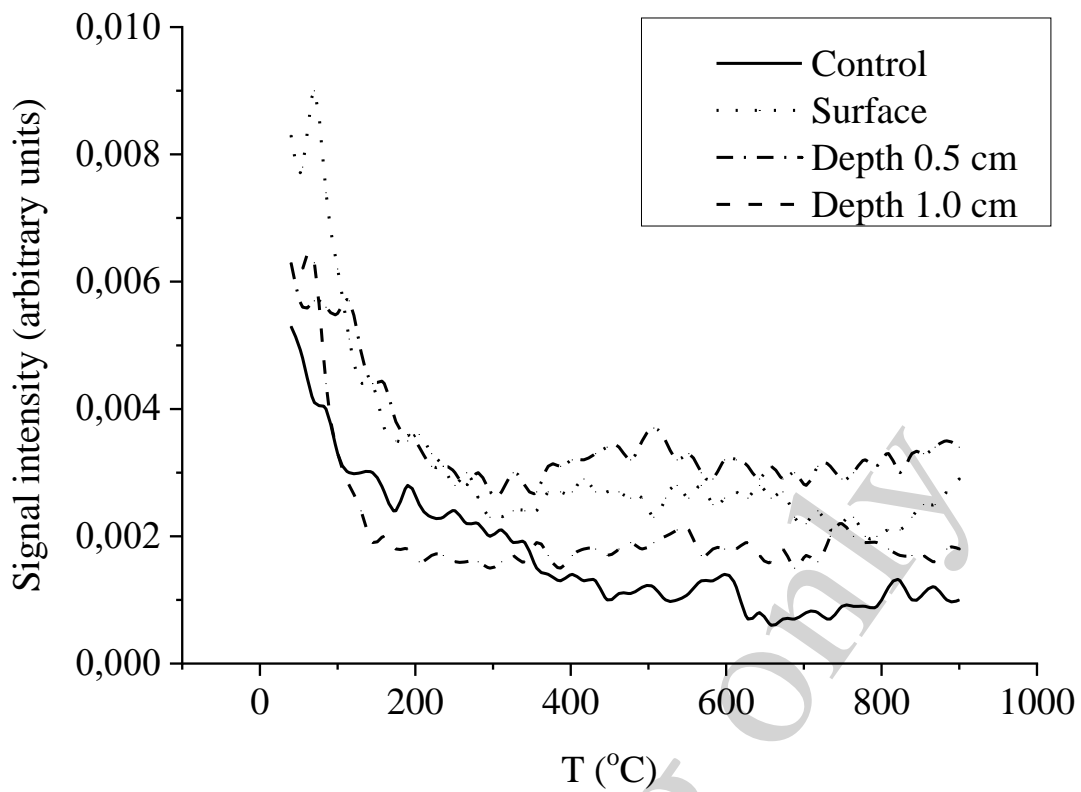


Рис. 11. Термограми виділення O_2 ($m/z=32$) зі зразку отриманого у приміщенні зберігання готової продукції

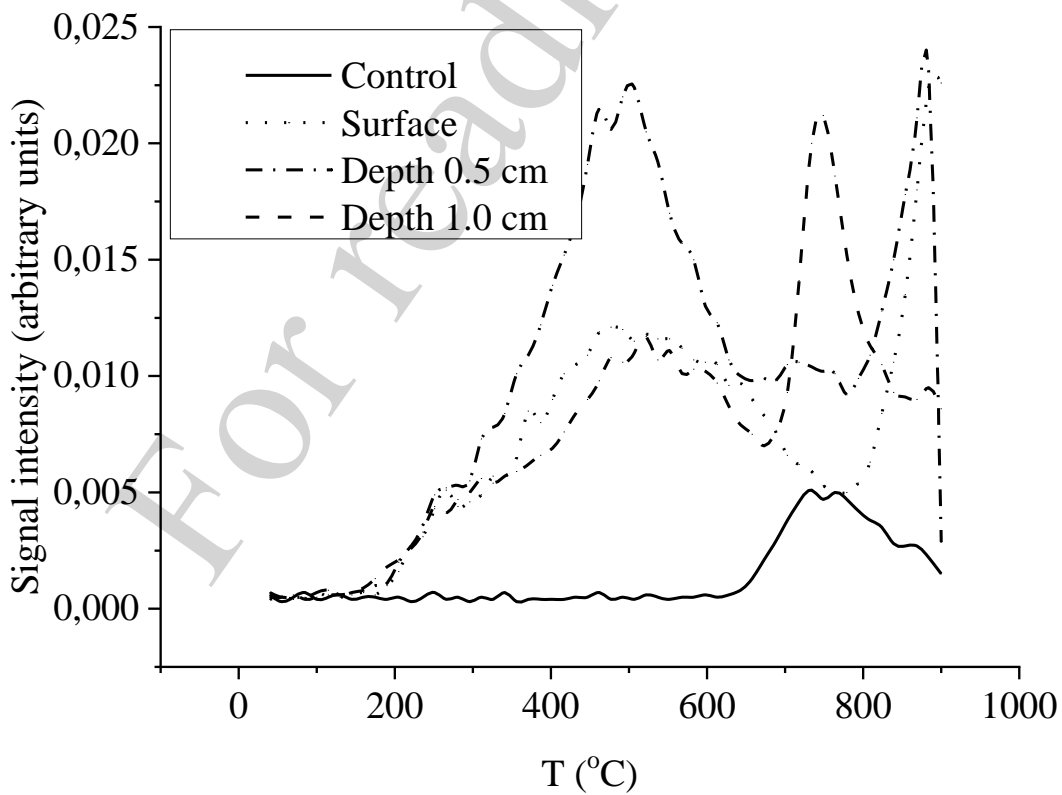


Рис. 12. Термограми виділення SO_2 ($m/z=64$) зі зразку отриманого у приміщенні зберігання готової продукції

Експериментально доведено, що у цеху з виробництва діоксиду титану та зберігання мінеральних добрив відбуваються взаємопов'язані процеси хімічної та біологічної корозії бетонних конструкцій, яка несе небезпеку подальшої експлуатації будівлі.

7. Обговорення результатів дослідження біохімічної корозії бетону

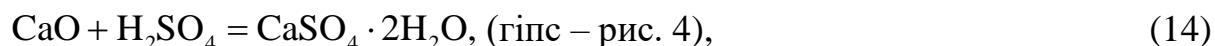
Експериментально встановлений ріст тіонових бактерій *A. thiooxidans* [20] на поверхні бетонних будівельних конструкцій. Мікроорганізм використовує сірку, яка виділяється в навколишнє середовище при сульфатному способі виробництва двоокису титану. *A. thiooxidans* стійка до високої кислотності (рН 0,6 до 4,5). Також в процесі своєї життєдіяльності бактерія накопичує до 7 % сульфатної кислоти [21].

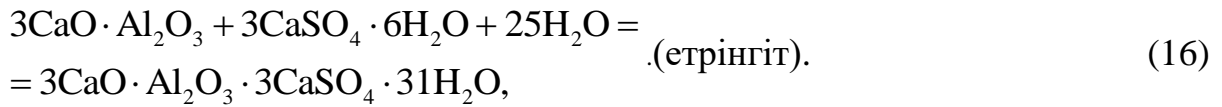
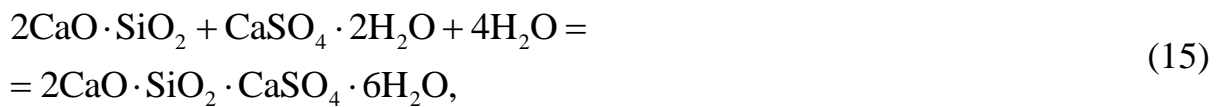
Бетонні конструкції цеху з виробництва діоксиду титану з ільменітового концентрату сульфатним способом – формули (1)–(3) – зазнають впливу агресивного хімічного середовища, яке створює умови для кислотної та сульфатної хімічної корозії. Як результат відбувається або вимивання легкорозчинних сполук водою, або утворення крихких осадів [22].

Механізм сульфатної корозії, що виникає в бетоні, починається з перетворення окислених сполук сірки (SO_2 і SO_3) у сульфітну (H_2SO_3) та сульфатну (H_2SO_4) кислоти, шляхом таких реакцій (9)–(11):



Кислоти, що утворилися в процесі реакцій просуваються через мікротріщини в бетоні та реагують із компонентами цементу. Очікувані реакції з SO_2 , SO_3 , водою, сульфітною та сульфатною кислотами. Також відбуваються реакції із гідроксидом кальцію ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), оксидом кальцію (CaO), двокальцієвим силікатом ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) та трикальцієвим алюмінатом ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). В результаті взаємодії трикальцієвого алюмінату з сульфатом кальцію утворюються кристали етрінгіту, які за об'ємом в 5–30 разів перевищують початкові розміри просторового об'єму бетону [23]. Збільшення об'ємів гідросульфоалюмінатів кальцію призводить до утворення великих та мікротріщин, які є причиною подальшої руйнації та десегрегації бетону, згідно наступних реакцій (12)–(16):





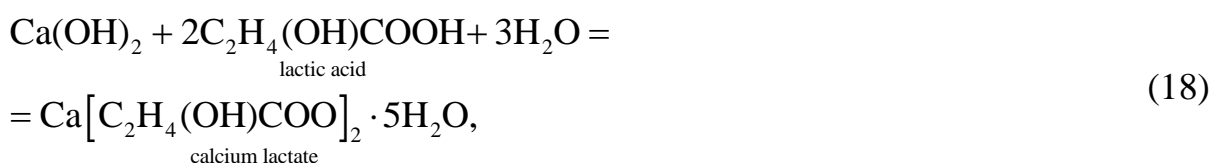
Експериментальним шляхом було встановлено причини біохімічної корозії бетону. За допомогою лабораторних мікробіологічних досліджень була виділена бактерія *A. thiooxidans*. Також присутність росту бактерії на поверхні бетонних конструкцій доведена завдяки застосуванню РЕМ (растрової електронної мікроскопії) (рис. 1).

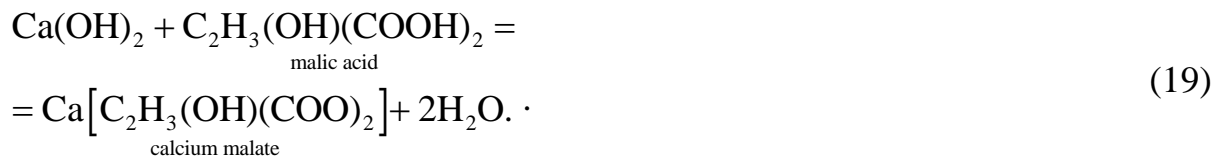
В експерименті був застосований метод дослідження властивостей будівельних матеріалів з допомогою TPD MS. За результатами досліджень термопрограмованої мас-спектрометрії проведено порівняльний аналіз відносної кількості іонів хімічних сполук (O_2 ; H_2O ; CO_2 ; SO_2) у дослідних зразках бетону (рис. 2, 3, 5, 6). Встановлений та пояснений механізм утворення хімічних сполук в бетоні в порівнянні із контрольними зразками.

Недоліком методу TPD MS є той, що він показує якісний склад дослідного матеріалу, а не кількісний. Тому в експерименті завжди застосовується метод порівняльний аналіз до контрольного зразка.

Проведені дослідження глибини пошкодження та механізму розвитку біохімічної корозії бетонних конструкцій у приміщені з виробництва мінеральних добрив. З поверхні бетонних споруд був виділений мікроскопічний гриб – *Aspergillus fumigatus*, який є причиною біологічної корозії. *Aspergillus fumigatus* відноситься до виду цвілевих грибів роду Аспергіл. Мікроміцет є сапрофітом, патогенний для людини і може викликати захворювання аспергільоз (рис. 7). Крім того *A. fumigatus*, який виріс на будівельних матеріалах, здатен утворювати мікотоксин – гліутоксин [24].

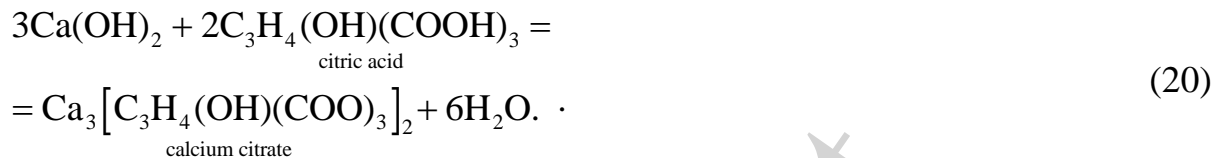
Також мікроскопічні гриби в процесі свого метаболізму здатні утворювати органічні кислоти, які вступають в реакцію зі складовими бетону (вапняком). Найбільшу корозійну активність мають молочна, оцтова, і малонова кислоти. В результаті утворюються розчинні кальцієві солі, які легко вимиваються з поверхні бетону (17)–(19):





Виділення цитратної кислоти особливо характерне для *Aspergillus fumigatus* [25, 26].

При взаємодії вапняних компонентів бетону з цитратною кислотою утворюються цитрати кальцію, малорозчинні тверді кристали (20):



У цеху з виробництва мінеральних добрив поверхня бетонних конструкцій була вражена *Aspergillus fumigatus*. На електронних фотографіях (РЕМ) зразків спостерігали характерні кристали цитрату кальцію (рис. 8).

В експерименті зразки бетону отримували у цеху з виробництва двоокису титану та виробництва мінеральних добрив на різній глибині від поверхні.

Методом TPD-MS у приміщенні зберігання готової продукції встановлено, що при нагріванні контрольного зразка утворюється чіткий пік, який відповідає CO_2 при $t=580\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$. Це свідчить про наявність у ньому вапняка (карбонату кальцію). В дослідних зразках бетону з різної глибини вапняк практично відсутній за рахунок того, що кислотні метаболіти *Aspergillus fumigatus* перешкоджають формуванню вапняка (рис. 9). Також спостерігається висока інтенсивність випаровування H_2O та O_2 , на відміну від контрольних пропорційно їх руйнуванню (рис. 10, 11).

Одним з завдань була необхідність встановити глибину поширення біохімічної корозії будівельних конструкцій. Вирішенням даної проблеми було застосування лабораторних мікробіологічних досліджень та РЕМ. Однак при проведенні експерименту зразки брали на різній глибині з різних ділянок бетонних конструкцій, де ураженість біохімічною корозією могла досягати різного поширення. Тому дослід не можна вважати абсолютно точним, але він дає уяву про наявність деструктивних процесів в бетоні і ймовірну небезпеку подальшої експлуатації приміщень.

Представлені дані отримані на хімічних підприємствах, що характеризують руйнівні властивості взаємопов'язаної хімічної та біологічної корозії бетону, продукти які утворюються в результаті цих процесів, глибина ушкодження будівельного матеріалу. Таким чином, є можливість вдосконалення методів дослідження корозійних процесів у бетонних будівельних спорудах під дією специфічних агресивних середовищ.

Напрямом подальшого розвитку є розробка комплексних захисних покриттів для припинення біохімічної корозії бетону в умовах хімічного підприємства.

8. Висновки

1. Доведена можливість встановлення кількісного та якісного стану карбонатних складових бетону та сполук сірки у місцях локалізації тіонових бактерій методом TPD-MS. Встановлено, що в зразках бетону в цеху з виробництва діоксиду титану кількість виділення двоокису вуглецю в два рази менше, ніж у контрольних зразках при $t=600$ °C, а рівень двоокису сірки навпаки відповідно зростає. Це пов'язано із здатністю тіонових бактерій накопичувати сульфатну кислоту, яка руйнує цементуючу складову у бетоні. Інтенсивність виділення H_2O та O_2 при нагріванні до 100 °C відбувається з інтенсивністю 2,0 у дослідних зразках, порівняно до контрольного зразка 0,5. Отримані результати підтверджують вплив продуктів життєдіяльності мікроорганізмів *Acidithiobacillus thiooxidans* на корозійні процеси у бетоні.

2. Методом TPD-MS у приміщенні зберігання готової продукції встановлено, що у дослідних зразках бетону при нагріванні виділяється не значна кількість CO_2 . Однак висока інтенсивність випаровування H_2O та O_2 у дослідних зразках, на відміну від контрольних, вказує на руйнування структури бетону і накопичення значної кількості вологи у порах. Мікроскопічними та РЕМ дослідженнями виявлено локалізацію в бетоні мікрогрибів *Aspergillus fumigatus*. Отримані результати свідчать про встановлені закономірності між впливом хімічної та біологічної корозії бетону на різних структурних площинах будівельних конструкцій.

Література

1. Qiu, L., Dong, S., Ashour, A., Han, B. (2020). Antimicrobial concrete for smart and durable infrastructures: A review. *Construction and Building Materials*, 260, 120456. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120456>
2. Noeiaghaei, T., Mukherjee, A., Dharmi, N., Chae, S.-R. (2017). Biogenic deterioration of concrete and its mitigation technologies. *Construction and Building Materials*, 149, 575–586. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.144>
3. Shkromada, O., Skliar, O., Pikhtirova, A., Inessa, G. (2019). Pathogens transmission and cytological composition of cow's milk. *Acta Veterinaria Eurasia* 45, 73–79. doi: <https://doi.org/10.26650/actavet.2019.19004>
4. Shkromada, O., Paliy, A., Nechyporenko, O., Naumenko, O., Nechyporenko, V., Burlaka, O. et. al. (2019). Improvement of functional performance of concrete in livestock buildings through the use of complex admixtures. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (6 (101)), 14–23. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.179177>
5. Shkromada, O., Paliy, A., Yurchenko, O., Khobot, N., Pikhtirova, A., Vysochin, I. et. al. (2020). Influence of fine additives and surfactants on the strength and permeability degree of concrete. *EUREKA: Physics and Engineering*, 2, 19–29. doi: <https://doi.org/10.21303/2461-4262.2020.001178>
6. Marquez-Peñaranda, J. F., Sanchez-Silva, M., Husserl, J., Bastidas-Arteaga, E. (2015). Effects of biodeterioration on the mechanical properties of concrete. *Materials and Structures*, 49 (10), 4085–4099. doi: <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0774-4>

7. 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>
8. Sun, C., Chen, J., Zhu, J., Zhang, M., Ye, J. (2013). A new diffusion model of sulfate ions in concrete. *Construction and Building Materials*, 39, 39–45. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.05.022>
9. Bonakdar, A., Mobasher, B., Chawla, N. (2012). Diffusivity and micro-hardness of blended cement materials exposed to external sulfate attack. *Cement and Concrete Composites*, 34 (1), 76–85. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.08.016>
10. Bastidas-Arteaga, E. (2018). Reliability of Reinforced Concrete Structures Subjected to Corrosion-Fatigue and Climate Change. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 12 (1). doi: <https://doi.org/10.1186/s40069-018-0235-x>
11. Bordunova, O. G., Loboda, V. B., Samokhina, Y. A., Chernenko, O. M., Dolbanosova, R. V., Chivanov, V. D. (2020). Study of the Correlations Between the Dynamics of Thermal Destruction and the Morphological Parameters of Biogenic Calcites by the Method of Thermoprogrammed Desorption Mass Spectrometry (TPD-MS). *Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019)*, 37–50. doi: https://doi.org/10.1007/978-981-15-1742-6_5
12. 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. URL: https://jnep.sumdu.edu.ua/en/full_article/1557
13. Hilal, A. A. (2016). *Microstructure of Concrete. High Performance Concrete Technology and Applications*. doi: <https://doi.org/10.5772/64574>
14. 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>
15. Pokrovskiy, V. A. (2000). Temperature-programmed Desorption Mass Spectrometry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 62, 407–415. doi: <https://doi.org/10.1023/A:1010177813557>
16. Waksman, S. A., Joffe, J. S. (1922). Microorganisms Concerned in the Oxidation of Sulfur in the Soil: II. *Thiobacillus Thiooxidans*, a New Sulfur-oxidizing Organism Isolated from the Soil. *Journal of Bacteriology*, 7 (2), 239–256. doi: <https://doi.org/10.1128/jb.7.2.239-256.1922>
17. Nieminen, S. M., Kärki, R., Auriola, S., Toivola, M., Laatsch, H., Laatikainen, R. et. al. (2002). Isolation and Identification of *Aspergillus fumigatus* Mycotoxins on Growth Medium and Some Building Materials. *Applied and Environmental Microbiology*, 68 (10), 4871–4875. doi: <https://doi.org/10.1128/aem.68.10.4871-4875.2002>

18. Wasik, A. (2007). *Electron Microscopy: Methods and Protocols*, by J. Kuo, ed. Humana Press 2007. 608 pp. ISSN 1064-3745. *Acta Biochimica Polonica*, 54 (4), 887–888. URL: <https://ojs.ptbioch.edu.pl/index.php/abp/article/view/5078/4128>
19. Скомороха, В. Н., Заречный, В. Г., Воробьева, И. П., Вакал, С. В.; Скомороха, В. Н. (Ред.) (2002). Производство двуоксида титана пигментной сульфатным способом. Суми: АТЗТ «Арсенал-Пресс», 204. URL: <https://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/2527?locale=uk>
20. Yang, L., Zhao, D., Yang, J., Wang, W., Chen, P., Zhang, S., Yan, L. (2019). *Acidithiobacillus thiooxidans* and its potential application. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 103 (19), 7819–7833. doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-019-10098-5>
21. 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. doi: <https://doi.org/10.2478/cons-2013-0008>
22. 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>
23. 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>
24. Van de Veerdonk, F. L., Gresnigt, M. S., Romani, L., Netea, M. G., Latgé, J.-P. (2017). *Aspergillus fumigatus* morphology and dynamic host interactions. *Nature Reviews Microbiology*, 15 (11), 661–674. doi: <https://doi.org/10.1038/nrmicro.2017.90>
25. Cwalina, B. (2008). Biodeterioration of concrete. *Architecture Civil Engineering Environment*, 1 (4), 133–140. URL: <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-BSL2-0022-0118>
26. Yakovleva, G., Sagadeev, E., Stroganov, V., Kozlova, O., Okunev, R., Ilinskaya, O. (2018). Metabolic Activity of Micromycetes Affecting Urban Concrete Constructions. *The Scientific World Journal*, 2018, 1–9. doi: <https://doi.org/10.1155/2018/8360287>