

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **201900444** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2020.10.30**

(51) Int. Cl. **C04B 24/00** (2006.01)  
**C04B 103/60** (2006.01)  
**C12N 1/10** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2019.09.20**

---

(54) **ЦЕМЕНТНЫЙ РАСТВОР**

---

(96) **2019000103 (RU) 2019.09.20**

(72) Изобретатель:

(71) Заявитель:  
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ  
"НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
МОРДОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.П.  
ОГАРЁВА" (RU)**

**Ерофеев Владимир Трофимович  
(RU), Аль-Дулайми Салман Давуд  
Салман, Аль-Дефафе Тахер Джасим,  
Аль Кадхими Зинах Али Хассун (IQ),  
Сальникова Анжелика Игоревна,  
Родин Александр Иванович (RU)**

---

(57) Изобретение относится к промышленности строительных материалов, в частности к самовосстанавливающимся бактериальным бетонам на основе цементных растворов. Цементный раствор состоит из двухкомпонентной системы, одним из компонентов которой является цементная система, состоящая из цемента, заполнителя и воды, а другим компонентом является модификатор, состоящий из микробиологической добавки, минеральной питательной среды и материала-носителя. В качестве микробиологической добавки могут быть использованы бактерии вида *Sporosarcina pasteurii*. В качестве минеральной питательной среды может быть использовано 0,02 кг/м<sup>3</sup> лактата кальция, 0,002 кг/м<sup>3</sup> мочевины и 0,002 кг/м<sup>3</sup> дрожжевого экстракта. Может быть использована микробиологическая добавка, иммобилизованная в материале-носителе, например цеолите, в соотношении 30 мл бактериальной суспензии и 4 г материала-носителя. Цементный раствор включает цемент, заполнитель в виде песка, воду, указанную микробиологическую добавку, указанную минеральную питательную среду и указанный материал-носитель, причем соотношение вода/цемент составляет 0,5, а соотношение цемент/песок составляет 0,333. Изобретение позволяет получить цементный раствор, способный самостоятельно устранять трещины и восстанавливать механические свойства конструкций в результате самовосстановления бетона.

---

**A1**

**201900444**

**201900444**

**A1**

## ЦЕМЕНТНЫЙ РАСТВОР

### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Изобретение относится к промышленности строительных материалов, в частности к самовосстанавливающимся бактериальным бетонам на основе цементных растворов и может быть использовано в бетонных и железобетонных конструкциях при строительстве зданий и сооружений различного назначения.

### ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

В настоящее время бетон является основным строительным материалом, используемым при строительстве зданий и сооружений различного назначения. И, по мнению многих специалистов, он останется таковым на многие годы [1, 2].

Мировой объем производства бетонов в настоящее время составляет около восьми миллиардов кубометров в год. В этой связи одной из важнейших задач современной строительной отрасли являются разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий, предусматривающих получение долговечных бетонов и строительных изделий на их основе [3, 4].

Проблема получения высококачественных бетонов и других цементных композитов успешно решается путем оптимизации их состава, активацией компонентов бетонных смесей, модифицированием структуры материалов комплексными добавками различного функционального назначения [5–7].

Однако очень часто, во время эксплуатации бетонные изделия, железобетонные конструкции подвергаются растрескиванию, что приводит к ухудшению их качества и сокращению ожидаемого срока эксплуатации [8, 9]. Трещины могут возникать как от силовых нагрузок, так и от

неблагоприятных условий окружающей среды, ошибок конструирования и т.д. [10–12]. Как правило, обслуживание и ремонт железобетонных конструкций с помощью полимерных, металлических и других материалов влекут за собой значительные расходы [13–15].

Для продления службы конструкций крайне важно свести к минимуму распространение в бетоне трещин. В этой связи существует насущный экономический стимул для разработки бетона самостоятельно восстанавливающего и устраняющего повреждения [16].

Известны несколько публикаций, посвященных математическому моделированию процессов самовосстановления. Авторы [11] рассмотрели две математические модели бактериального самовосстановления трещины. Первая модель связана с аналитической формулировкой задачи вычисления вероятности попадания в трещину инкапсулированной частицы. В этом контексте предполагалось предсказать вероятность запуска процесса самовосстановления. Во второй модели процесса самовосстановления рассматривалась проблема движущейся границы. Для решения уравнений диффузии использовали метод конечных элементов Галеркина (Galerkin). Выведенные в данной статье функции позволяют оценить комбинацию параметров, а именно, длину трещин, размер капсулы и среднее расстояние между капсулами, чтобы проанализировать эффективность применения материала для самовосстановления. Исследование проводится в рамках изучения способности бактерий выступить в качестве катализатора процесса самовосстановления в бетоне.

При помощи метода конечных элементов в работе [17] смоделировали самовосстанавливающийся композиционный материал с металлической матрицей, усиленной проволокой из сплава с памятью формы (SMA). В программном пакете ABAQUS одномерная модель описания поведения SMA реализуется в виде определяемого пользователем элемента конструкции. В этом методе разрешалось трещине типа I распространяться через хрупкий образец при нагрузке. В процессе нагружения проволока испытывала

мартенситное фазовое превращение, и происходило заполнение трещины. Для залечивания трещины просто требовался нагрев, который способствовал обратному фазовому превращению материала проволок и контакту поверхностей трещины. При использовании для армирования предварительно напряженной SMA-проволоки во время нагрева в ней происходило обратное фазовое превращение, способствующее закрытию трещины. Полученные результаты дали некоторое представление о строении самовосстанавливающихся композитов, в состав которых входят сплавы с памятью формы.

В работе [18] методом конечных элементов с помощью программного обеспечения ANSYS выполнен расчет расширения трещин в композитных материалах с включенными микрокапсулами. В этом методе, в случае прохождения трещины через микрокапсулу напряжение концентрировалось на конце трещины, и микрокапсула разрывалась. Затем капсулированная жидкость вытекала и благодаря капиллярам и реакции каталитической полимеризации в композите заполняла трещину. В результате происходило залечивание трещины.

До настоящего времени в большинстве случаев бактериальный бетон применяли для обработки с целью ликвидации последствий трещинообразования. Это нельзя считать чисто «самовосстановлением», поскольку его применяли после растрескивания [19–23]. В этих исследованиях выявили эффективное закупоривание трещин и восстановление механической прочности бетона, обусловленное наличием в матрице достаточного количества органических веществ благодаря присутствию микробной биомассы. Проведено всего несколько исследований истинного самовосстановления бактериального бетона [24–28].

Результаты экспериментов с самовосстанавливающимся биобетоном свидетельствуют о том, что иммобилизованные бактерии являются промежуточным звеном при осаждении минералов. Более того, бактерии и

некоторые виды необходимых питательных веществ не оказывают отрицательного влияния на прочностные характеристики бетона [24, 29, 30].

Из этого сделан вывод о потенциальной возможности самостоятельно устранять трещины в бетоне под контролем бактерий в результате образования минерального осадка. Однако некоторые направления этой концепции нуждаются в дальнейшей разработке. Следует уточнить, насколько эффективно осаждение выработанных бактериями минералов уплотняет трещины больших размеров, то есть насколько значительно снижается проницаемость растрескавшегося бетона, чтобы предотвратить коррозию встроенной арматуры и, таким образом, увеличить срок эксплуатации строительного материала. Кроме того, необходимо выбрать виды бактерий, которые остаются жизнеспособными при внедрении в бетонную матрицу, по крайней мере, в течение предполагаемого срока службы конструкции. Несмотря на то, что до сих пор не достигнут качественный прорыв в области самовосстановления бетона, это очень перспективное направление исследований.

Из уровня техники известны изобретения, в которых раскрыты бетоны, включающие микроорганизмы.

Известен способ получения добавки для бетонной смеси путем культивирования на питательной среде микроорганизмов. В качестве микроорганизмов используют бактерии вида *Leuconostos mesenteroides*, культивирование осуществляют на синтетической питательной среде с добавкой кислоты в течение 24-48 ч при температуре 23-25 °С в качалочном режиме [31].

Известен способ приготовления пластифицирующих добавок для бетонной смеси, включающий разделение раствора лигносульфонатов с выделением концентрата и фильтрата и их нормализацию. Нормализованный концентрат обрабатывают раствором карбоната калия с получением первого лигносульфонатного пластификатора – модулятора. На нормализованном фильтрате культивируют смесь микроорганизмов, отделяют биомассу от

жидкой фазы, которую подвергают ультрафильтрации, причем твердая фаза составляет второй лигносульфонатный пластификатор – воздухоудерживатель. Первый лигносульфонатный пластификатор – модулятор смешивают с жидкой фазой, полученной после отделения биомассы, с получением третьего лигносульфонатного пластификатора – ускорителя твердения. Достигается повышение качества пластифицирующих добавок [32].

Известна биодобавка для бетонной смеси, содержащая микроорганизм вида *Leuconostoc mesenteroides*, культивируемый на синтетической питательной среде, и дополнительно микрокремнезем [33].

Известные решения позволяют получать бетонные смеси высокой подвижности и пористой структуры, однако введение бактерий не способствует формированию кальцита в бетоне и устранению трещин. Кроме того считается, что для повышения бактериальной активности и жизнеспособности невозможно добавить бактериальные клетки непосредственно в бетон [26].

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является способ получения бетона, включающий приготовление растворной смеси из вяжущего, кремнеземистого компонента, воды, перемешивания применяемых материалов и добавление газа или пенообразователя. Газирование осуществляют за счет метаболизма ассоциаций микроорганизмов биореагента, например бактерий из рода *Pseudomonas* (50-80 %), *Microbacterium* (11 %), *Bacterium* (9 %), *Bacillus* (8 %). Численность бактерий составляет  $15,9 \cdot 10^{10}$ – $14,9 \cdot 10^{12}$  клеток в 1 мл, внедренного в приготовленную бетонную смесь, а в качестве источника питательных веществ используют легкоусвояемые органические вещества (углеводы, белки, аминокислоты), витамины и микроэлементы [34].

К недостаткам известного решения следует отнести неспособность самостоятельно устранять трещины и восстанавливать механические свойства конструкции.

## СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Технический результат заключается в разработке цементного раствора способного самостоятельно устранять трещины и восстанавливать механические свойства конструкций в результате самовосстановления бетона за счет введения в его состав вырабатывающих неорганические соединения бактерий и питательных веществ, необходимых для роста микроорганизмов.

Сущность изобретения заключается в том, что цементный раствор состоит из двухкомпонентной системы, одним из компонентов которой является цементная система, состоящая из цемента, заполнителя и воды, а другим компонентом является модификатор, состоящий из микробиологической добавки, минеральной питательной среды и материала-носителя. В качестве микробиологической добавки могут быть использованы бактерии вида *Sporosarcina pasteurii*. В качестве минеральной питательной среды может быть использовано  $0,02 \text{ кг/м}^3$  лактата кальция,  $0,002 \text{ кг/м}^3$  мочевины и  $0,002 \text{ кг/м}^3$  дрожжевого экстракта. Может быть использована микробиологическая добавка, иммобилизованная в материале-носителе, например, цеолите, в соотношении 30 мл бактериальной суспензии и 4 г материала-носителя. Цементный раствор включает цемент, заполнитель в виде песка, воду, указанную микробиологическую добавку, указанную минеральную питательную среду и указанный материал-носитель, причем соотношение вода/цемент составляет 0,5, а соотношение цемент/песок составляет 0,333, при следующем содержании компонентов, мас. ч.:

Цемент	1
Песок	2,836
Микробиологическая добавка	0,290
Минеральная питательная среда	0,290
Материал-носитель	0,096
Вода	остальное

## ПЕРЕЧЕНЬ ФИГУР ЧЕРТЕЖЕЙ И ИНЫХ МАТЕРИАЛОВ

На фиг. 1 представлены результаты исследования методом оптической микроскопии (63-кратное увеличение): вегетативные клетки с внутриклеточными спорами культур *Sporosarcina pasteurii*, на фиг. 2 показано образование кристаллов на пластинах с бактериями *Sporosarcina pasteurii*, на фиг. 3 приведена уреолитическая активность иммобилизованных в цеолите бактерий *Sporosarcina pasteurii* в цементном молочке с нейтральным и высоким значением рН, на фиг. 4 – прочность на сжатие 28-дневных кубиков из цементного раствора с различной концентрацией бактерий *Sporosarcina pasteurii* + цеолит, на фиг. 5 – прочность на сжатие образцов из цементного раствора разного возраста с концентрацией бактерий *Sporosarcina pasteurii* + цеолит  $10^6$  кл./мл, на фиг. 6 – водопоглощение 7-дневного образца цементного раствора с отверстиями, содержащего цеолит, на фиг. 7 – водопоглощение образца цементного раствора с отверстиями, содержащего цеолит, после 120 дней восстановления, на фиг. 8 – водопоглощение образца цементного раствора с отверстиями, содержащего цеолит, после 180 дней восстановления, на фиг. 9 – водопоглощение образца цементного раствора с отверстиями, содержащего цеолит, после 240 дней восстановления, на фиг. 10 – первичная сорбционная способность образца с отверстиями цементного раствора, содержащего цеолит, на фиг. 11 – вторичная сорбционная способность образцов с отверстиями цементного раствора, содержащего цеолит.

СВЕДЕНИЯ, ПОДТВЕРЖДАЮЩИЕ ВОЗМОЖНОСТЬ  
ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Цементный раствор состоит из двухкомпонентной системы, одним из компонентов которой является цементная система, состоящая из цемента, заполнителя и воды, а другим компонентом является модификатор,

состоящий из микробиологической добавки, минеральной питательной среды и материала-носителя.

В качестве микробиологической добавки в цементном растворе могут быть использованы бактерии вида *Sporosarcina pasteurii*.

Для культивирования бактерии *Sporosarcina pasteurii* осуществляют ее выращивание на жидкой питательной среде из 30 г/л триптон-соевого бульона, включающего 15 г пептона из казеина, 5 г пептона из соевой муки и 5 г хлорида натрия, значение рН доводят до 7,3 после добавления 20 г/л мочевины, добавляют 10 м/л  $MnSO_4 \cdot H_2O$  для усиления спорообразования, стерилизуют в автоклаве в течение 20 мин при температуре 120 °С, после чего культуры инкубируют аэробно при температуре 30 °С в течение 24 ч при встряхивании со скоростью 250 об./мин, культуру высевают в чашки с питательным агаром и выдерживают при комнатной температуре.

В качестве минеральной питательной среды в цементном растворе может быть использовано 0,02 кг/м<sup>3</sup> лактата кальция, 0,002 кг/м<sup>3</sup> мочевины и 0,002 кг/м<sup>3</sup> дрожжевого экстракта.

В цементном растворе может быть использована микробиологическая добавка, иммобилизованная в материале-носителе, например, цеолите, в соотношении 30 мл бактериальной суспензии и 4 г материала-носителя.

Восстанавливающее средство на основе бактерии *Sporosarcina pasteurii* состоит из иммобилизованных в цеолите бактерий и минеральной питательной средой. Способ получения восстанавливающего средства на основе бактерии *Sporosarcina pasteurii* включает выращивание указанных бактерий, 30 мл бактериальной культуры помещают в отдельные 50-миллилитровые пробирки для отделения бактериальных клеток от остатков питательной среды, бактериальные клетки получают путем центрифугирования каждой пробирки, содержащей выращиваемые культуры (с ускорением 5000 g в течение 5 мин), полученные клетки повторно суспендируют в физиологическом растворе хлорида натрия, 9 г/л, затем полученную чистую бактериальную суспензию разбавляют физиологическим

раствором для получения образцов с различной плотностью клеток, получают после промывания бактериальные суспензии с различной концентрацией 10<sup>4</sup>, 10<sup>6</sup> и 10<sup>8</sup> клеток/мл, смешивают их со стерильным порошком цеолита в пробирке объемом 50 мл, в каждой пробирке смешивают 30 мл бактериального раствора и 12 г цеолита, затем пробирки помещают на 1 ч во встряхивающее устройство, работающее со скоростью 100 об./мин, а в качестве исходного вещества для образования карбоната кальция используют лактат кальция, добавляют мочевины как источник фермента уреазы и дрожжевой экстракт как источник углерода и азота, все ингредиенты по отдельности обрабатывают в автоклаве, а затем смешивают для предотвращения образования осадка, результирующее значение рН среды доводят до 9 для чтобы избежать возможного химического осаждения карбоната кальция.

Цементный раствор включает цемент, заполнитель в виде песка, воду, микробиологическую добавку в виде бактерии вида *Sporosarcina pasteurii*, минеральную питательную среду в виде 0,02 кг/м<sup>3</sup> лактата кальция, 0,002 кг/м<sup>3</sup> мочевины и 0,002 кг/м<sup>3</sup> дрожжевого экстракта, и материал-носитель в виде цеолита, причем соотношение вода/цемент составляет 0,5, а соотношение цемент/песок составляет 0,333, при следующем содержании компонентов, мас. ч.:

Цемент	1
Песок	2,836
Микробиологическая добавка	0,290
Минеральная питательная среда	0,290
Материал-носитель	0,096
Вода	остальное

Для изготовления составов цементного раствора предпочтительно использовать следующие компоненты.

#### 1. Микробиологическая добавка

Уреазоположительный бактериальный вид *Sporosarcina pasteurii* DSM 33, который широко используют в качестве стандартной спорообразующей вырабатывающей кальцит бактерии.

Используемый микроорганизм представляют собой спорообразующий бактериальный вид, обычно выделяемый из почвы. Бактерии *Sporosarcina pasteurii* DSM 33 были приобретены из Немецкой коллекции микроорганизмов и клеточных культур (DSMZ), г. Брауншвейг, Германия.

## 2. Минеральная питательная среда

Для обеспечения возможности инкорпорированным бактериям осаждают известняк, в процессе литья в бетон следует добавить подходящий минеральный субстрат.

– Лактат кальция, в качестве источника кальция для бактерий. Приобретен в компании «Sigma Aldrich Canada Ltd.» (г. Оквилл, провинция Онтарио, Канада).

– Мочевина, в качестве источника азота для бактерий с уреолитической активностью, так как уреазы гидролизует мочевину, выделяя ионы аммония и карбонат-ионы. Приобретена в компании «Bio basic Canada Inc.» (г. Маркхем, провинция Онтарио, Канада).

– Дрожжевой экстракт, в качестве вспомогательного средства для исследования и питательной среды для роста бактерий. Приобретен в компании «Bio basic Canada Inc.» (г. Маркхем, провинция Онтарио, Канада).

## 3. Защитный материал-носитель бактерий

Клиноптилолит (минерал из группы цеолитов) является перспективным материалом для иммобилизации микроорганизмов из-за его шероховатости, большой удельной поверхности и высокой пористости. Несмотря на то, что никто не использовал этот материал в качестве носителя бактерий в бетоне, благодаря широкому распространению в природе цеолит часто используют для иммобилизации бактерий в процессах очистки сточных вод. Цеолит (цеолитовый песок) поставляла компания «Zeo Inc», г. Мак-Кинни, Техас, США.

#### 4. Вяжущее

Портландцемент общего назначения GU/10, который изготовила и поставила компания «St. Marys cement Inc.» (Канада).

#### 5. Мелкий заполнитель

Песок для бетона в качестве мелкого заполнителя для обычных растворных смесей. Модуль крупности песка для бетонной смеси составлял 2,45.

#### 6. Вода

Используемая питьевая вода соответствовала требованиям ГОСТ 51232-98.

Способ приготовления цементного раствора заключается в следующем.

В работающий смеситель сначала подается цемент, затем водный раствор на основе мочевины, лактата кальция и дрожжевого экстракта, потом носители с иммобилизованными бактериями. После тщательного перемешивания в этот же смеситель подается кварцевый песок и оставшаяся часть воды до получения смеси требующей подвижности и вновь осуществляют подмешивание до получения однородной смеси. Приготовленную смесь укладывают в металлические формы и выдерживают в них в течение 24 ч, затем осуществляют раскобливание форм и образцы отверждают далее в нормальных температурно-влажностях условиях.

Проводят экспериментальные исследования составов цементного раствора, в том числе изучение микроструктуры методами сканирующей растровой электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), рентгеноструктурного анализа (XRD) и методом неразрушающего контроля, таким как ультразвуковой импульсный метод (UPV).

Исследование проводили в пять этапов: 1) изучение способов культивирования микроорганизмов, их способности к спорообразованию, характеристик прорастания и процент выживаемости различных бактерий при обработке в условиях высоких температур и значений pH; 2) оценка

уреолитической активности выбранных бактерий, иммобилизованных в цементном растворе с высоким значением pH; 3) проверка влияния добавок восстанавливающего вещества на прочность при сжатии кубиков из цементного раствора; 4) исследование протекания процесса самовосстановления в образцах с наличием трещин, что включает: подготовку и испытание растрескавшихся цилиндрических образцов из цементного раствора с целью выявления влияния самовосстановления с участием бактерий на проницаемость, а также подготовку и испытание образцов из цементного раствора, изготовленных в виде балки (в которых присутствуют реальные трещины) для определения и количественного описания эффективности залечивания трещин с привязкой к структурным характеристикам (с точки зрения зависимости величины прогиба от нагрузки, прочности на сжатие и пр.) во времени.

При сравнении заявленного решения с известным рассматривались следующие составы:

Состав № 1 (прототип), включающий в своем составе (в мас. ч.): цемент – 1,0, песок – 300, цеолит (материал-носитель) – 0,96, вода – 50.

Состав № 2 (заявленное решение), включающий в своем составе (в мас. ч.): цемент – 1,0, песок – 2,836, вода – 0,250, цеолит (материал-носитель) – 0,096, микробиологическая добавка – 0,290, минеральная питательная среда – 0,290.

Бактерии вида *Sporosarcina pasteurii* выращивали на жидкой и твердой питательных средах согласно инструкции DSMZ. Устойчивые к щелочам спорообразующие хорошо росли на рекомендованной питательной среде.

Анализ роста культур методом оптической спектроскопии (фиг. 1) показал, что споры производились в вегетативных клетках (эндоспорах).

Подсчет жизнеспособных микроорганизмов проводили путем посева клеток после обработки бактериальных спор при высокой температуре и высоком значении pH (10). Через 2 дня на пластинах наблюдали значительное количество устойчивых к таким условиям спор бактерий.

При добавлении в смесь соответствующих питательных веществ по истечении 5 дней видимого образования кристаллов не наблюдалось, однако через 14 дней исследование методом оптической микроскопии подтвердило формирование большого их количества (фиг. 2).

Далее изучалась уреолитическая активность иммобилизованных в цеолите и пемзе бактерий, добавленных в цементное молоко с высоким рН.

В среде с нейтральным рН наблюдали очень высокую уреолитическую активность (с разложением более 95 % мочевины) бактерий вида *Sporosarcina pasteurii*. Не замечено большого различия в уреолитической активности между неиммобилизованными и иммобилизованными бактериальными клетками. Однако в цементном молочке с высоким рН количество разлагаемой неиммобилизованными бактериальными клетками мочевины составляло лишь менее 5 %. Иммобилизованные в цеолите бактерии разлагали ее около 70 %.

На фиг. 3 и 4 показана уреолитическая активность иммобилизованных в цеолите бактерий в цементном молочке с нейтральным и высокощелочным рН.

Установлено, что выделенные бактерии обладают высокой уреолитической активностью при нейтральном значении рН. Однако этот показатель значительно снижался в цементном молочке с высоким водородным показателем рН, что свидетельствует о необходимости защиты бактерий в такой среде. Их фиксация в цеолите дала значительный защитный эффект в цементном молочке с высоким показателем рН, который был создан для имитации реальной среды внутри бетона.

Другой важной задачей было проверить зависимость прочности на сжатие образцов из цементного раствора от добавления бактерий вместе с питательными веществами. При этом также определяли оптимальную концентрацию бактерий для дальнейших исследований. На фиг. 4 представлена зависимость прочности на сжатие 28-дневных образцов с тремя различными концентрациями клеток для изучаемого вида бактерии.

Из приведенных данных следует, что для образцов с иммобилизованными в цеолите бактериями вида *Sporosarcina pasteurii* увеличение прочности на сжатие в течение 7 дней оказалось равным 8,1; 11,4 и 9,7 % при концентрации  $10^4$ ,  $10^6$  и  $10^8$  кл./мл соответственно. Установлено, что после выдержки в течение 14 дней увеличение этого параметра было выше, чем у 7-дневного образца, и составляло 11,2; 15,4 и 11,4 % при той же концентрации клеток. Наибольшее увеличение прочности на сжатие наблюдалось у 28-дневного образца – 12,1; 16,4 и 12,5 % при тех же концентрациях клеток.

На фиг. 4 также показано, что максимальное увеличение прочности на сжатие достигалось при концентрации  $10^6$  кл./мл, которую выбрали в качестве оптимальной для дальнейшего исследования.

На фиг. 5 приведено сравнение прочности на сжатие образцов цементного раствора с концентрацией бактерий  $10^6$  кл./мл в разном возрасте. Прочность на сжатие кубиков из цементного раствора, содержащих микробные клетки, значительно увеличивалась в сравнении с контрольными образцами.

Оценку степени самовосстановления предварительно подвергнутых растрескиванию образцов проводили путем тестирования сорбционной способности. Поскольку в обычном цементном растворе трудно сформировать трещины, в процессе литья в образцах делали небольшие отверстия для имитации трещинообразования.

Из фиг. 6-9 разного возраста заметно, что для всех выбранных смесей количество поглощенной воды на единицу площади поверхности ( $\text{мм}^3/\text{мм}^2$ ) росло пропорционально корню квадратному из времени. Более того, присутствие трещин увеличивало этот показатель. Поскольку они действуют как капилляры, через которые может проникать вода и накапливаться. Естественно, при этом увеличивается ее масса. Видно, что поглощение воды (мм) всеми образцами, обработанными бактериями с добавлением цеолита,

было значительно меньше по сравнению с образцами, не содержащими бактерии.

На фиг. 10 приведены графики изменения первичной сорбционной способности цементного раствора с цеолитом. У образцов, содержащих бактерии, тенденция к снижению сорбционной способности до 120 дней восстановления была более резкой, но постепенно выравнивалась по мере увеличения возраста образцов. Видно, что контрольный образец и образцы, содержащие питательные вещества + носитель, не показали значительного снижения сорбционной способности по сравнению с образцами, обработанными бактериями.

На фиг. 11 представлены графики изменения вторичной сорбционной способности обычного цементного раствора, содержащего цеолит. Отмечается тенденция, аналогичная трансформации первичной сорбционной способности.

Таким образом, заявленное изобретение может быть осуществлено с достижением технического результата, что подтверждается приведенными результатами исследований. Конкретные примеры реализации, приведенные в настоящем описании, не ограничивают объем правовой охраны согласно формуле заявленного изобретения.

По сравнению с известным решением заявленное изобретение позволяет получить цементный раствор способный самостоятельно устранять трещины и восстанавливать механические свойства конструкций в результате самовосстановления бетона за счет введения в его состав вырабатывающих неорганические соединения бактерий и питательных веществ, необходимых для роста микроорганизмов.

## Источники информации:

1. Chun Xiang Qian Cementation of sand grains based on carbonate precipitation induced by microorganism / Chun Xiang Qian, Qingfeng Pan, Ruixing Wang. – 2010. – Vol. 53(8) – P. 2198–2206.

2. Калашников В. И. Влияние вида супер- и гиперпластификаторов на реотехнологические свойства цементно-минеральных суспензий, порошковых бетонных смесей и прочностные свойства бетонов / В. И. Калашников, Е. В. Гуляева, Д. М. Валиев // Изв. вузов. Стр-во [Новосибирск]. – 2011. – № 12. – С. 40–45.

3. Hua Xia Self-healing of Engineered Cementitious Composites (ECC) in Concrete Repair System / Hua Xia // MAsc thesis, Delft University of Technology, Netherlands. – 2010. – P. 1–56.

4. Федорцов А. П. Физико-химическое сопротивление строительных композитов и способы его повышения : монография / А. П. Федорцов. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та. – 2015. – 464 с.

5. Коротких Д. Н. Закономерности разрушения структуры высокопрочных цементных бетонов на основе анализа полных равновесных диаграмм их деформирования. Ч. 1 / Д. Н. Коротких // Вестн. Волгогр. гос. архитектурно-строит. ун-та. Сер. Стр-во и архитектура. – 2010. – Вып. 26 – С. 56–67.

6. Макридин Н. И. Долговременная прочность модифицированной структуры цементного камня. Ч. 1 / Н. И. Макридин, И. Н. Максимова, Ю. В. Овсюкова // Строит. материалы. – 2010. – № 10. – С. 74–77.

7. Ghosh P. Use of microorganism to improve the strength of cement mortar / P. Ghosh, S. Mandal, B. D. Chattopadhyay, S. Pal // Cement and Concrete Research. – 2005. – Vol. 35, № 10. – P. 1980–1983.

8. Jonkers H. M. At two component bacteria based self-healing concrete / H. M. Jonkers // Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II. – 2009. – № 3. – P. 215–220.

9. Kitis M., Civelekoglu G., Yigit N.O., Diamadopoulos E. (2009) Modeling of COD removal in a biological wastewater treatment plant using adaptive neuro-fuzzy inference system and artificial neural network, *Water Science & Technology*, 60(6), 1475-1487.

10. Wang J. Y. Diatomaceous earth as a protective vehicle for bacteria applied for self-healing concrete / J. Y. Wang, N. De Belie, W. Verstraete // *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. – 2012. – Vol. 39, № 4. – P. 567–577.

11. Zemskov S. V. Two analytical models for the probability characteristics of a crack hitting encapsulated particles: application to self-healing materials / S. V. Zemskov, H. M. Jonkers, F. J. Vermolen // *Computational Materials Science*. – 2011. – Vol. 50, № 12. – P. 3323–3333.

12. Розенталь Н. К. Вопросы коррозионной стойкости бетона при воздействии биологических активных сред / В. К. Розенталь, Г. В. Чехний // *Бетон и железобетон – взгляд в будущее : науч. тр. III Всерос. (II Междунар.) конф. по бетону и железобетону : в 7 т. Т. 3. – М. : МГСУ, 2014. – С. 367–376.*

13. Bang S. S. Calcite precipitation induced by polyurethane immobilized *Sporosarcina pasteurii* / S.S. Bang, J. K. Galinat, V. Ramakrishnan // *Enzyme and Microbial Technology*. – 2001. – Vol. 28, № 4 – P. 404–409.

14. Соломатов В. И. Пути активации наполнителей композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов, Л. И. Дворкин, С. М. Чудновский // *Изв. вузов. Сер. Стр-во и архитектура*. – 1987. – № 1. – С. 60–63.

15. Степанова В. Ф. Современные проблемы обеспечения долговечности железобетонных конструкций / В. Ф. Степанова, В. Р. Фаликман // *Бетон и железобетон взгляд в будущее : пленар. докл. III Всерос. (II Междунар.) конф. по бетону и железобетону. – М., 2014. – С. 275–289.*

16. Achal V. Lactose mother liquor as an alternative nutrient source for microbial concrete production by *Sporosarcina pasteurii* / V. Achal, A. Mukherjee,

P. C. Basu, M. S. Reddy // *Journal of Industrial Microbiology/Biotechnology*. – 2009. – Vol. 36. – № 3. – P. 433–438.

17. Gao C. On the mechanism of constitutive Pdr1 activator-mediated PDR5 transcription in *Saccharomyces cerevisiae*: evidence for enhanced recruitment of coactivators and altered nucleosome structures. / Gao C. [et al.] // *J. Biol Chem.* – 2004. – Vol. 279 (41), № 426. – P. 77–86.

18. Li V.C., Sahmaran M. Durability properties of micro-cracked ECC containing high volumes flyash / M. Sahmaran, // *Cement and Concrete Research*. – 2009. – Vol. 39. – № 11. – P. 1033–1043.

19. Bang S. S. Calcite precipitation induced by polyurethane immobilized *Sporosarcina pasteurii* / S.S. Bang, J. K. Galinat, V. Ramakrishnan // *Enzyme and Microbial Technology*. – 2001. – Vol. 28, № 4 – P. 404–409.

20. Day M. Lantana: Current Management Status and Future Prospects / M. Day, C. J. Wiley, J. Playford, M. P. Zalucki // *ACIAR*, Canberra, ACT, Australia. – 2003.

21. De Muynck W. Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials / W. De Muynck, D. Debrouwer, N. DeBelie, W. Verstraete // *Cement and Concrete Research* – 2008. – Vol. 38, № 7 – P. 1005–1014.

22. Patil A. A., H.S. Chore, P.A. Dodeb. Effect of curing condition on strength of geopolymer concrete // *Advances in Concrete Construction* – 2014. – Vol. 2 № 1 – P. 29 – 37.

23. Van Tittelboom K. Self-healing concrete through incorporation of encapsulated bacteria- or polymer-based healing agents / Van Tittelboom K. – Ghent University : Ghent. – 2012. – P. 344.

24. Jonkers, HM & Schlangen, E. (2009a). Bacteria-based selfhealing concrete. *International journal of restoration of buildings and monuments*, 15(4), 255-265.

25. Wang J. Y. Diatomaceous earth as a protective vehicle for bacteria applied for self-healing concrete / J. Y. Wang, N. De Belie, W. Verstraete // *Jour-*

nal of Industrial Microbiology and Biotechnology. – 2012. – Vol. 39, № 4. – P. 567–577.

26. Jonkers H. M. Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete / H. M. Jonkers, A. Thijssen, G. Muyzer [et al.] // Ecological engineering. – 2010. – Vol. 3, № 62. – P. 230–235.

27. Navneet C. Influence of bacteria on the compressive strength, water absorption and rapid chloride permeability of flyash concrete / C. Navneet, S. Rafat, R. Anita // Construction and Building Materials – 2012. – Vol. 28. – № 1. – P. 351–356.

28. Jing Xu. Multiscale, Mechanical quantification of self-healing concrete incorporating nonureolytic bacteria-based healing agent / Jing Xu, Wu Yao. // Cement & Concrete research. – 2014. – Vol. 64. – P. 1–10.

29. Jonkers H. M. Development of a bacteria-based self-healing concrete / H. M. Jonkers, E. Schlangen // Tailor Made Concrete Structures- New Solution for Society. – 2008. – P. 425–430.

30. Wang L. Growth propagation of yeast in linear arrays of microfluidic chambers over man generations / L. Wang, J. Liu, X. Li [et al.] // Biomicrofluidics. – 2011. – Vol. 5, № 4. – P. 44118– 44119.

31. Пат. 2133239 Российская Федерация, МПК, С04В28/02, С04В24/00, С04В111/20. Способ получения добавки для бетонной смеси / В.И. Соломатов, В.Д. Черкасов, В.В. Ревин [и др.]; заявитель и патентообладатель Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева. – № 97115612/03; заявл. 02.09.1997; опубл. 20.07.1999.

32. Пат. 2205160 Российская Федерация, МПК, С04В24/18. Способ приготовления пластифицирующих добавок для бетонной смеси / Е.С. Шитиков, А.М. Кириллов, А.Ю. Винаров [и др.]; заявитель и патентообладатель Шитиков Евгений Сергеевич. – № 2002105618/04; заявл. 05.03.2002; опубл. 27.05.2003, Бюл. № 15.

33. Пат. 2488564 Российская Федерация, МПК, С04В28/00, С04В24/00. Биодобавка для бетонной смеси / С.В. Дудынов, В.Д. Черкасов, В.И.

Бузулуков; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва. – № 2011152732/03; заявл. 22.12.2011; опубл. 27.07.2013, Бюл. № 21.

34. Заявка 2005125031 Российская Федерация, МПК, С04В38/00. Способ получения бетона / А.С. Надршин. Э.М. Юлбарисов, А.Р. Эпштейн; заявитель Надршин Альберт Сахабович, Юлбарисов Эрнест Мирсяфович, Эпштейн Аркадий Рувимович. – № 2005125031/03; заявл. 05.08.2005, опубл. 10.02.2007.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Цементный раствор, состоящий из двухкомпонентной системы, одним из компонентов которой является цементная система, состоящая из цемента, заполнителя и воды, а другим компонентом является модификатор, состоящий из микробиологической добавки, минеральной питательной среды и материала-носителя.

2. Цементный раствор по п.1, отличающийся тем, что в качестве микробиологической добавки могут быть использованы бактерии вида *Sporosarcina pasteurii*.

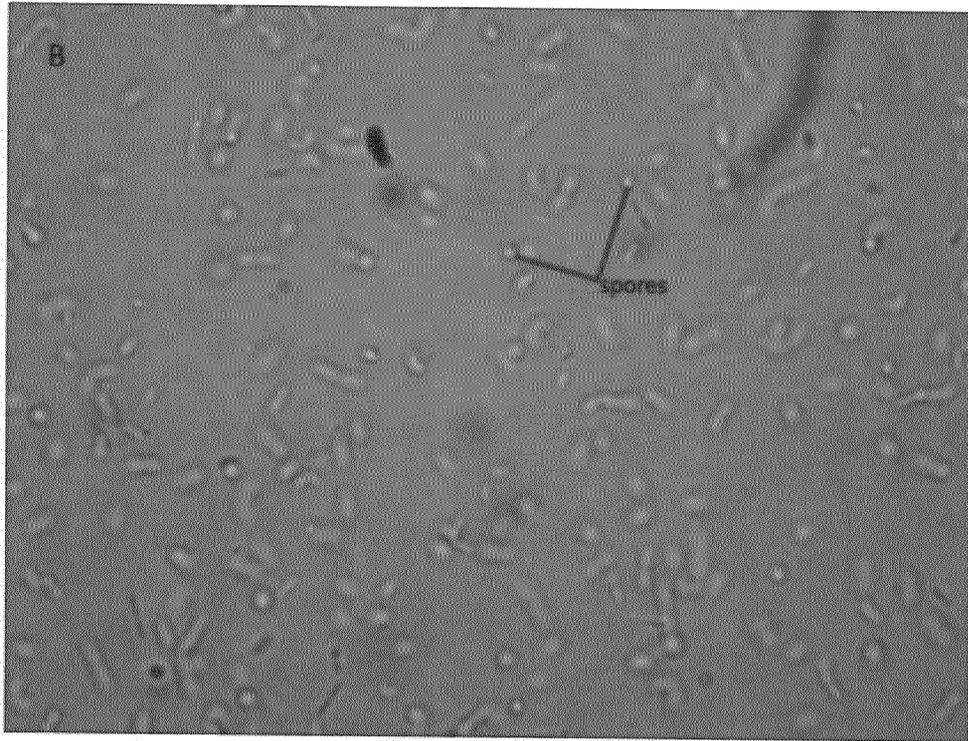
3. Цементный раствор по п.1, отличающийся тем, что в качестве минеральной питательной среды может быть использовано  $0,02 \text{ кг/м}^3$  лактата кальция,  $0,002 \text{ кг/м}^3$  мочевины и  $0,002 \text{ кг/м}^3$  дрожжевого экстракта.

4. Цементный раствор по п.1, отличающийся тем, что может быть использована микробиологическая добавка, иммобилизованная в материале-носителе, например, цеолите, в соотношении 30 мл бактериальной суспензии и 4 г материала-носителя.

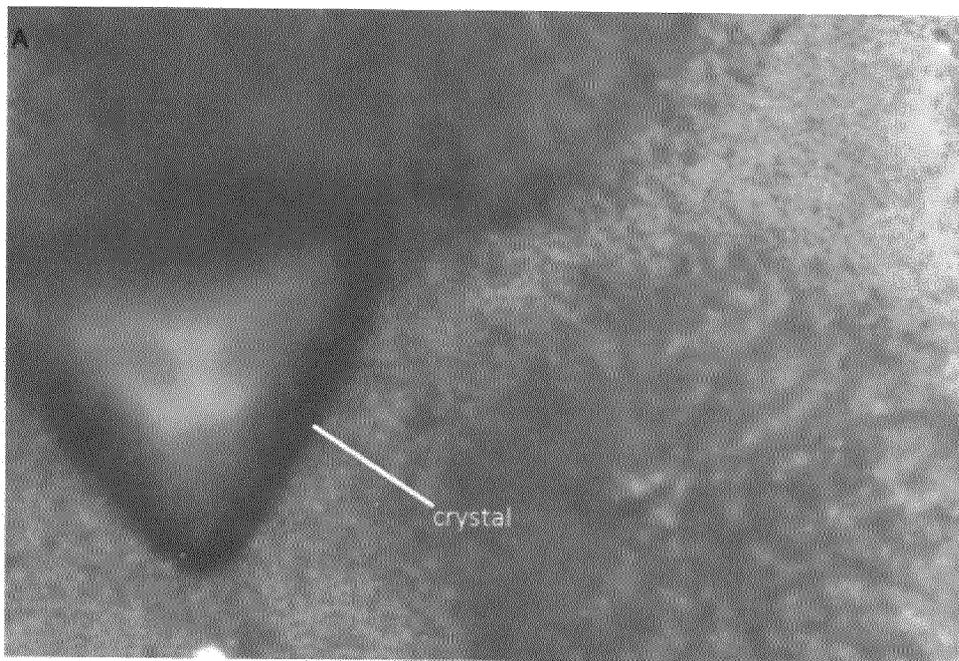
5. Цементный раствор, включающий цемент, заполнитель в виде песка, воду, микробиологическую добавку по п.2, минеральную питательную среду по п.3 и материал-носитель по п.4, причем соотношение вода/цемент составляет 0,5, а соотношение цемент/песок составляет 0,333, при следующем содержании компонентов, мас. ч.:

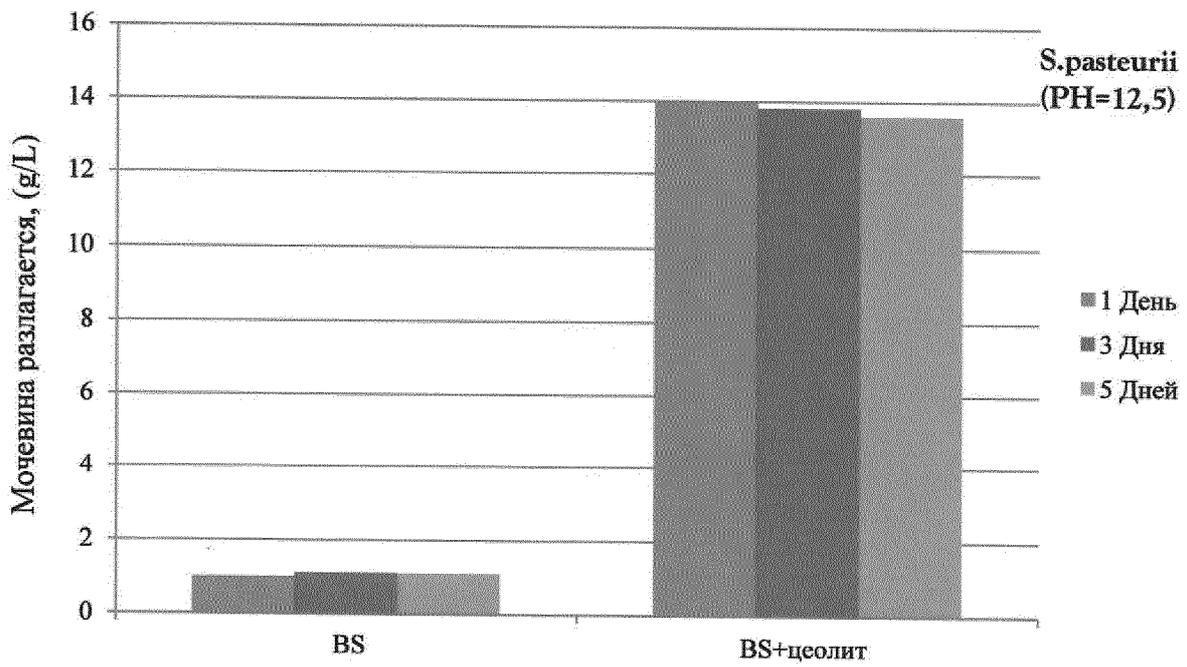
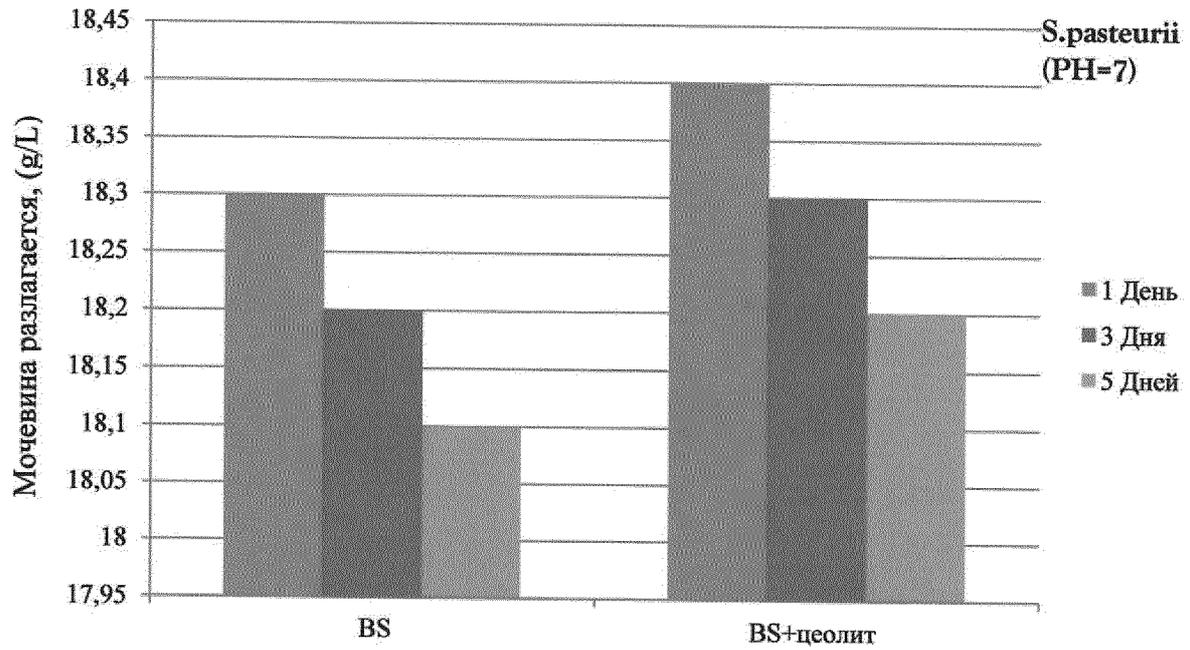
Цемент	1
Песок	2,836
Микробиологическая добавка	0,290
Минеральная питательная среда	0,290
Материал-носитель	0,096
Вода	остальное

1/11

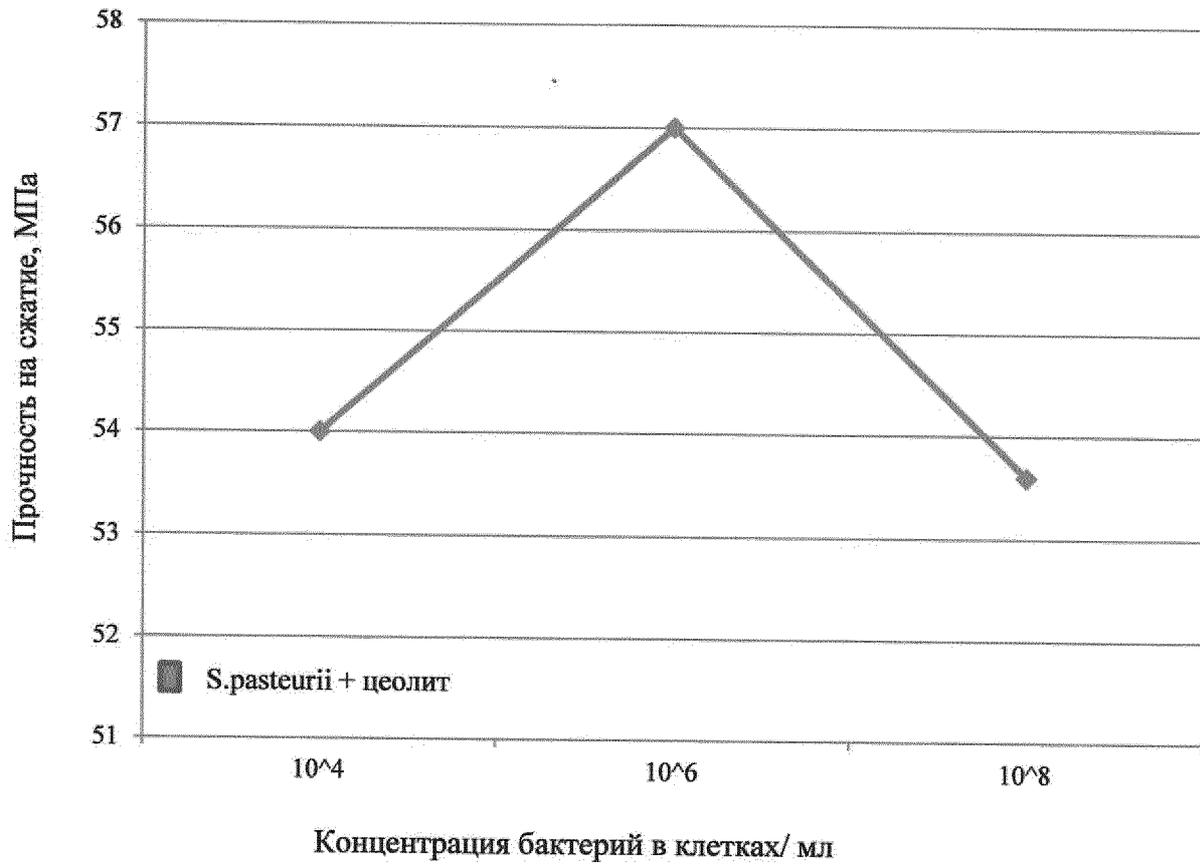


2/11

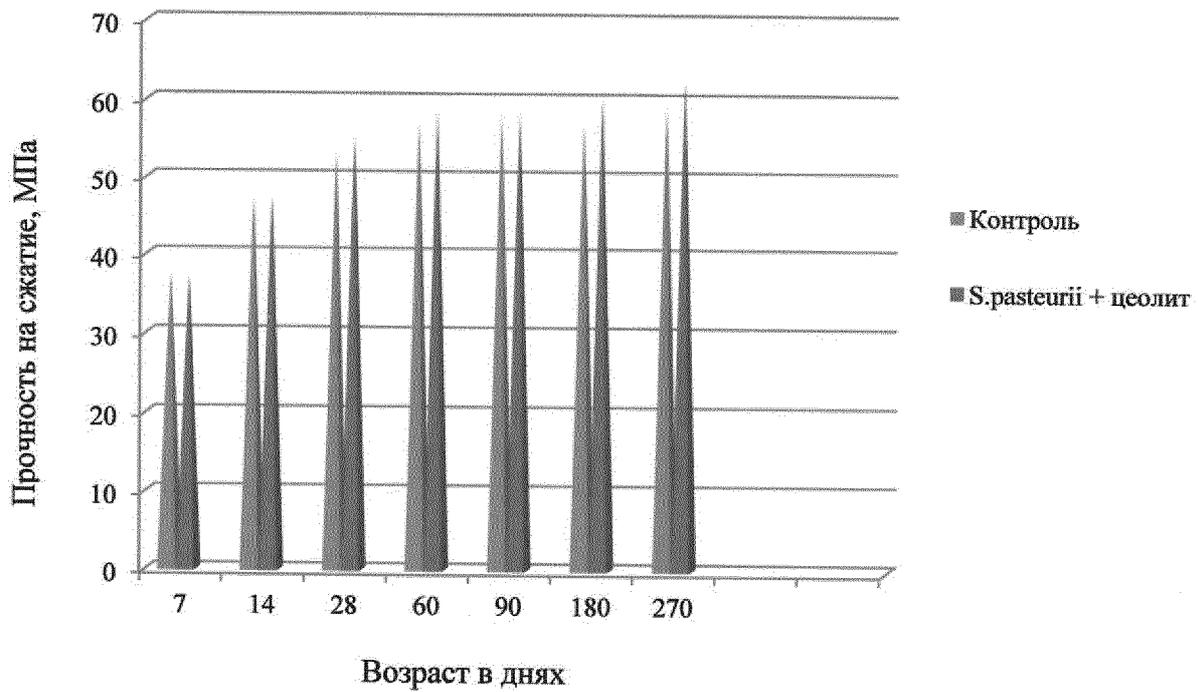




4/11



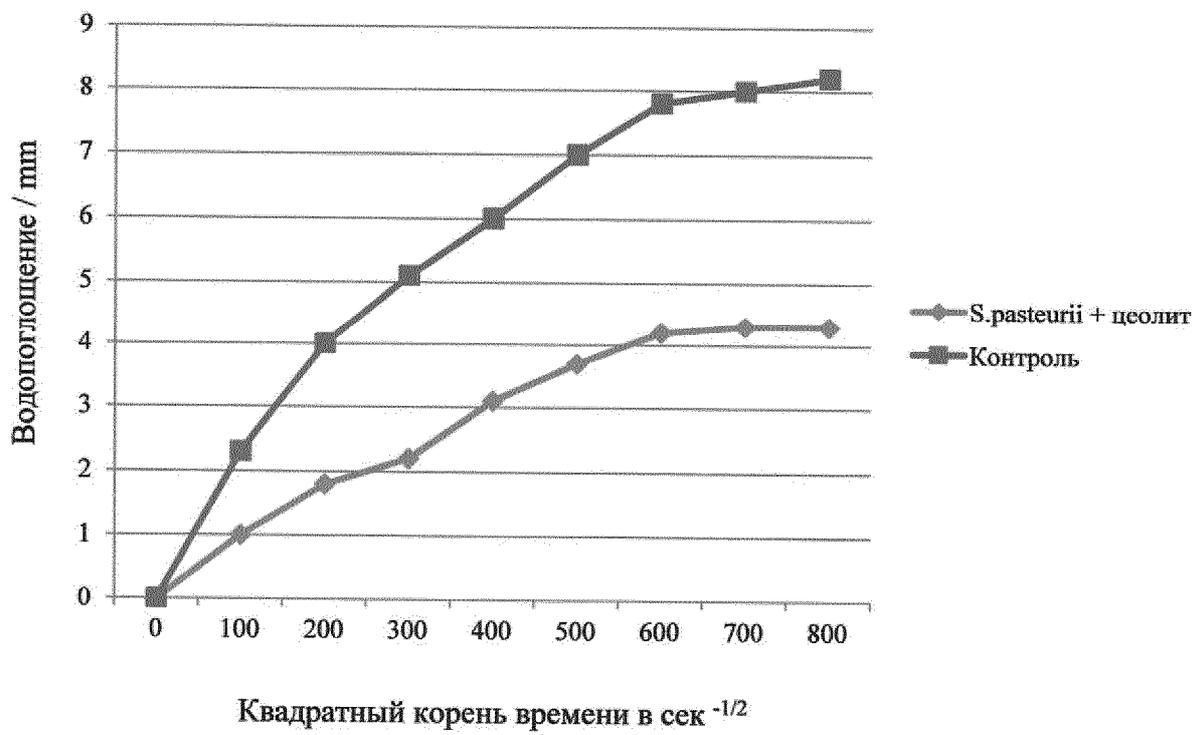
5/11



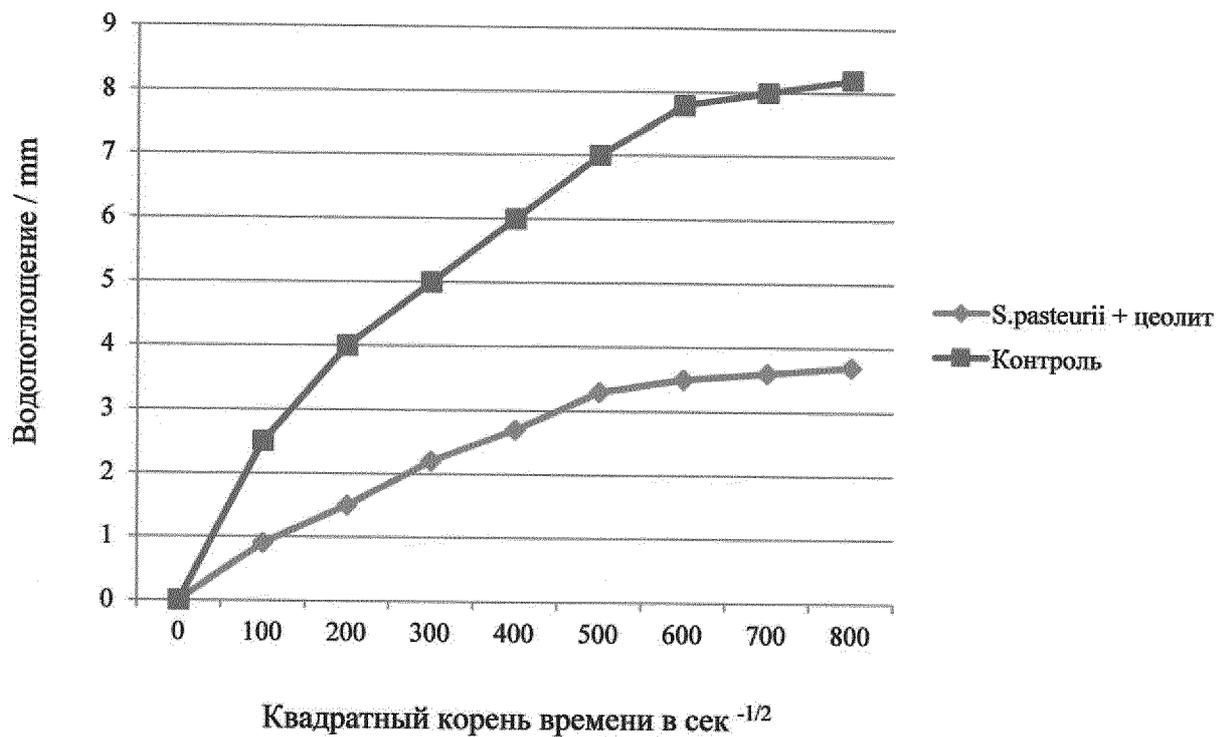
6/11



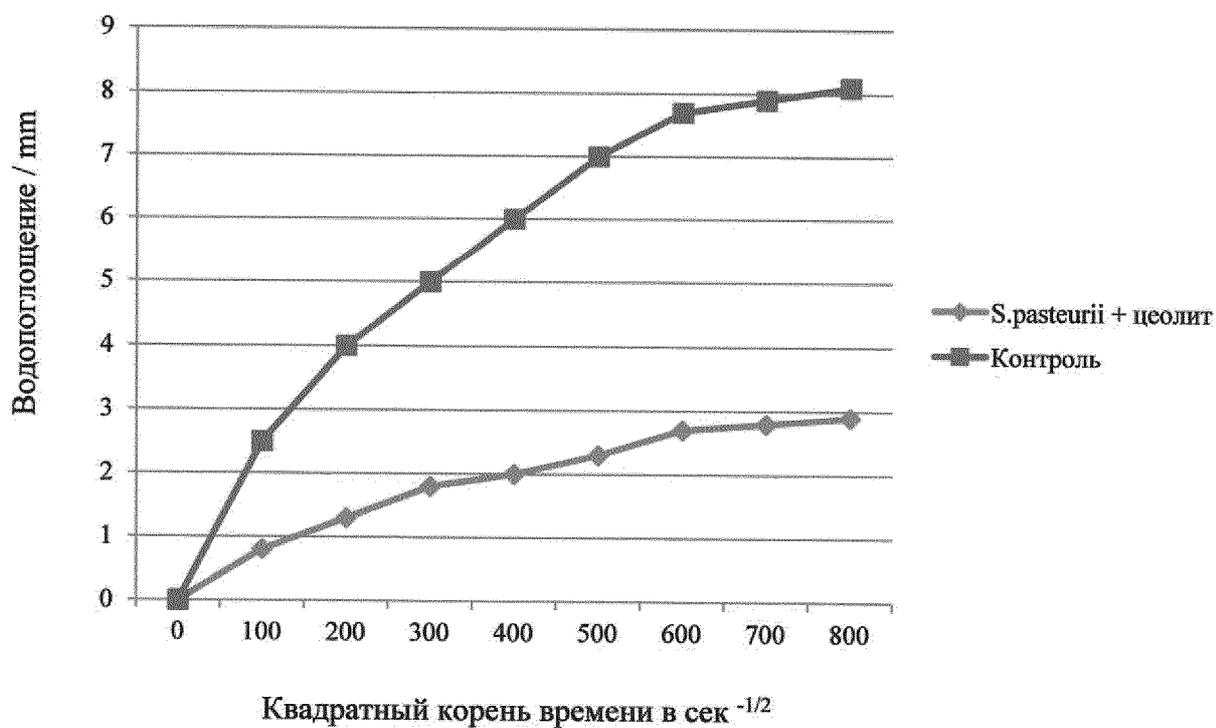
7/11



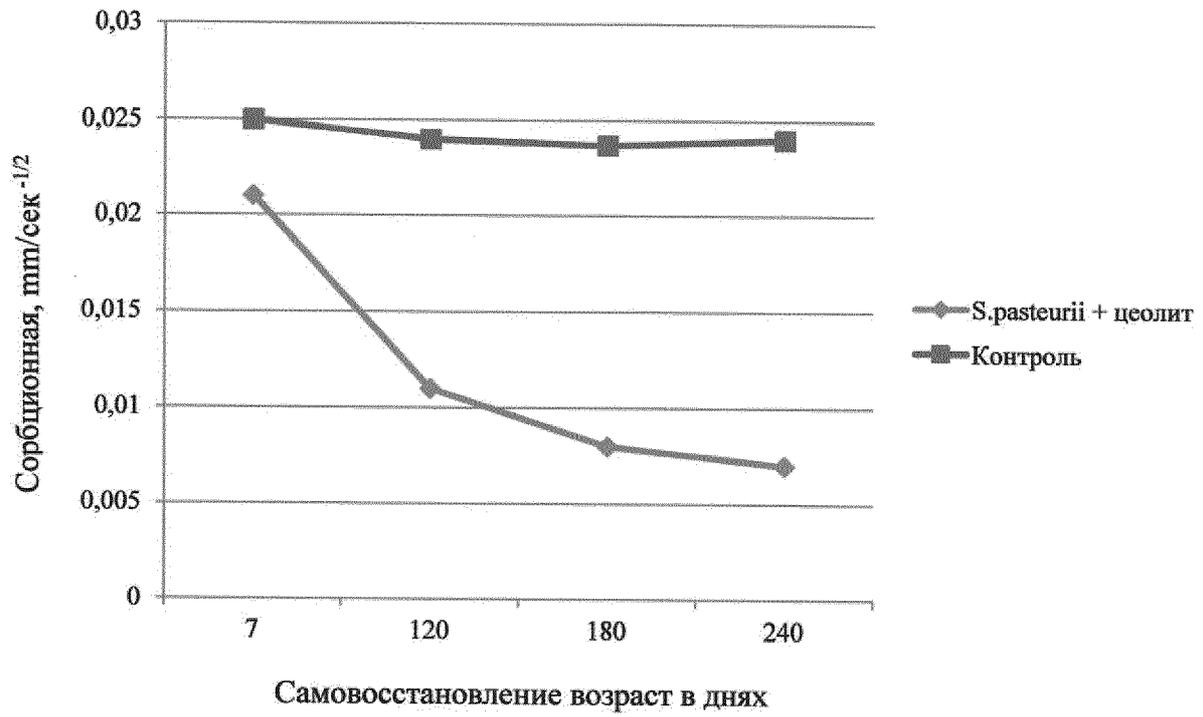
8/11



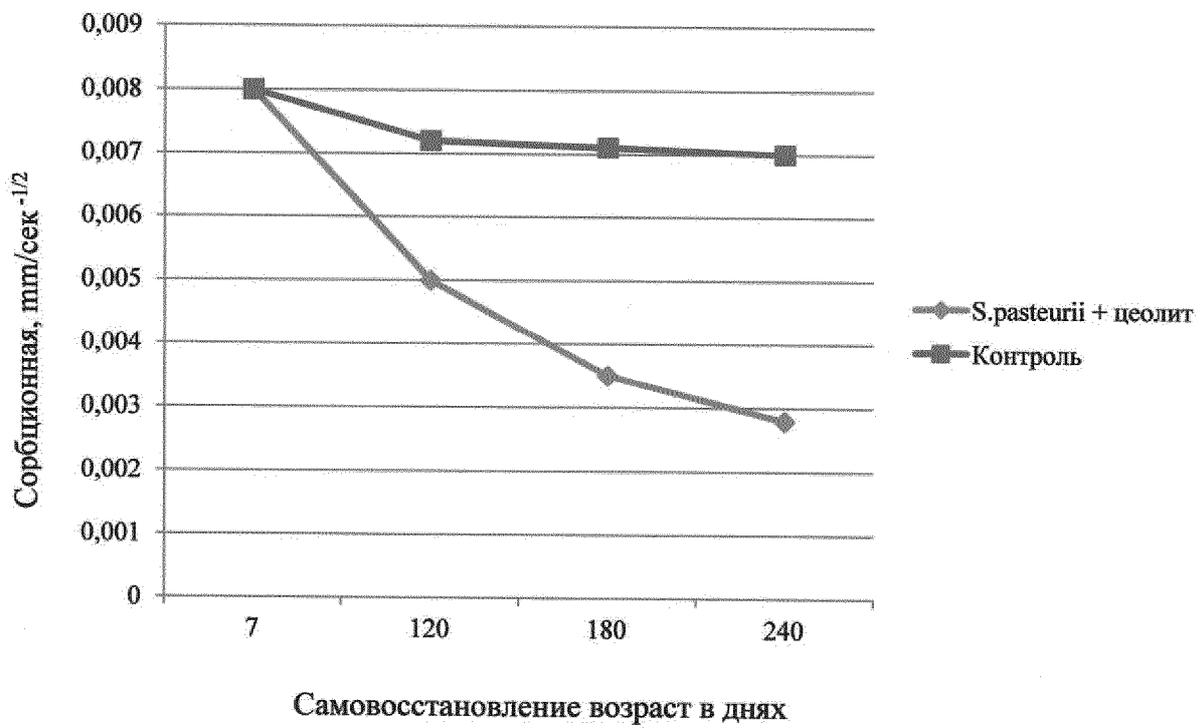
9/11



10/11



11/11



**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ**  
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

**201900444**

**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**

**C04B 24/00 (2006.01)**  
**C04B 103/60 (2006.01)**  
**C12N 1/10 (2006.01)**

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

**Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:**

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)  
C04B 24/00, 103/00, 103/60, C12N 1/00, 1/10

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)  
ЕРАТIS, ЕSPАСЕNET, РАТЕНТSCOPE

**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
X	RU 2021352 C1 (ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ БИОСИНТЕЗА БЕЛКОВЫХ ВЕЩЕСТВ) 1994.10.15, описание, формула.	1-5
X	RU 2133239 C1 (МОРДВИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М.П. ОГАРЕВА) 1999.07.20, описание, формула.	1-5
X	RU 2243950 C1 (ШИТИКОВ ЕВГЕНИЙ СЕРГЕЕВИЧ) 2005.01.10, описание, формула.	1-5

**КОПИЯ ВЕРНА**  
Начальник Управления экспертизы  
Евразийского патентного ведомства  
Евразийской патентной организации  
*Ю. Рогожин*  
Дата **17 АПР 2020**

последующие документы указаны в продолжении

\* Особые категории ссылочных документов:  
«А» - документ, определяющий общий уровень техники  
«D» - документ, приведенный в евразийской заявке  
«Е» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее  
«О» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.  
"Р" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения  
«Х» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности  
«У» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории  
«&» - документ, являющийся патентом-аналогом  
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **25/03/2020**

Уполномоченное лицо:  
Заместитель начальника Управления экспертизы  
Начальник отдела химии и медицины

А.В.Чебан

*Согласовано в электронном виде*