Кровельные гранулы с добавкой медно-цинкового порошка, обладающие биоцидными свойствами

Ю.В. Червенко¹, В.Н. Соков², А.С. Алматов²

¹ Завод «СтройМинерал», 453700, Башкортостан, г. Учалы, ул. Кровельная, д. 1;

² Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26

АННОТАЦИЯ

Введение. В качестве противодействия биологическому обрастанию полимерно-битумных кровельных материалов в мировой практике используются керамизированные кровельные гранулы с различными биоцидными добавками. В результате введения в состав керамизированного слоя кровельной гранулы высокодисперсного порошка медно-цинковой латуни в качестве биоцида можно получить посыпку, обладающую хорошими биоцидными свойствами, сохраняющимися в течение продолжительного времени. Цель работы — разработка экономически выгодного способа получения биоцидных кровельных гранул, сопоставимых по эффективности борьбы с биообрастанием с импортными аналогами.

Материалы и методы. В качестве биоцидной (альгицидной) добавки принят латунный пигментный порошок. Образцы гранул получены путем производства опытных партий продукции на заводе «СтройМинерал». Для оценки биоцидной активности гранул выбран сравнительный подход. В качестве эталонов взяты коммерчески доступные гранулы североамериканских компаний — мировых лидеров этого сектора рынка. В качестве индикатора биоцидной активности приняты показатели оптической плотности сред с цианобактериями *Gloeocapsa sp.*, культивируемых в присутствии полученных биоцидных гранул и эталонов. Измерение производилось на базе лаборатории разработки инновационных лекарственных средств и агробиотехнологий МФТИ.

Результаты. Получены опытные образцы нескольких разновидностей биоцидных кровельных гранул на основе медно-цинковой латуни с разными дозировками активного компонента для применения в различных модификациях защитного слоя кровельных материалов. Установлено, что наиболее высокую биоцидную активность на уровне эталонов показали продукты, изготовленные с применением мелкодисперсного порошка медно-цинкового сплава с содержанием цинка в нем от 15 до 30 %.

Выводы. Биоцидные гранулы, полученные на основе коммерчески доступного порошка медно-цинковой латуни, обеспечивают стойкость кровельных материалов к биопоражению на уровне, не менее эффективном, чем биоцидные гранулы передовых мировых производителей, и после проведения технологических испытаний могут быть рекомендованы к внедрению.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: кровельные материалы, гибкая черепица, кровельные гранулы, посыпочные материалы, биообрастание, биоциды, селективная коррозия

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Червенко Ю.В., Соков В.Н., Алматов А.С. Кровельные гранулы с добавкой медно-цинкового порошка, обладающие биоцидными свойствами // Вестник МГСУ. 2019. Т. 14. Вып. 2. С. 199–206. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.2.199-206

Roofing granules with additive of copper-zinc powder having biocidal properties

Yuriy V. Chervenkov¹, Victor N. Sokov², Alexey S. Almatov²

¹ Factory "StroyMineral", 1 Krovelnaya st., Uchaly, 453700, Bashkortostan, Russian Federation;

² Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU), 26 Yaroslavl'skoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. In the world practice, ceramic coated roofing granules with various biocidal (algicidal) additives are used to prevent discoloration of asphalt roofing shingle. The paper propose the application of the selective dissolution of brass process to accelerate the algicidal effect of surface mineral granules. The authors show that incorporating of brass pigment in the color coat of roofing granules provides the desired degree of algae resistance over an extended period of time.

Materials and methods. The brass pigment powder was taken as an algicidal additive. Algae resistant granules with the brass pigment were made in Stroymineral plant. Standard AR granules from North America market were taken as a control sample. Algicidal effect was measured by comparison of control sample and manufactured algae retardant granules performance in the 4 weeks quantitative spectrophotometric chlorophyll test. Measurement of an optical density of the liquid culture solution were made to determine the algae growth rates. The measurement was performed in the laboratory for the development of innovative medicines and biotechnologies in MIPT University.

Results. The results show that manufactured algae retardant granules displayed level of the algicidal activity which is equal to control sample during the research. It was found that the highest algicidal activity was shown by products manufactured using finely dispersed copper-zinc alloy powder with a zinc content between 15–30 %.

Conclusions. The manufactured granules with brass pigment in the color coating reveal ability to inhibit the algae growth.

KEYWORDS: roofing materials, roof discoloration, roofing granules, asphalt shingles, brass pigment, blue green algae

FOR CITATION: Chervenko Y.V., Sokov V.N., Almatov A.S. Roofing granules with additive of copper-zinc powder having biocidal properties. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2019; 14:2:199-206. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.2.199-206 (rus.).

ВВЕДЕНИЕ

Биообрастание кровель — это процесс активного развития биологических образований, прежде всего водорослей, мхов и лишайников на их поверхности [1–4]. Проблема биообрастания актуальна, в том числе и для полимерно-битумных кровельных покрытий. По статистике обращений клиентов, на плоских битумных кровлях биообрастание не становится причиной рекламации так часто, как на скатных кровлях, покрытых гибкой битумной черепицей. Появление на гибкой черепице темных пятен и полос является следствием обрастания водорослями [5].

Кровельные гранулы, образующие защитный слой полимерно-битумных кровель, играют важную роль в обеспечении функциональной долговечности этих материалов [6]. Для защиты кровельных и фасадных материалов, сделанных в виде полимерно-битумной черепицы, от различных видов биообрастания используются биоцидные кровельные гранулы [7].

Проблема биообрастания кровельных материалов наиболее актуальна для районов с теплым и влажным климатом. В умеренном климате биообрастанию, в основном, подвержены кровли строений, расположенных по берегам рек и вблизи лесных массивов. Как правило, обрастают северные или теневые части кровли [4, 8]. Биообрастание мо-

жет появиться уже на второй год эксплуатации кровельного покрытия, в конечном итоге, этот процесс может охватить всю кровлю [7].

Основным видом водорослей, заселяющих кровлю, являются цианобактерии (сине-зеленые водоросли) рода *Gloeocapsa*, и конкретно *Gloeocapsa magma* [8, 9]. Пятна, образуемые этими разрастающимися водорослями, постепенно превращаются в неприглядные темные полосы, так как дождь смывает наросты вниз по крыше. На этом этапе биопоражения проблема носит лишь эстетический характер. В тяжелых случаях колонии водорослей и продукты их жизнедеятельности образуют питательную среду для прорастания мхов и лишайников, способных своей корневой системой нарушить целостность гибкой черепицы, произрастая между ее гонтами [8] (рис. 1).

В мировой практике выработано три основных направления борьбы с биообрастанием битумных кровельных материалов: удаление биологических матов водным раствором специальных очищающих средств, монтаж медных или цинковых полос вдоль ребер и коньков кровли и использование биоцидных кровельных гранул, изначально предотвращающих рост различных микробиологических и растительных образований [8, 9].

Удаление биологических объектов водным раствором должно осуществляться без механического

Рис. 1. Обрастание гибкой черепицы сосудистыми растениями, мхом и лишайником

Fig. 1. Antifouling of shingles with vascular plants, moss and lichen

давления и напора жидкости, с применением различных поверхностно активных веществ [9]. Процесс смыва биоматов довольно дорогостоящий и требует повторения каждые 2–3 года, при этом активные химические составы моющих средств пагубно влияют на адгезию гранул к битумному основанию и целостность керамического слоя [5, 10].

При использовании металлических полос, работающих за счет вертикально стекающей дождевой воды, происходит неравномерное удаление обрастания, что ведет к фрагментарному очищению кровли [10–12].

Исследованиями последних лет установлена высокая эффективность использования биоцидных кровельных гранул при решении проблемы биообрастания гибкой черепицы [11, 13].

В настоящей статье предлагается и обосновывается экономически эффективный метод получения биоцидных кровельных гранул на основе использования порошка медно-цинковой латуни.

В 1960-х гг. прошлого столетия, когда проблема биообрастания приобрела массовый характер на североамериканском континенте, компания Minnesota Mining and Manufacturing Company (в настоящее время — 3М) инициировала исследования, которые выявили, что основным агентом биообрастания кровельных материалов являются цианобактерии (сине-зеленые водоросли) рода *Gloeocapsa* (наиболее часто — *Gloeocapsa magma*).

Изначально для борьбы с биообрастанием использовался цинк в виде металлических полос, цинковой стружки и в виде химических соединений для добавления в керамический слой гранул. Позже была выявлена негативная сторона применения цинка и его соединений, которая заключается в образовании белого налета на поверхности кровли [5].

В 1970-х гг. было установлено, что наиболее эффективным биоцидным материалом, противодействующим росту цианобактерий, является медь и ее соединения [14], поэтому именно медь и ее соединения в различных формах являются коммерческой биоцидной добавкой в кровельные материалы. Токсичность металлов в этих исследованиях была привязана к электрохимическому ряду напряжений. Согласно полученным данным медь является в десять раз более токсичной, чем цинк. Однако во многих патентах 70-х годов утверждается, что присутствие одновременно цинка и меди в керамической оболочке гранул способствует более интенсивному влиянию на бактерии за счет достижения синергетического эффекта воздействия, и работает этот эффект только при растворении оксидов этих металлов. При использовании меди и цинка в виде металлических порошков, растворение меди сильно замедляется [15] и концентрация ионов меди не обеспечивает подавления роста бактерий. Известен также факт снижения эффективности медьсодержащих красок за счет образования на поверхности частиц пассиви-

рующего слоя [16]. Наличие пассивирующего слоя ведет к снижению и даже блокированию активности меди в качестве биоцида в составе гранул.

При соотношении биоцидных гранул к рядовым (т.е. гранулам, не содержащим биоцид) 10:90 предполагается, что каждая биоцидная гранула будет производить активные ионы металлов для защиты девяти рядовых гранул. Для успешной работы такого покрытия необходимо обеспечивать равномерное распределение биоцидных гранул среди рядовых и беспрепятственное выделение ионов меди из керамической оболочки [10].

Из всех известных металлических биоцидов, наибольшая эффективность достигнута при применении уникального медного нанопорошка со сверхвысокой удельной поверхностью, марки 200 RL Copper Powder, производства компаний OMG, Research Triangle Park (North Carolina), позволяющего достичь необходимой скорости растворения меди [17]. Однако, метод его получения — экономически затратный, а сам порошок не является коммерчески доступным продуктом.

Авторы данной работы предлагают решение проблемы недостаточной скорости растворения меди и слабого биоцидного эффекта за счет использования медно-цинковой латуни.

Теоретическая основа эффективности латунного порошка в качестве биоцида — свойство селективной (избирательной) коррозии медно-цинковых латуней, изложенная в трудах, касающихся описания коррозии изделий из латуни [15, 18, 19]. Приведенное описание показывает, что эффект селективной коррозии (обесцинкивания латуней) начинает проявляться при содержании меди в латуни менее 85 %.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Предлагаемый в качестве биоцида латунный порошок, представляет собой медно-цинковый сплав, с размерами частиц от 5 до 75 мкм, содержание цинка в нем составляет от 15 до 30 мас. % [20].

Опытные образцы биоцидных гранул были произведены заводом «СтройМинерал», специализирующимся на производстве кровельных посыпочных материалов.

Для проведения эксперимента было получено два типа гранул — однослойные и многослойные. Однослойные выполнялись для формирования защитного слоя без блендирования (перемешивания) с рядовыми гранулами. Такое покрытие состоит только из биоцидных гранул, при этом количество биоцида составляет от 4,5 до 8,0 кг на 1 т минеральной основы.

Многослойные покрытия подразумевали создание внутреннего слоя, насыщенного биоцидом, и внешнего, содержащего только цветные пигменты.

Биоцидные гранулы произведены по следующей технологии: предварительно раздробленную

и отсортированную до необходимого фракционного состава гранул горную породу нагревали в сушильном барабане до 120 °С. Затем на нее наносили композицию (раствор), состоящую из каолина (минерального наполнителя), жидкого стекла, латунного порошка (биоцида), и обжигали для образования на поверхности керамизированного слоя при температуре 900–980 °С. Силикатный раствор керамической оболочки при обжиге переходит в нерастворимое в воде состояние.

Для многослойных гранул готовилось несколько композиций, содержащих или не содержащих биоцидные компоненты. Процесс нанесения и обжига композиций повторялся один или два раза. Для обеспечения миграции ионов меди через внешнюю оболочку, образованную внешним керамическим слоем, не содержащим биоцид, в нее вводили разрыхлители, такие как, смесь пербората натрия тетрагидрата и борной кислоты.

Типичный состав краски, образующий керамический слой, это 25 % жидкого стекла, 21 % каолина, 14 % пигмента и 40 % воды. При нагревании происходит новообразование слюистой кристаллической фазы. В результате обжига получают минеральные частицы, покрытые цветной нерастворимой оболочкой [20].

Необходимость нанесения трехслойного покрытия вызвана тем, что ввести в один слой покрытия более 30 кг/т латунного порошка технически сложно, поэтому в последнем случае наносится два керамических покрытия с содержанием латуни приблизительно 30 кг/т в каждом из них. Два керамизированных слоя гранул, каждый из которых содержит биоцид, покрывается третьим керамизированным слоем, не содержащим биоцид, для придания им заданного цвета.

Для улучшения адгезии к основанию и придания гранулам водоотталкивающих свойств используется смесь полимерного пленкообразователя и гидрофобизатора, которая наносится на поверхность гранул на этапе постобработки.

В полимерный слой добавляются катионные, положительно заряженные полимеры, которые прочно закрепляются на поверхности гранул и обеспечивают биоцидную активность гранул в первые 2–3 года службы кровельного покрытия [21]. В сочетании с биоцидной активностью ионов меди и цинка достигается защита гранул от более широкого спектра микроорганизмов на более длительный срок. Кроме того, указанные полимеры предотвращают образование пассивирующего слоя на керамической оболочке до начала активного растворения биоцидов дождевой водой.

Всего было изготовлено четыре типа гранул:

- однослойные биоцидные кровельные гранулы натурального цвета (нанесение без перемешивания с рядовыми гранулами);

- однослойные биоцидные кровельные гранулы красного цвета (нанесение без перемешивания с рядовыми гранулами);

- двухслойные биоцидные кровельные гранулы черного цвета (перемешивание 20 % биоцидных гранул + 80 % рядовых небиецидных гранул);

- трехслойные биоцидные кровельные гранулы коричневого цвета (блендирование 10 % биоцидных гранул + 90 % небиецидных гранул).

Для оценки устойчивости полученных гранул к биопоражению (биообрастанию) проведено тестирование шести образцов биоцидных кровельных гранул, из которых два образца биоцидных гранул (№ 1 и № 2 в табл. 1) черного и серого цветов являются продуктами одного из мировых лидеров индустрии кровельных гранул, содержат оксид меди в качестве биоцида и были взяты за эталон.

Биоцидную устойчивость образцов проверяли на культуре цианобактерий *Gloeocapsa sp.*, полученной из коллекции культур IPASS микроводорослей Института физиологии растений им. К.И. Тимирязева РАН. Регистрационный номер в коллекции IPASS — IPPAS B-1203. Штамм *Gloeocapsa sp.* был выбран в качестве объекта исследований как один из основных видов микроводорослей, поражающих кровельные и дорожные покрытия [4].

Исследования проводили в 24-х луночных планшетах в присутствии 2 мл приготовленной культуры *Gloeocapsa sp.*, в BG-11 среде, поддерживающей рост пресноводных сине-зеленых водорослей, разбавленной со средой «городской дождь» в отношении 1:1. Начинали эксперимент со стартовой оптической плотностью бактериальной культуры 0,01 ОЕ/600 нм.

Отбор проб проводили один раз в неделю в течение четырех недель. Перед забором проб от каждого тестируемого образца гранул бактериальную культуру равномерно перемешивали методом пипетирования пять раз пипеткой типа Эппендорф, объемом 1 мл, затем отбирали 100 микролитров пробы и переносили в 96-луночный планшет для последующих спектрофотометрических измерений. Измерение каждой пробы проводили в трех повторях. Исследования проводили в стационарном боксе микробиологической безопасности БМБ-II, обеспечивающим имитацию природных климатических условий в лаборатории, включая стерильность, постоянные влажность и температуру.

Каждый образец гранул в количестве 600 мг тестировали в трех повторях. Перед началом эксперимента гранулы стерилизовали 70-процентным этиловым спиртом путем интенсивного перемешивания на устройстве типа «Vortex» в течение пяти минут с последующей трехкратной промывкой дистиллированной водой при интенсивном перемешивании. Планшеты устанавливали на роторную качалку и проводили мониторинг биозащитного действия гранул в течение четырех недель при не-

прерывном перемешивании гранул в 24-луночном планшете при скорости ротации 100 об/мин.

Перед измерением оптической плотности на планшетном ридере CLARIOstar производили шей-кирование (размешивание) планшета в течение пяти минут при скорости 550 об/мин, что позволяло обеспечить равномерное распределение культуры цианобактерий в ячейке.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты исследований представлены в табл. 1.

При сравнении растворов с биоцидными гранулами и рядовыми видно, что оптическая плотность раствора в присутствии последних возрастает значительно, что свидетельствует об успешной работе полученных биоцидных гранул.

Установлено, что образцы гранул № 1–6 демонстрируют сравнительно близкие по оптической плотности результаты. Поэтому можно утверждать, что покрытия с применением полученных биоцидных гранул характеризуются стойкостью к биопоражению, сопоставимой с эталоном и будут устойчивы к биообрастанию в течение сравнимого с эталоном срока.

Наблюдаемый положительный эффект, по нашему мнению, связан с явлением селективной (избирательной) коррозии медно-цинковых латуней.

Это явление вызвано различием электрохимических свойств компонентов латуней — меди и цинка. Цинк, обладающий более низким электродным потенциалом, селективно растворяется в начале процесса. В результате образуется обогащенный медью поверхностный слой с развитой структурой поверхности. Электродный потенциал латуни при

этом смещается в положительном направлении, пока не становится возможным растворение медной составляющей. Растворение латуни с этого времени становится равномерным, т.е. идет с ионизацией цинка и меди в том же соотношении, в котором они находятся в сплаве. Электрохимический процесс обесцинкования приводит к растворению цинка и сопровождается образованием пористой структуры, что способствует в дальнейшем миграции меди к поверхности гранулы [15, 19].

Таким образом, при протекании процесса селективной коррозии за счет предпочтительного вымывания с поверхности ионов цинка образуется развитая, постоянно обновляющаяся поверхность практически чистой меди, что ускоряет процесс ее растворения и предотвращает образование пассивирующего слоя на поверхности.

Указанный выше эффект, являющийся негативным при эксплуатации изделий из латуни, играет положительную роль в применении ее в составе биоцидных кровельных гранул.

При увеличении содержания цинка 30 масс. % в сплаве снижается общее количество основного биоцида — меди, которое способно потенциально выделяться, отрицательно влияя на эффективность проявления гранулами их биоцидных свойств.

Общее количество вводимого в композицию биоцида составляет от 4,5 до 60 кг на тонну основы в зависимости от количества биоцидных гранул в защитном слое. Такая дозировка латунного порошка позволяет окрашивать керамическую оболочку в любой цвет или оставлять ее неокрашенной с естественным цветом минеральной основы. Меньшее количество порошка не обеспечивает достаточ-

Табл. 1. Оптическая плотность культуры цианобактерий *Gloeocapsa sp.* (OD600, nm)

Table 1. Optical density of the liquid culture solution *Gloeocapsa sp.* (OD600, nm)

Номер / No.	Образец / Sample	1 неделя / 1st week (OD600, nm)	4 неделя / 4th week (OD600, nm)
1	Гранулы сравнения серого цвета (блендирование 10 % биоцидных гранул / 90 % рядовых) / Reference standard of algae resistant gray granules for 10 % uniform blend of AR granules with 90 % standard granules	0,62	1,06
2	Гранулы сравнения черного цвета (блендирование 10 % биоцидных гранул / 90 % рядовых) / Reference standard of algae resistant black granules for 10 % uniform blend of AR granules with 90 % standard granules	0,48	1,13
3	Пример 1 (без блендирования) / Sample 1 (without blending)	0,61	1,23
4	Пример 2 (без блендирования) / Sample 2 (without blending)	0,52	1,03
5	Пример 3 (блендирование 20/80) / Sample 3 20 % of AR granules blending	0,56	1,21
6	Пример 4 (блендирование 10/90) / Sample 4 10 % of AR granules blending	0,72	1,11
7	Пример 7 (небиоцидные гранулы) / Sample 7 standard color granules	0,82	7,07
8	Гранулы сравнения черного цвета (рядовые небиоцидные) / Standard black granules	0,91	7,47
9	Контроль <i>Gloeocapsa sp.</i> (без гранул)* / Liquid culture solution <i>Gloeocapsa sp.</i>	1,10	8,46

Примечание: * — питательная среда с бактериями *Gloeocapsa sp.*

Note: * — nutrient medium with bacteria *Gloeocapsa sp.*

ную защиту кровли от биообрастания, а большее — нецелесообразно по экономическим причинам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные биоцидные гранулы обеспечивают стойкость кровельных материалов к биопоражению на уровне не менее эффективном, чем биоцидные гранулы передовых мировых производителей, и после проведения технологических испытаний могут быть рекомендованы к внедрению.

В отличие от гранул, где в качестве биоцида используется уникальный нанопорошок 200 RL

Copper Powder, в разработанных авторами гранулах применяется коммерчески доступный порошок медно-цинковой латуни.

Содержание латунного порошка STANDART Lac L 900 Rich Pale Gold Bronze Powder (85 % Cu, 15 % Zn) от 4,5 до 8,0 кг на тонну гранул при использовании 100 % биоцидных гранул в защитном слое является оптимальным. Меньшее количество порошка не обеспечивает достаточную защиту кровли от биообрастания. Для получения биоцидных гранул, присутствие которых в защитном слое ограничивается 10 %, требуется дозировка 60 кг латунного порошка на 1 тонну гранул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Богатова С.Н., Казначеев С.В., Смирнов В.Ф. Влияние эксплуатационной среды на биостойкость строительных композиций // Инженерно-строительный журнал. 2012. № 7 (33). С. 23–31. DOI: 10.5862/MCE.33.3
2. Панова Е.Г., Власов А.Д., Попова Т.А., Зеленская М.С., Власов Д.Ю. Биологическое выветривание гранита в условиях городской среды // Биосфера. 2015. Т. 7. № 1. С. 61–79.
3. Раилкин А.И. Процессы колонизации и защита от биообрастания. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского государственного университета, 1998. С. 69.
4. Гончарова Е.Н., Василенко М.И. Альгоценозы поврежденных поверхностей городских зданий и сооружений // Фундаментальные исследования. 2013. № 8. С. 85–89.
5. Maciek R. The fight against algae // Professional Roofing. 2009. Vol. 39. Issue 4. Pp. 34–41.
6. Алматов А.С., Соков В.Н., Калистратова Е.О. Причины изменения цвета кровельных гранул, окрашенных керамическим способом // Строительные материалы. 2018. № 1–2. С. 106–110. DOI: 10.31659/0585-430X-2018-756-1-2-106-110
7. Maciek R. Battling microorganisms // Professional Roofing. 2017. Vol. 47. Issue 4. Pp. 36–42.
8. Kristen Ammerman. Algae the growing problem // RCI Interface, Technical Journal of RCI. 2007. Pp. 37–41.
9. Algae discoloration on roofs // Canadian Asphalt Shingle Manufacturer Association. Technical bulletin № 13, June 2017. URL: https://www.casma.ca/algae-discoloration-on-roofs/?rq=ALGAE#XBe7yuQUm_s (дата обращения: 17.12.2018).
10. Patent US 9,334,654 B2 (May 10, 2016). Roofing products including mixtures of algae-resistant roofing granules / Husnu M. Kalkanoglu, Keith C. Hong, Gregory F. Jacobs.
11. Jacobs J.L., Thakur R. How advances in algae — resistant roofing address the growing roof algae problem // Proceeding of the Forth International Symposium on Roofing technology. 2009. Pp. 99–103.
12. Patent US 7,060,658 B2 (Jun.13, 2006). Roofing granules / Ingo B. Joedicke.
13. Patent US 9,408,383 B2 (Aug/ 9, 2016). Roofing granules / Pierre-Oliver Petit, Keith C. Hong, Gregory F. Jacobs, Kamila Plevakova.
14. Albin L., Walker R.W. Toxicity and binding of copper, zinc, and cadmium by the blue-green alga, *Chroococcus parvulus* // Water, Air, and Soil Pollution. 1984. Vol. 23. Issue 2. Pp. 129–139. DOI: 10.1007/bf00206971
15. Лучкин П.С. Коррозия и защита металлических материалов (структурные и химические факторы): электрон. уч. пос. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2017. С. 239.
16. Elek Lindner. Failure mechanism of copper antifouling coatings // International Biodeterioration. 1988. Vol. 24. Issue 4–5. Pp. 247–253. DOI: 10.1016/0265-3036(88)90008-5
17. Patent US 20040139886A1, (Jul. 22, 2004). Low pigment costs algae — retardant roofing granule products containing metallic copper / Ingo B. Joedicke.
18. Маршаков И.К. Селективная коррозия сплавов // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 4.
19. Awadh S.M., Al Kharafi F.M., Ateya B.G. Selective dissolution of alpha brass in acid noncomplexing media // Journal of The Electrochemical Society. 2009. Vol. 156. Issue 3. Pp. 114–121. DOI: 10.1149/1.3068332
20. Черненко Ю.В., Соков В.Н., Алматов А.С., Малинин А.С. Биоцидные кровельные гранулы и способ их получения (варианты) // Заявка на патент № 2018132784/03(053701) от 14.09.2018.
21. Малинин А.С., Калашникова И.В., Рахнянская А.А., Ярославов А.А. Адсорбция катионных полимеров на поверхности анионных стеклянных микросфер // Высокомолекулярные соединения, Серия А. 2012. Т. 54. № 2. С. 208–214.

Поступила в редакцию 19 ноября 2018 г.

Принята в доработанном виде 25 декабря 2018 г.

Одобрена для публикации 29 января 2019 г.

О Б АВТОРАХ: Червенко Юрий Вячеславович — главный технолог, завод «СтройМинерал», 453700, г. Учалы, Башкортостан, ул. Кровельная, д. 1, chervenko@tn.ru;

Соков Виктор Николаевич — доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, kaz@mgsu.ru;

Алматов Алексей Сергеевич — аспирант кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, almatov@tn.ru.

REFERENCES

1. Erofeev V.T., Bogatov A.D., Bogatova S.N., Kaznacheev S.V., Smirnov V.F. Influence of the operational environment on biological firmness of building composites. *Magazine of Civil Engineering*. 2012; 7(33):23-31. (rus.).
2. Panova Ye.G., Vlasov A.D., Popova T.A., Zelenskaya M.S., Vlasov D.Yu. Biological weathering of granite in urban environments. *Biosphere*. 2015; 7(1):61-79. (rus.).
3. Railkin A.I. *The process of colonization and protection from biofouling*. Saint-Petersburg, Publishing house of St. Petersburg State University, 1998; 69. (rus.).
4. Goncharova E.N., Vasilenko M.I. Algae of the damaged surfaces of city buildings and constructions. *Fundamental research*. 2013; 8: 85-89. (rus.).
5. Maciek Rupa. The fight against algae. *Professional Roofing*. 2009; 39(4):34-41.
6. Almatov A.S., Sokov V.N., Kalistratova E.O. Reasons for color change in roofing granules colored by ceramic method. *Construction Materials*. 2018; 1-2:106-110. (rus.).
7. Maciek Rupa. Battling microorganisms. *Professional Roofing*. 2017; 47(4):36-42.
8. Kristen Ammerman. Algae the growing problem. *RCI Interface, Technical Journal of RCI*. 2007; 37-41.
9. *Algae Discoloration on Roofs*. Canadian asphalt shingle manufacturer association. Technical bulletin No. 13, June 2017. URL: https://www.casma.ca/algae-discoloration-on-roofs/?rq=ALGAE#.XBe7yuQUm_s.
10. Patent US 9,334,654 B2 (May 10, 2016). Roofing products including mixtures of algae-resistant roofing granules / Husnu M. Kalkanoglu, Keith C. Hong, Gregory F. Jacobs.
11. Jacobs J.L., Thakur R. How advances in algae — resistant roofing address the growing roof algae problem. *Proceeding of the Forth International Symposium on Roofing technology*. 2009; 99-103.
12. Patent US 7,060,658 B2 (Jun.13, 2006). Roofing granules / Ingo B. Joedicke.
13. Patent US9,408,383 B2 (Aug/ 9, 2016). Roofing granules / Pierre-Oliver Petit, Keith C. Hong, Gregory F. Jacobs, Kamila Plevakova.
14. Albin L., Walker R.W. Toxicity and binding of copper, zinc, and cadmium by the blue-green alga, *Chroococcus parisi*. *Water, Air, and Soil Pollution*. 1984; 23(2):129-139. DOI: 10.1007/bf00206971
15. Luchkin R.S. *Corrosion and protection of metal materials (structural and chemical factors) : electronic textbook*. Tolyatti, Tolyatti State University Publ., 2017; 239. (rus.).
16. Elek Lindner. Failure mechanism of copper antifouling coatings. *International Biodeterioration*. 1988; 24(4-5):247-253. DOI: 10.1016/0265-3036(88)90008-5
17. Patent US 20040139886A1 (Jul. 22, 2004). Low pigment costs algae — retardant roofing granule products containing metallic cooper / Ingo B. Joedicke.
18. Marshakov I.K. Selective corrosion of alloys. *Soros Educational Journal*. 2000; 6(4). (rus.).
19. Awadh S.M., Al Kharafi F.M., Ateya B.G. Selective dissolution of alpha brass in acid noncomplexing media. *Journal of The Electrochemical Society*. 2009; 156(3):114-121. DOI: 10.1149/1.3068332
20. Chervenko Y.V., Sokov V.N., Almatov A.S., Malinin A.S. Algae retardant granules. Application No. 2018132784/03(053701), 14.09.2018. (rus.).
21. Malinin A.S., Kalashnikova I.V., Rakhnianskaya A.A., Yaroslavov A.A. Adsorption of cationic polymers on the surface anionic glass microspheres. *High-molecular compounds, Series A*. 2012; 54(2):208-214. (rus.).

Received November 19, 2018

Adopted in a modified form on December 25, 2018

Approved for publication January 29, 2019

ABOUT THE AUTHORS: **Yuriy V. Chervenko** — Chief Technologist, factory “StroyMineral”, 1 Krovelnaya st., Uchaly, 453700, Bashkortostan, Russian Federation, chervenko@tn.ru;

Victor N. Sokov — Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of Department of Technology of Binders and Concretes, **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation, kaz@mgsu.ru;

Alexey S. Almatov — Postgraduate student of Department of Technology of Binders and Concretes, **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation, almatov@tn.ru.