

На правах рукописи



**Ушкина Виктория Валентиновна**

**ПЕНОБЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ  
ИЗ ПОСЛЕСПИРТОВОЙ БАРДЫ**

**Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата технических наук**

**Пенза – 2016**

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Черкасов Василий Дмитриевич**

Официальные оппоненты: **Белов Владимир Владимирович**,  
доктор технических наук, профессор,  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Тверской государственный  
технический университет», заведующий  
кафедрой «Производство строительных изделий  
и конструкций»

**Моргун Владимир Николаевич**,  
кандидат технических наук, доцент,  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Южный федеральный  
университет», доцент кафедры «Инженерно-  
строительные дисциплины»

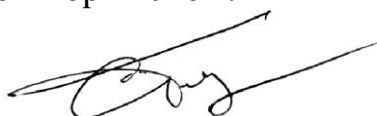
Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Ивановский государственный  
политехнический университет»

Защита состоится 28 декабря 2016 г. в 13-00 на заседании диссертационного совета Д212.184.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» по адресу: 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28, корпус 1, конференц-зал.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке Пензенского государственного университета архитектуры и строительства и на сайте <http://dissovet.pguas.ru/index.php/contact-us/d-212-184-01/82-68-ushkina-viktoriya-valentinovna>.

Автореферат разослан 28 октября 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Сергей Васильевич  
Бакушев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Тенденция роста стоимости топливно-энергетических ресурсов приводит к необходимости повышения теплозащиты зданий. Проблема снижения теплопотерь в зданиях потребовала создания эффективных теплоизоляционных материалов. Перспективными с этой точки зрения являются безавтоклавные ячеистые бетоны. Данная группа материалов обладает следующими достоинствами: негорючесть, биологическая стойкость, низкая теплопроводность.

Важнейшим компонентом в производстве пенобетонов является пенообразователь. В настоящее время преимущественно используются синтетические пенообразователи, которые не обеспечивают получение устойчивой пеномассы, отрицательно влияют на прочность пенобетона, не позволяют получить материалы низкой плотности, экологически опасны. Наиболее перспективными с этой точки зрения являются белковые пенообразователи. Они, как известно, формируют самые прочные высокократные субмикрометрические пены с высокой стойкостью. Однако нехватка сырья и энергоемкость производства препятствуют их широкому распространению. В связи с этим актуальной проблемой производства пенобетонов является получение пенообразователя из наиболее доступных белоксодержащих веществ. Ими могут стать белки, синтезируемые микроорганизмами.

Диссертационная работа выполнена в рамках НИР, поддержанной «Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере». Государственные контракты: № 9835р/14290 от 11.01.2012 г. и № 11726р/17210 от 05.04.2013 г.

**Степень разработанности темы.** Вопросы создания ячеистых бетонов являлись предметом научных исследований российских и зарубежных ученых. Большой вклад в развитие теории и практики их создания внесли Сахаров Г. П., Кривицкий М. Я., Баранов А. Т., Меркин А. П.,

Домбровский А. В., Чернышов Е. М., Рахимбаев Ш. М., Соловьева В. Я., Сватовской Л. Б., Аниканова Т. В. и др.

Исследование влияния свойств используемого сырья, условий получения пенобетона на структурообразование и качество итогового материала, совершенствование технологий, применяемых для его изготовления, позволили подготовить научный фундамент для создания пенобетонов с высокими эксплуатационными характеристиками. Фундаментальные работы, датированные 70-90-ми годами XX века, связанные с изучением пен (Тихомиров В. К., Перепелкин К. Е., Кругляков П. М. и др.), позволяют прогнозировать их поведение в составе сложных систем, таких как строительный раствор. Советские ученые (Хигерович М. И. и др.) внесли вклад в изучение влияния добавок ПАВ на растворные смеси, современные исследователи также уделяют особое внимание роли пенообразователей в технологии пенобетонов, в частности взаимодействию ПАВ пены с компонентами раствора, вопросам ее устойчивости и т.д. (Шахова Л. Д., Моргун В. Н. и др.). Большое количество работ посвящено изучению структурообразования и созданию оптимальной структуры ячеистых бетонов (Сахаров Г. П., Меркин А. П. и др.), изучению особенностей гидратации клинкерных материалов в присутствии ПАВ (Ребиндер П. А., Коломацкий А. С., Лесовик В. С. и др.) и влиянию твердой фазы на свойства пенобетонов (Рахимбаев Ш. М., Тарасенко В. Н., Моргун В. Н. и др.). Фундаментальные теоретические и практические аспекты технологий производства пенобетонов (метод сухой минерализации, метод вибровспучивания и т.д.) рассмотрены в работах Меркина А. П., Хигеровича М. И. и др.

Несмотря на большое количество трудов в данной области, многие вопросы, такие как создание высокоэффективного пенообразователя, который был бы экологически безопасным, дешевым и имел высокую кратность пены, и получения пенобетонов на его основе остаются до сих пор не решенными.

**Цель и задачи исследования.** Цель работы заключается в разработке и исследовании свойств теплоизоляционных и теплоизоляционно-конструкционных пенобетонов с использованием нового эффективного пенообразователя, полученного биологическим синтезом из послеспиртовой барды, изучением его функциональных свойств. Для реализации поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

– с позиций современных представлений биохимии о продуктах микроорганического синтеза обосновать пути и методы получения пенообразователя из послеспиртовой барды с использованием микробного синтеза;

– разработать и оптимизировать технологические параметры получения пенообразователя, исследовать его природу и основные физико-технические свойства;

– оптимизировать составы пенобетонов на основе полученного белкового пенообразователя по показателям прочности и плотности;

– установить основные физико-технические свойства пенобетонов;

– осуществить опытно-промышленное внедрение пенобетона на основе белкового пенообразователя.

### **Научная новизна исследования.**

1. Выявлены оптимальные параметры и закономерности получения теплоизоляционных и теплоизоляционно-конструктивных пенобетонов с использованием эффективного пенообразователя, изготовленного микробиологическим синтезом из послеспиртовой барды.

2. Научно обоснованы и экспериментально подтверждены способы получения пенообразователя из белков микробного синтеза, обеспечивающие высокую устойчивость пеномассы, мелкопористую однородную структуру, высокие физико-технические и эксплуатационные свойства пенобетона.

3. Получены аналитические зависимости, позволяющие прогнозировать различные функциональные характеристики пенообразователя и физико-

технические свойства пенобетонов от соотношения компонентов и технологических параметров.

4. Получены новые экспериментальные данные по созданию эффективного белкового пенообразователя и пенобетонов на его основе.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Теоретическая значимость работы состоит в выявлении закономерностей и оптимальных параметров при создании пенобетонов и пенообразователя, обеспечивающих высокие физико-технические свойства пенобетонов, с использованием фундаментальных научных положений биотехнологии, подбором необходимых штаммов микроорганизмов и оптимальных условий культивирования, позволяющих получить высокий эффект пенообразования, устойчивость пеномассы, достичь высоких физико-технических свойств пенобетона, исключить замедленное его твердение.

Практическая значимость работы заключается в разработке научно обоснованных технических и технологических параметров и режимов получения пенобетонов, эффективного промышленного пенообразователя для их производства, оптимальных составов пенобетонов, технологических схем производства пенобетонов и пенообразователя для их производства.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В основу методологии исследования положен системный подход, состоящий в теоретически обоснованном выполнении экспериментов с учетом концептуальных положений и поставленных задач, с выявлением критериев качества пенобетонов и пенообразователя, с анализом закономерностей их получения, с выделением главных, основополагающих, существенных факторов при создании пенобетонов.

Методологическая основа экспериментального исследования заключалась в разработке программы исследования, в выборе методов и средств измерений для проведения эксперимента, постановке эксперимента с применением методов математического планирования и последующим анализом результатов измерений.

Методы исследования. Исследование свойств, фазового состава, структуры, процессов твердения пенобетонов проведено с применением физико-механических и современных физико-химических методов. Изучение составов сырья для получения пенообразователя, температурных режимов и параметров получения, свойств молекул ПАВ, их адсорбирующей способности осуществлялось методами, регламентируемыми ГОСТ. При исследовании природы пенообразователя и его состава использовали тонкослойную хроматографию и ИК-спектроскопию. При проведении экспериментов применяли математические методы их планирования.

**Достоверность результатов** обеспечена применением современных методов исследований, использованием действующих государственных стандартов, нормативных документов и поверенного оборудования, воспроизводимостью и сопоставимостью результатов при большом объеме экспериментов.

**Положения, выносимые на защиту:**

- теоретические и экспериментальные обоснования получения пенобетонов на основе пенообразователя из послеспиртовой барды;
- результаты исследования влияния технологических и структурообразующих параметров на свойства пенобетонов;
- теоретическое и экспериментальное обоснование получения пенообразователя из послеспиртовой барды микробным синтезом и результаты экспериментальных исследований его свойств.

**Личный вклад автора** состоит в выборе темы исследования, анализе литературных источников, в планировании и проведении экспериментальных исследований, в обобщении и анализе полученных результатов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих внутривузовских, всероссийских и международных конференциях и семинарах: Всероссийской научной конференции «Молодежь – развитию региона» (Саранск, 2011 г.); Двенадцатой Международной научно-технической конференции

«Актуальные вопросы строительства и архитектуры» (Саранск, 2013 г.); научной конференции Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева «XLIV Огаревские чтения» (Саранск, 2015); XII Международной научно-практической конференции «Последние достижения европейской науки – 2016» (София, 2016).

**Публикации.** Основные положения диссертационной работы изложены в семи печатных работах, из них пять – в российских рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК МОиН РФ. Новизна технических решений, изложенных в диссертационном исследовании, подтверждена патентом РФ № 2597009 «Белковый пенообразователь».

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Диссертация содержит 192 страницы текста, в том числе 74 рисунка, 32 таблицы и список литературы, включающий 131 отечественный и зарубежный источник, 4 приложения.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранного направления исследований, сформулированы цель и задачи исследований, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, обоснованы методология и методы диссертационного исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приводится литературный обзор исследований отечественных и зарубежных авторов, посвященный структурообразованию ячеистых бетонов, применяемым пенообразователям для их производства, включая пенообразователи микробного синтеза. Приводятся характеристики материалов, применяемых для производства ячеистых бетонов, и показывается, что структурообразование пенобетона представляет собой сложный физико-химический процесс, зависящий не только от используемых



минеральных материалов, от применяемых технологий приготовления пенобетонных масс, но и от многофункциональных свойств пенообразователя.

Установлено, что пенообразователь, используемый при изготовлении пенобетона, оказывает существенное влияние на процессы структурообразования материала, его поровую структуру и прочность матрицы. Использование пенообразователей белковой природы предпочтительнее, чем применение их синтетических заменителей. Это связано с амфолитной макромолекулярной природой белковых ПАВ, особенностями их адсорбции на поверхности воздушных пузырьков, пластифицирующими свойствами биодобавки и ее экологичностью.

Установлено, что использование микробиологических приемов при получении пенообразователей для строительной индустрии до сих пор не получило широкого распространения в промышленности. Это связано с высокой стоимостью промышленных линий. Увеличение экономической эффективности производства пенообразователя может быть достигнуто за счет существенного сокращения времени и температуры гидролиза, рационального выбора микроорганизма и сырья, а также оптимизации условий выращивания культуры и процесса гидролиза полученной биомассы.

Выявлено, что перспективным общедоступным сырьем для микробиологической конверсии является послеспиртовая барда.

**Во второй главе** приведены характеристики применяемых материалов для получения пенообразователя и пенобетона на его основе и методы исследований.

В качестве сырья для получения пенообразователя использовали зерновую барду с ОАО «МордовспиртЪ», полученную при производстве спирта из смеси зерна пшеницы и ржи в соотношении 3:7. Микроорганизмами являлись штаммы ксилотрофных грибов базидиомицетов: *Pleurotus ostreatus* 813 (коллекционный номер F-276) – деструктор древесины, лигнина, синтезирует целлюлазы; *Geotrichum*

*candidum* СЗ-106 (номер в коллекции F-220) – производит целлюлолитические ферменты и *Geotrichum candidum* (штамм Б) – производит кормовую биомассу.

В качестве вяжущего для пенобетона применен портландцемент ЦЕМ I42,5 Б (ГОСТ 31108–2003) производства ОАО «Мордовцемент» (Республика Мордовия). Наполнителем была выбрана известняковая мука Атемарского месторождения (Республика Мордовия, Лямбирский район).

Микробиологические методы, регламентируемые действующими ГОСТ, включали: определение содержания азота, сырой клетчатки и сухих веществ в барде и мелассе; стерилизацию посуды и сред; поддержание и культивирование грибов; определение оптимального рН культивирования микроорганизмов; весовой метод определения концентрации биомассы; определение содержания белка по методу Лоури.

Методы изучения свойств пенообразователя содержали: постановку щелочного гидролиза, нахождение плотности раствора и класса поверхностно активных веществ (ПАВ), определение кратности и стойкости пены, вычисление содержания сухих веществ в пенообразователе, определение рН и поверхностного натяжения раствора ПАВ. Свойства молекул ПАВ и их природу исследовали методом тонкослойной хроматографии и ИК-спектроскопии.

Методы испытания цемента и бетона, регламентируемые действующими ГОСТ, включали: определение сроков схватывания вяжущего, нормальной густоты цементного теста, средней плотности, морозостойкости, теплопроводности, водопоглощения, усадки и прочности на сжатие.

При проведении экспериментов использовали математические методы планирования эксперимента.

**Третья глава** посвящена разработке пенообразующей добавки из биомассы микроорганизмов. Процесс получения пенообразователя из спиртовой барды разделяется на две стадии. На первой производится

обработка барды микроорганизмами, которая включает приготовление питательной среды на основе барды; подготовку инокулята; выращивание микробной биомассы. На продуктивность системы оказывают существенное влияние используемый микроорганизм, состав питательной среды, условия предварительной подготовки сред и культур, а также условия выращивания: температура, рН среды, скорость вращения мешалки (шейкера), время культивирования, способ выращивания. Вторая стадия – получение из культуральной жидкости пенообразователя.

Исследование трех микроорганизмов на способность к росту на среде, содержащей спиртовую барду, позволило установить, что максимальное количество биомассы накапливает штамм *Geotrichum candidum* ЗС-106. Он и был выбран для дальнейшего исследования.

Установлено, что для культивирования штамма *G. Candidum* ЗС-106 наиболее подходит среда, содержащая 6 % послеспиртовой барды в пересчете на сухое вещество и 0,4 % нитрата натрия. Выращивание штамма на этой среде необходимо вести в течение 5–6 суток при температуре 26–28 °С, интенсивности перемешивания 150 оборотов в минуту при рН 4,5–7. Наиболее предпочтительным является рН 4,5.

Разработаны технологические режимы получения пенообразователя из белоксодержащего сырья, полученного микробной конверсией послеспиртовой барды.

Гидролиз белоксодержащего сырья необходимо проводить при периодическом перемешивании и температуре 93 °С в течение двух часов. Содержание NaOH – 1 моль/л. После гидролиза раствор нейтрализуют 20 % раствором серной кислоты до рН 7,5–8,5. Гидролизат белоксодержащего сырья необходимо фильтровать через тканевый фильтр. Выявлено, что оптимальная температура фильтрации 35 °С.

С помощью ИК-спектроскопии проведено исследование структуры пенообразователя. Анализ показывает наличие характерного карбонильного поглощения (полоса амид-I) – пик 1 653 см<sup>-1</sup>, сопровождаемого несколькими

пиками, которые можно отнести к свободным аминокислотам, полипептидам и белкам. Пик амид-II фиксируется при  $1\ 559\ \text{см}^{-1}$ , что говорит о наличии вторичных амидов (пептидов, белков). Пик  $1\ 405\ \text{см}^{-1}$  косвенно свидетельствует о наличии первичных амидов (аминокислот), однако пик амид-II, характерный для первичных амидов, четко не выражен и ожидается в области  $1\ 600\text{--}1\ 650\ \text{см}^{-1}$ , где наблюдается несколько отдельных полос поглощения. Пик, зафиксированный при  $3\ 443\ \text{см}^{-1}$ , обусловлен валентными колебаниями NH вторичных амидов. Наличие одного пика в области  $1\ 130\text{--}1\ 080\ \text{см}^{-1}$  и другого, меньшего по размеру, в диапазоне  $680\text{--}610\ \text{см}^{-1}$  обусловлено сульфат-ионами.

С целью более детального выяснения качественного состава фракции свободных аминокислот была проведена тонкослойная хроматография на пластинах Sorbfil. В качестве носителя выступал силикагель, подвижная фаза была представлена смесью н-бутанол : ледяная уксусная кислота : дистиллированная вода в соотношении 4:1:1. В анализируемом образце присутствовали все аминокислоты, но большую часть из них составляли лейцин, глицин, глутаминовая кислота.

Пенообразователь оказывает существенное влияние на поверхностную активность раствора. Поверхностное натяжение на границе вода – воздух определяется активностью мицеллообразования, которая для получения пенообразователя достигает критических значений при концентрации сухих веществ 3 % по массе.

На кратность и водоотделение пенообразователя большое влияние оказывают такие факторы, как температура вспенивания и pH раствора. Оптимальная температура воды для приготовления рабочих растворов пенообразователя составляет  $59\text{--}62\ ^\circ\text{C}$ , а максимальная кратность наблюдалась в области pH от 6 до 8. Большое влияние на качество пенообразователя оказывает его концентрация в водном растворе. В результате проведенных исследований было установлено, что оптимальная

концентрация пенообразователя в водном растворе, обеспечивающая максимальный выход пены при одинаковом расходе добавки, составляет 2 %.

Для достижения максимального пенообразующего эффекта перед использованием пенообразователя необходимо выдержать при температуре 20 °С. Для раствора с концентрацией сухих веществ 2 % по массе время выдержки составило 30 мин. При этом раствор стабильно сохраняет набранную кратность в течение не менее 1 часа.

Важной эксплуатационной характеристикой пенообразователя является стабильность ее свойств при хранении и замораживании. Было определено, что у раствора с концентрацией сухих веществ 2 % снижения кратности и водоотделения при замораживании не происходит. При хранении пенообразователя в течение месяца эти показатели также не изменились. Хранение пенообразователя в холодильнике при температуре (2±2) °С показало, что он сохраняет свои свойства в течение 6 месяцев. При высоких температурах (40 °С) модификатор теряет 5 % от начальной кратности в первый месяц экспозиции, 11 и 16 % – в последующие. Это связано с микробиологической контаминацией и порчей добавки. Остановить развитие микроорганизмов можно, добавив медный купорос.

Проведенные исследования показали, что добавка сульфата меди приводит к снижению начальной кратности пены, но способствует более длительному ее сохранению при температуре 25 °С. Установлено, что оптимальная концентрация сульфата меди составляет 0,5 г/л. При этом сохранность пенообразователя увеличилась до 6 месяцев. Для сохранения его свойств (кратность, водоотделение) применяют стабилизирующие добавки.

Проведенные эксперименты по изучению влияния стабилизирующих добавок (сульфатов железа (II) и (III), меди (II), алюминия, хлорида калия) на свойства пенообразователя с концентрацией сухих веществ 2,5 % показали, что максимальный стабилизирующий эффект оказывает сульфат железа (III). Оптимальное его количество – 0,32 % по массе.

Оптимальным условием приготовления пены будем считать следующий режим: вспенивание двухпроцентного раствора пенообразователя с внесением 0,3 % стабилизатора в течение 3 минут, при этом температура воды разбавления должна быть 40 – 60 °С, рН пенообразователя – 7–8.

Исследована стойкость пены в цементном растворе, от которой зависит плотность получаемой пеномассы и пенобетона. Показано, что коэффициент стойкости пены в цементном растворе равен 92,2 %. Он нарастает при увеличении содержания наполнителя, но при увеличении плотности получаемого пенобетона достигает максимума при более низких значениях концентрации наполнителя. Так, при плотности 500 кг/м<sup>3</sup> максимальное значение коэффициента  $\alpha$  было зафиксировано при концентрации наполнителя 50 % от количества вяжущего, а при плотности 700 кг/м<sup>3</sup> – при 40 %. Это связано с тем, что плотность используемого раствора растет, а прочность образуемых межпоровых перегородок падает при увеличении содержания наполнителя.

В таблице 1 приведены физико-химические свойства пенообразователя.

Таблица 1 – Физико-химические свойства пенообразователя

Свойство	Значение
Плотность раствора при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	1,060–1,080
Содержание сухих веществ, % по массе	9,8–10,0
Содержание органического компонента от общего содержания сухих веществ, %	24–25
рН	7,5–8,5

**Четвертая глава** посвящена разработке составов пенобетона на основе пенообразователя из послеспиртовой барды. Для проведения исследований были выбраны пенобетоны с плотностью 300, 500 и 700 кг/м<sup>3</sup>. В качестве наполнителя использовалась известняковая мука. В результате проведенных

исследований установлено, что полное промешивание пеномассы достигается при скорости вращения лопастей миксера 100–200 об/мин. При больших значениях резко уменьшается значение коэффициента стойкости пены в растворе  $\alpha$ . При этом возрастает плотность полученного пенобетона.

Для установления влияния на прочность пенобетона соотношения компонентов и условий приготовления пеномассы проведены исследования с использованием метода математического планирования. В связи с этим принята математическая модель в виде двухфакторного плана второго порядка, в качестве варьируемых факторов были выбраны время перемешивания и количество наполнителя. Параметрами оптимизации были средняя плотность, прочность материала на сжатие, осадка. Для объективной оценки прочности образцов и исключения влияния плотности на прочностные свойства был использован коэффициент конструктивного качества (ККК). По результатам исследований получены математические зависимости, описывающие изменение характеристик пенобетона (средняя плотность, осадка, прочность на сжатие, ККК) с плотностью 700, 500 и 300 кг/м<sup>3</sup> в зависимости от величины исследуемых факторов.

Анализ полученных результатов для пенобетона с плотностью 700 кг/м<sup>3</sup> показывает, что оба фактора оказывают значительное влияние на ККК. При снижении содержания наполнителя и увеличении времени перемешивания данный показатель возрастает. Анализ изменения средней плотности свидетельствует, что рост значений обоих факторов приводит к ее увеличению, однако содержание наполнителя оказывает в три раза более выраженное действие. Выявлено, что для приготовления пеномассы заданной плотности необходимо добавлять 20 % по массе наполнителя и перемешивать пеномассу в течение трех минут.

Для пенобетонов плотностью 500 и 300 кг/м<sup>3</sup> коэффициент конструктивного качества и плотность получаемого пенобетона уменьшаются с увеличением содержания наполнителя и, наоборот,

возрастают с увеличением времени перемешивания пенобетонной массы. Для этих пенобетонов необходимое время перемешивания составляет 4,5 минуты.

В таблице 2 приведены составы пенобетонов разной плотности.

В процессе исследования было установлено влияние пенообразователя на свойства цементного камня. Так, гидролизат влияет на сроки начала схватывания, однако при его концентрации в растворе до 0,45 % это влияние незначительно. Добавление белкового гидролизата в цементно-водную суспензию в количестве 0,3 % от массы цемента приводит к снижению нормальной густоты цементного теста с 27 до 25 %. Это вызвано тем, что белковый пенообразователь обладает пластифицирующими свойствами. Прочность образцов под действием гидролизата на вяжущее на третьи сутки твердения снижается относительно бездобавочного состава, что является следствием замедления процессов гидратации и структурообразования. При внесении добавки в небольших количествах (0,3 %) к 28-м суткам твердения прочность образцов увеличивается на 2 %. Однако при больших концентрациях гидролизата (0,6 %) происходит снижение прочности.

Таблица 2 – Составы пенобетонов

Материалы	Плотность пенобетона, кг/м <sup>3</sup>		
	300	500	700
Цемент, кг	209	348	487
Известняковая мука, кг	52	87	122
Вода, кг	167	239	304
Гидролизат, л	12,0	10,1	8,3
Стабилизатор (раствор сульфата железа III 20 %), л	0,9	0,8	0,6
Вода для приготовления пенообразователя, л	47,0	39,4	32,5



С помощью рентгенофазного анализа установлено, что при гидратации силикатных составляющих цементного клинкера в присутствии протеинового пенообразователя алит и белит меньше взаимодействуют с водой, а это приводит к более низкой интенсивности формирования новообразований. Учитывая, что силикатные фазы в цементном камне являются основными носителями прочности, при введении в цементные системы протеинового пенообразователя следует избегать его чрезмерной дозировки.

Исследована кинетика набора прочности пенобетоном. Установлено, что на третьи сутки твердения он набирает 40–69 % прочности, а на седьмые сутки – 67–83 %.

Исследована морозостойкость пенобетонов. Для пенобетона плотностью 700 кг/м<sup>3</sup> показана марка морозостойкости F35, что соответствует требованиям ГОСТ 10060.1–95.

Установлено, что усадка разработанных пенобетонов отвечает нормам ГОСТ 25485–89.

Определены коэффициенты теплопроводности пенобетона плотностью 300, 500 и 700 кг/м<sup>3</sup>. Они составили 0,083, 0,103 и 0,155 Вт/(м·°С) соответственно. Прочность пенобетонов плотностью 300, 500 и 700 кг/м<sup>3</sup> на 28 сутки по данным лабораторных исследований составила 0,5; 1,5 и 2,8 МПа соответственно.

Изучены водопоглощение и пористость пенобетона. Установлено, что в разработанных пенобетонах преимущественно присутствуют замкнутые поры с однородными размерами. Их объем составляет 55 %. Водопоглощение для пенобетона плотностью 518 кг/м<sup>3</sup> составило 38 % по массе.

**В пятой главе** разработаны технологическая схема получения пенообразователя и схема производства пенобетона на основе пенообразователя из спиртовой барды.

В основу предлагаемой технологической схемы производства пенобетона на базе пенообразователя из спиртовой барды был положен

двухстадийный способ получения пенобетона. Он включает ряд технологических операций: приемка и хранение компонентов (известняковая мука, цемент, пенообразователь, стабилизатор, вода); дозирование компонентов, приготовление раствора в смесителе и пены в пеногенераторе; приготовление пенобетонной массы путем смешивания полученной пены и раствора; формование пенобетона; твердение и дозревание пенобетонных изделий; упаковка.

Для пенобетона плотностью  $700 \text{ кг/м}^3$  стадии представлены формованием, твердением, дозреванием изделий и упаковкой. Пенобетоны меньшей плотности ( $300$  и  $500 \text{ кг/м}^3$ ) нуждаются в температурной обработке (при  $50-60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) для увеличения скорости набора распалубочной прочности. В качестве варианта пенобетонная масса может заливаться монолитным слоем в пустоты стен.

Опытно-промышленное внедрение технологии производства пенобетона на основе пенообразователя из послеспиртовой барды осуществлялось на предприятии ООО «Промстрой» г. Саранска. Установлено, что при использовании разработанного пенообразователя можно получать пенобетоны, отвечающие требованиям ГОСТ.

Принципиальная схема производства пенообразователя строится по классической схеме, включающей приготовление питательной среды, инокулята и выращивание культуры. Для этого из емкости для хранения спиртовой барды через дозатор она подается в смеситель. Затем туда же подается нитрат натрия в виде раствора. Режим дозирования определяется характеристиками исходного сырья, для чего в лаборатории анализируется содержание сухих веществ. Объем воды для разбавления рассчитывается так, что конечная концентрация сухих веществ барды составляет  $6 \%$  по массе и нитрата натрия  $0,4 \%$  по массе. После приготовления среды производят корректировку рН за счет добавления двадцатипроцентного раствора серной кислоты. Индикация рН ведется с помощью рН-метра, вмонтированного в

конструкцию смесителя. Перемешивание ведут в течение 3–4 минут до равномерного распределения компонентов.

Культуру, полученную на жидких средах, переносят в биореактор в количестве 0,5–5 %. Туда же подается основная среда культивирования, полученная в смесителе на спиртовой барде. Культивирование ведут при температуре 26–28 °С при постоянном перемешивании мешалкой (150 об/мин) в течение 4–5 суток. По достижении необходимой концентрации биомассы она подается на приготовление пенообразователя. Смесь выдерживают при температуре 93 °С при постоянном перемешивании в течение двух часов. Затем гидролизат нейтрализуют добавлением через дозатор двадцатипроцентного раствора серной кислоты до рН 7–8. Гидролизат проходит через теплообменник с противотоком (с холодной водой), снижая температуру до 35–40 °С, затем подается в фильтрующую установку, а полученный фильтрат сливается в промежуточную емкость и фасуется в бочки. При необходимости в промежуточную емкость через дозатор вносится сульфат меди в количестве 0,5 % от массы пенообразователя.

Разработаны технические условия на пенообразователь (ТУ 2480-002-02069964-2015). Опытное-промышленное производство пенообразователя осуществлено на ООО «ЭМ-Биотех» (г. Новосибирск).

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

### **Итоги выполненного исследования**

1. Теоретически и экспериментально обосновано получение пенообразователя из послеспиртовой барды с помощью микробного синтеза и неавтоклавного пенобетона на основе этого пенообразователя.

2. Установлено влияние количества наполнителя и времени перемешивания на прочность, плотность и коэффициент конструктивного качества пенобетона. Показано, что наиболее подходящим наполнителем пенобетона является известняковая мука. Для пенобетонов с плотностью 300,

500, 700 кг/м<sup>3</sup> ее количество должно составлять 20 % по массе. Максимальная прочность достигается при перемешивании пеномассы в течение 3–4,5 мин.

3. Разработаны составы пенобетонов с плотностью 300, 500 и 700 кг/м<sup>3</sup>. Для пенобетона с плотностью 700 кг/м<sup>3</sup> содержание цемента должно составлять 488,7 кг, наполнителя – 122 кг, пенообразователя – 41,4 л, воды – 304 кг на 1 м<sup>3</sup>; для пенобетона с плотностью 500 кг/м<sup>3</sup> необходимо цемента 348 кг, наполнителя – 87 кг, пенообразователя – 50,3 л, воды – 239 кг на 1 м<sup>3</sup>; для пенобетона с плотностью 300 кг/м<sup>3</sup> необходимо цемента 209 кг, наполнителя – 52 кг, пенообразователя – 59,9 л, воды – 167 кг на 1 м<sup>3</sup>.

4. Исследовано влияние пенообразователя на сроки схватывания цемента. Установлено, что при внесении гидролизата в количестве до 0,45 % от массы цемента сроки схватывания практически не изменяются. Исследована кинетика набора прочности пенобетона. Установлено, что на третьи сутки твердения пенобетон набирает 40–69 % прочности, а на седьмые сутки – 67–83 %.

5. С помощью рентгенофазного анализа установлено, что при гидратации силикатных составляющих цементного клинкера в присутствии протеинового пенообразователя алит и белит меньше взаимодействуют с водой, а это приводит к более низкой интенсивности формирования новообразований. Учитывая, что силикатные фазы в цементном камне являются основными носителями прочности, при введении в цементные системы протеинового пенообразователя следует избегать его чрезмерной дозировки.

6. Исследована морозостойкость пенобетонов. Для пенобетона плотностью 700 кг/м<sup>3</sup> установлена марка морозостойкости F35, что соответствует требованиям ГОСТ 10060.1–95. Усадка разработанных пенобетонов отвечает нормам ГОСТ 25485–89. Коэффициенты теплопроводности пенобетона плотностью 300, 500 и 700 кг/м<sup>3</sup> соответственно равны 0,083, 0,103 и 0,155 Вт/(м·°С). Установлено, что в

разработанных пенобетонах преимущественно присутствуют замкнутые поры с однородными размерами.

7. Установлено, что наиболее эффективным продуцентом биомассы на послеспиртовой барде является штамм *Geotrichum candidum* ЗС-106. Выявлено, что для культивирования этого штамма наиболее подходит среда, содержащая 6 % послеспиртовой барды в пересчете на сухое вещество и 0,4 % нитрата натрия. Показано, что выращивание штамма необходимо вести в течении 5–6 суток при температуре 26–28 °С, интенсивности перемешивания 150 об/мин и рН 4,5.

8. Разработаны технологические режимы получения пенообразователя из белоксодержащего сырья, полученного микробной конверсией послеспиртовой барды. Установлено, что гидролиз белоксодержащего сырья необходимо проводить при температуре 93 °С в течение двух часов при периодическом перемешивании. Содержание NaOH 1 моль/л. Показано, что гидролизат белоксодержащего сырья необходимо фильтровать. Выявлено, что оптимальная температура фильтрации 35 °С.

9. Изучена природа пенообразователя методом ИК-спектроскопии. Установлена его белковая природа. Показано, что пенообразователь содержит пептидные компоненты и свободные аминокислоты (глицин, глутамат, лейцин и т.д.).

10. Исследованы основные свойства пенообразователя. Выявлено, что его плотность 1,060–1,080 г/см<sup>3</sup>; рН – 7,5–8,5; содержание сухих веществ 9,8–10,0 %, в том числе количество органического компонента 24–25 %. Установлено, что максимальный выход пены наблюдается при использовании пенообразующего раствора с концентрацией сухих веществ 2 %.

11. Выявлено, что хранить пенообразователь без потери свойств можно при температуре 9 °С в течение шести месяцев. Для увеличения срока хранения при комнатной температуре до шести месяцев необходимо использовать добавку, ингибирующую рост микроорганизмов. Выявлено, что

наиболее эффективной ингибирующей добавкой является сульфат меди при содержании 0,5 %. Исследовано поведение пенообразователя при замораживании. Показано, что при замораживании пенообразователя происходит снижение кратности на 10,6 %, а водоотделение за один час не меняется.

12. Установлены оптимальные условия использования пенообразователя при производстве пенобетона. Выявлено, что температура воды разбавления должна быть 40–60 °С, рН пенообразователя – 7–8, время предварительной выдержки раствора пенообразователя – 30 мин, концентрация сухих веществ в пенообразующем растворе – 2 %, стабилизатора – 0,3 % по массе, время вспенивания – 3 мин. Изучено поведение пены в цементном растворе. Установлено, что коэффициент ее стойкости равен 92,2 %.

13. Разработана технологическая схема производства пенообразователя, состоящая из участков приготовления питательной среды, инокулята, выращивания биомассы микроорганизма и производства пенобетона на основе пенообразователя из послеспиртовой барды.

14. Проведено промышленное внедрение разработанных технологий производства пенообразователя и пенобетона на его основе.

### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы**

1. Разработанный пенообразователь из послеспиртовой барды перспективен для производства широкого спектра ячеистых бетонов, в том числе пенобетонов с дисперсным армированием.

2. Пенобетоны на основе пенообразователя из послеспиртовой барды перспективны для использования в качестве теплоизоляционных и теплоизоляционно-конструкционных материалов в зданиях и сооружениях с высокими требованиями по теплозащите в любых регионах России.

3. Результаты диссертационного исследования составляют методологическую основу для продолжения исследований по созданию

широкого спектра экологически чистых биоПАВ для производства строительных материалов при использовании предложенных критериев контроля качества.

**ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ  
ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ**

*Публикации в российских рецензируемых научных изданиях,  
включенных в перечень ВАК:*

1. Марков С. В. Белковый пенообразователь для производства ячеистых бетонов зданий и сооружений / С. В. Марков, В. Д. Черкасов, **В. В. Ушкина** // Естественные и технические науки. – 2015. – № 5 (83). – С. 190–192.

2. Черкасов В. Д. Белковый пенообразователь на основе продуктов микробного синтеза для производства ячеистых бетонов / В. Д. Черкасов, **В. В. Ушкина** // Региональная архитектура и строительство. – 2015. – № 2 (23). – С. 51–56.

3. Черкасов В. Д. Пенобетоны на основе белкового пенообразователя из послеспиртовой барды / В. Д. Черкасов, **В. В. Ушкина** // Региональная архитектура и строительство. – 2015. – № 4 (25). – С. 12–17.

4. **Ушкина В. В.** Белковый пенообразователь для производства ячеистых бетонов / **В. В. Ушкина**, В. Д. Черкасов // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 9. – С. 516–522.

5. Черкасов В. Д. Пенобетоны на основе пенообразователя микробного синтеза / В. Д. Черкасов, В. В. Ерастов, **В. В. Ушкина** // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 9. – С. 523–527.

*Патенты:*

6. Пат. 2597009 Российская Федерация, МПК, С04В 38/10. Белковый пенообразователь / В. Д. Черкасов, В. И. Бузулуков, **В. В. Ушкина** ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва» – № 2015122946/03 ; заявл. 15.06.2015; опубл. 10.09.2016.

*Публикации в других изданиях:*

7. Черкасов В. Д. Пенобетоны на основе белкового пенообразователя из послеспиртовой барды / В. Д. Черкасова, **В. В. Ушкина** // Последние достижения на европейската наука – 2016: материалы за XII международна научна практична конференция – София : «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2016. – С. 76 – 79.

8. **Ерастова В. В.** (Ушкина) Спиртовая барда : Объемы, состав и свойства, биологические методы утилизации, перспективы использования в технологии строительных материалов / В. В. Ерастова, В. Д. Черкасов, В. И. Бузулуков //Актуальные вопросы архитектуры и строительства : материалы Двенадцатой Междунар. науч.-техн. конф. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2013. – С. 140–147.



Подписано в печать 26.10.16. Объем 1,5 п. л.  
Тираж 100 экз. Заказ № 1476.  
Типография Издательства Мордовского университета  
430005, г. Саранск, ул. Советская, 24