

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

На правах рукописи



Ушкина Виктория Валентиновна

**ПЕНОБЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ
ИЗ ПОСЛЕСПИРТОВОЙ БАРДЫ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор,
член-корреспондент РААСН
ЧЕРКАСОВ Василий Дмитриевич



Саранск – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЯЧЕИСТЫЕ БЕТОНЫ	11
1.1. Структурообразование ячеистых бетонов	11
1.2. Пенообразователи для ячеистых бетонов. Свойства. Классификация. Экологические характеристики	22
1.3. Пенообразователи микробного синтеза. Биологические поверхностно- активные вещества	37
1.4. Выводы по главе	52
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	54
2.1. Характеристика материалов.....	54
2.1.1. Барда	54
2.1.2. Микроорганизмы	55
2.1.3. Цемент	57
2.1.4. Минеральный наполнитель	59
2.2. Методы исследования	59
2.2.1. Микробиологические методы	59
2.2.1.1. Исследование исходных материалов	59
2.2.1.2. Стерилизация посуды и сред	59
2.2.1.3. Поддержание культуры <i>G. candidum</i>	60
2.2.1.4. Культивирование <i>G.candidum</i>	60
2.2.1.5. Определение оптимального pH культивирования микроорганизма	60
2.2.1.6. Весовой метод определения концентрации биомассы	61
2.2.1.7. Определение содержания белка по методу Лоури	61
2.2.2. Методы изучения свойств пенообразователя	63
2.2.2.1. Метод постановки щелочного гидролиза	63
2.2.2.2. Определение плотности раствора ПАВ	63
2.2.2.3. Определение кратности пены	64

2.2.2.4. Определение стойкости пены	64
2.2.2.5. Определение класса поверхностно-активного вещества	64
2.2.2.6. Определение содержания сухих веществ	65
2.2.2.7. Определение поверхностного натяжения	66
2.2.2.8. Определение pH	66
2.2.2.9. Метод тонкослойной хроматографии	67
2.2.3. Методы испытания цемента и бетона	67
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ИЗ БИОМАССЫ МИКРООРГАНИЗМОВ	68
3.1. Выбор микроорганизмов и условий их культивирования	68
3.2. Разработка технологических режимов глубинного культивирования микроорганизмов.....	75
3.3. Разработка технологических режимов получения пенообразователя из биомассы	78
3.4. Исследование структуры пенообразователя	86
3.5. Исследование свойств пенообразователя	90
3.6. Исследование влияния стабилизирующих добавок на свойства пенообразователя	99
3.7. Разработка технологических режимов получения пены из пенообразователя	103
3.8. Исследование стойкости пены в цементном растворе	115
3.9. Выводы по главе	116
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ПЕНОБЕТОНА НА ОСНОВЕ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ ИЗ ПОСЛЕСПИРТОВОЙ БАРДЫ	119
4.1. Разработка составов пенобетонов	119
4.2. Исследование влияния пенообразователя на свойства цементного камня ...	137
4.3. Исследование структурообразования пенобетона на основе пенообразователя из послеспиртовой барды	138
4.4. Исследование свойств пенобетона	141

4.5. Выводы по главе	148
ГЛАВА 5. ПРОМЫШЛЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ	150
5.1. Разработка технологической схемы получения пенообразователя	150
5.2. Разработка технологической схемы производства пенобетона на основе пенообразователя из послеспиртовой барды	155
5.3. Опытное производство пенобетона	157
5.4. Рекомендации по подбору составов пенобетонов на основе пенообразователя из послеспиртовой барды	157
5.5. Расчет экономической эффективности внедрения пенообразователя	160
5.6. Выводы по главе	161
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	163
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	167
Приложение А Инструкция по введению технологического процесса приготовления пенообразователя из послеспиртовой барды	181
Приложение Б Акт	184
Приложение В Пеноконцентрат «Биопор». Технические условия.....	185
Приложение Г Акт	192

ВВЕДЕНИЕ

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 высокочастотные 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 по НИР, поддержанной «Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере». Государственные контракты: № 9835p/14290 от 11.01.2012 г. и № 11726p/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., Пинскер В. А., Домбровский А. В., Чернышов Е. М. 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 т.д.). 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, 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 ГОСТом. 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 7 печатных работах, из них 5 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.

ГЛАВА 1. ЯЧЕИСТЫЕ БЕТОНЫ

1.1. Структурообразование ячеистых бетонов

Пенобетон – один из самых эффективных строительных материалов. Используется как в монолитном виде, так и в виде изделий. Его применяют в качестве теплоизоляционного, конструкционного или теплоизоляционно-конструкционного материала [61].

Пенобетон неавтоклавного твердения характеризуется нужной теплопроводностью, негорючестью, долговечностью, экологичностью, относительной простотой технологии [119]. Он огнестоек, обладает высокими тепло-, звуко- и пароизоляционными свойствами, достаточно дешев. Неавтоклавный пенобетон позволяет получить прочный материал с низким расходом цемента [106]. Его достаточно широко используют в индивидуальном и сельскохозяйственном строительстве [99].

При плотности меньше 500 кг/м^3 , пенобетон неавтоклавного твердения уступает газобетону и полистиролбетону. Он расслаивается и оседает при формировании, медленно твердеет, требует выдержки перед распалубкой и более медленно набирает невысокую прочность. Кроме этого обладает повышенной влажностью, усадкой, низкой трещиностойкостью, нестабильностью показателей [99]. Проблема неавтоклавного пенобетона – необходимость получения прочностных показателей, сравнимых с автоклавным бетоном той же плотности [13]. При этом необходимо одновременно обеспечить высокую прочность и пористость. Решение этой проблемы заключается в создании оптимальной пористой структуры и повышении прочности матрицы [113].

Для повышения прочности матрицы пенобетонов пользуются классическими приемами [13, 99, 113]: снижение водоцементного отношения, использование дисперсно-волоконных армирующих добавок, применение ускорителей твердения, повышение активности вяжущего, применение

тонкодисперсных минеральных модификаторов, модификация полимерными эмульсиями, совершенствование и разработка новых методов получения пенобетонных смесей.

Снижение водоцементного отношения производят за счет использования пластификаторов. Для обеспечения прочности пластифицирующие добавки лучше применять совместно с эффективными стабилизаторами (акриловыми загустителями) [13].

Дисперсная арматура оказывает положительное влияние на агрегативную устойчивость макроструктуры пенобетонных смесей и является эффективным инструментом управления свойствами пенобетона в широком диапазоне значений, позволяя изготавливать массивы пенобетона высотой до 2-х метров [65].

Ускорители твердения представляют собой комплексные добавки, включающие в себя пенообразователь, пластификатор, ускоритель и стабилизатор. Они не должны образовывать нежелательные продукты при взаимодействиях между собой. Требуется исследование элементов сложных смесей с целью выявления пластифицирующего или загущающего действия [13].

Повышение активности вяжущего положительно влияет на прочность пенобетона.

Многие работы посвящены изучению влияния тонкодисперсных добавок на прочность пенобетонов [13, 100, 106, 117]. Показано, что замена 20 % цемента на минеральный компонент (зола, $S_{уд} = 6000 \text{ см}^2/\text{г}$) приводит к снижению интенсивности разогрева смеси при гидратации, что, в свою очередь, увеличивает трещиностойкость пенобетона и уменьшает усадочные деформации в материале [117]. При измельчении до 5–10 мкм пальмовая и рисовая зола приобретает пуццоланические свойства, способствующие снижению расхода цемента, усадки и водопоглощения поробетона средней плотности 1400–1500 кг/м³ при прочности 8–10 МПа [100]. При добавлении 15–20 % микрокремнезема прирост прочности достигал 60 % [106]. Прочность возрастает в марочном возрасте за счет

бронирования межпоровых перегородок частицами с высокой удельной поверхностью. Необходимо обеспечить прогрев; в противном случае гидратация цемента может замедлиться, а время набора распалубочной прочности – увеличиться [117]. При использовании тонкодисперсных добавок рекомендуется применять активаторы их твердения. Стоит учитывать и основность добавки. К кислым добавляют продукты щелочного характера и наоборот [13].

Избыточное введение зол и шлаков может привести к уменьшению прочности образцов и разрушению материала [106]. Это происходит в процессе твердения в результате реакции между CaO , Al_2O_3 и SO_3 , при которой образуются большие по объему кристаллы гидросульфатоаллюминатов кальция (этtringит) [13].

Ввод в бетонную смесь наноразмерных частиц микрокремнезема диаметром 100 нм существенно влияет на долговечность бетонной структуры. Увеличение прочности объясняется заполнением пор и образованием дополнительного количества гидросиликатов кальция при реакции микрокремнезема и гидроксидом кальция. Введение углеродных нанотрубок в количестве 1 % от массы цемента приводит к росту прочности на сжатие в возрасте 14 суток [126].

Модификация полимерными эмульсиями [99] пенобетона плотностью 200–300 кг/м³ повышает прочность. Введение 3,5 % полимерной добавки приводит к модификации структуры пенобетона с сохранением огнестойкости материала (пенобетон Экстрапор) [13].

Совершенствование и разработка новых методов получения пенобетонных смесей – один из способов улучшения структуры пенобетона. Для уменьшения экранирующего действия ПАВ предложен пенофлотационный способ. При этом одновременно происходят поризация, перемешивание и активизация исходной смеси. Одностадийность процесса позволяет снизить расход пенообразователя, водоцементное отношение, увеличить скорость твердения и устойчивость пенобетонной смеси [99].

В обзоре результатов конференции «Пенобетон – 2007» [121] приводятся данные исследований, посвященных разработке разрядно-импульсного воздействия на цементные системы. Применение этого подхода позволяет увеличить прочность цементной матрицы, если число импульсов соответствует кажущейся энергии активации структурообразования и само воздействие осуществляется в течение 10–20 минут после затворения.

Затвердевшая поровая структура пенобетонов представляет собой тонкие слои. В работе [11] авторы констатируют ограниченность применения классической технологии приготовления пенобетона, в достижении оптимальной структуры, основанной на использовании всего двух компонентов: цемента и наполнителя. Совершенствование поровой структуры пенобетонов не дает улучшения теплофизических свойств, так как коэффициент теплопроводности при температуре до 30–40 °С зависит от толщины теплового пограничного слоя, и до температуры 100 °С размер пор очень слабо влияет на него [96]. В работе [115] показано, что чем больше плотность материала, тем меньшее влияние оказывает размер пор на коэффициент теплопроводности. При увеличении плотности и размера пор теплопроводность материала увеличивается. С другой стороны, поровая структура предопределяет физико-механические свойства и долговечность материала [96]. В исследовании [64] показано, что прочность пенобетона не зависит от прочности материала межпоровых перегородок, а определяется их толщиной, конфигураций и протяженностью.

На поровую структуру пенобетона оказывает влияние используемое вяжущее. В работе [44] в качестве вяжущего была использована смесь, основным компонентом которой была эффузионная перлитовая порода. Авторы показали, что средний диаметр пор в этом случае составляет 400–450 мкм, в то время как при использовании портландцемента – 560–600 мкм. Это было объяснено мягкой минерализацией пены, без ее гашения, что было достигнуто за счет снижения водопотребности твердой части пеномассы.

Высокое качество пенообразователя (высокая кратность и стабильность в цементном растворе) позволяет добиться оптимальной поровой структуры пенобетона [113].

Свойства пенообразователя можно улучшить. Так, стойкость пены можно увеличить введением добавок. Заряд добавки должен быть противоположен по знаку заряду пенообразователя, а по значению – близким к нему. При добавлении оксида магния в дозировке до 10 % повышается стойкость пены на анионном пенообразователе. При дозировке 10–20 % качество пены падает. Карбонат кальция в дозировке 15–20 % увеличивает стойкость пены любого типа [97].

В работе [113] показано увеличение кратности пены при введении в нее минерального порошка, знак заряда поверхности которого одинаков со знаком заряда полярной группы пенообразователя, а, следовательно, и со знаком заряда поверхности воздушного пузырька. Причиной увеличения кратности становится электростатическое взаимодействие между минералом и гидрофобной частью ПАВ. Пены из амфолитных пенообразователей наименее подвержены действию заряда минеральных частиц раствора.

Однако кратность пены важна не столько сама по себе, сколько в сочетании с используемой технологией приготовления пенобетона. В работе [57] сделан вывод, что при использовании метода сухой минерализации наиболее подходящей кратностью пены становится кратность, равная четырем. Это обусловлено тем, что межпоровые перегородки толстые, а сами пузырьки имеют вид сфер, что позволяет получить пенобетон с замкнутой мелкопористой структурой с толстыми перегородками. Увеличение кратности пены до 6 приводит к формированию открытых пор, а использование пен кратностью выше 15 авторы считают нецелесообразным. Использование высокократных пен требует использования традиционной технологии изготовления пенобетона, что приводит к гашению значительной части пены и формированию структур, богатых открытыми порами. Авторы считают оптимальным использование метода «обжатия-релаксации», при котором приготовление пеномассы ведут при

повышенном давлении, что позволяет искусственно снизить кратность пены до 4–6, и обеспечить высокие прочностные характеристики, за счет использования сравнительно низких В/Т и формирования замкнутой пористой структуры.

Поэтому одним из основных путей радикального совершенствования технологии и повышения качества поробетона является научно-обоснованный выбор пенообразователей [100].

Исторически в 30–х годах применялся растворный способ приготовления пенобетона. Пенообразователем служили природные вещества: нефтяные сульфокислоты, щелочные гидролизаты белков, продукты лесохимического производства [114]. Органические пенообразователи природного происхождения – гидролизаты протеина не отличались стабильностью свойств (качеством) [61]. Позже доминирующее положение заняли синтетические пенообразователи. Большинство синтетических пенообразователей сейчас представлено производными сульфокислот и оксипроизводных карбоновых кислот с длиной цепи C_{14} – C_{19} [114]. Они относятся к низкомолекулярным анионактивным ПАВ [115], которые оказывают отрицательное влияние на прочность пенобетона.

До последнего времени для подбора состава пенобетона пользовались расчетно-экспериментальным методом, изобретенным в середине XX века. Этот метод не учитывает особенности взаимодействия минерального сырья и ПАВ [67].

В составе клинкера выделяют четыре основных минерала, частицы каждого из них имеют свой поверхностный заряд. Гидролиз, хемосорбция и гидратация сопровождают адсорбцию на поверхности цементных частиц. Поэтому, локально возможны изменения рН среды до 11,5–12 в межпоровой влаге. Происходит изменение заряда частиц. Алит и белит заряжаются отрицательно, алюминаты и алюмоферриты – положительно [113]. Сродство частиц твердой фазы и пены позволяет избежать чрезмерной адсорбции пенообразователя на минеральных частицах, обеспечить достаточную кратность и стойкость пены [97].

Часть ПАВ из раствора может, в зависимости от заряда, начать адсорбироваться на твердых частицах минералов, нарушая равновесие между

молекулами ПАВ, находящимися в пенной пленке и растворенными в жидкой фазе. Часть молекул начинают покидать пленку, переходя в раствор, тем самым снижая прочность последней. Прочность пленок будет зависеть от их плотности и степени связи с минералами [114]. Анионактивные пенообразователи взаимодействуя с ионами Ca^{2+} , содержащимися в цементе и образуют слаборастворимые соли, что приводит к уменьшению количества свободного ПАВ и снижению пенообразующей способности раствора [95].

Показано, что анионактивный пенообразователь, имея отрицательно заряженную группу ($-\text{SO}^{3-}$), адсорбируется на частицах гидроалюмината кальция. При этом плотность пенобетонной смеси увеличивается. Поэтому, при высоком содержании в цементе алюминатов и алюмоферритов, желательно использовать пенообразователи с положительным зарядом функциональных групп. Увеличение содержания C_3A при использовании анионактивных пенообразователей уменьшает кратность и стойкость пены, увеличивает расход ПАВ. В таком случае происходит снижение качества поровой структуры бетона, она теряет однородность, увеличивается размер пузырьков, изменяется их конфигурация [97]. С другой стороны, пленка может превращаться в твердый раствор в месте контакта с минералом, при этом ее прочность увеличивается [114].

Для пенообразователей белкового происхождения, относящимся к амфолитным ПАВ, так же характерен данный недостаток. Частичная адсорбция пенообразователя на цементе приводит к экранированию активных центров, что замедляет процессы гидратации цемента, а, следовательно, схватывание и твердение пенобетонной массы [99, 110]. Прочность цементного камня на ранних сроках твердения снижается с увеличением концентрации пенообразователя. Белок адсорбируется и на исходном цементе, и на гидратной фазе, что снижает прочность цементного камня [110]. Однако, в диапазоне рабочих концентраций показано, что вне зависимости от природы добавки не оказывают существенного воздействия на фазовый состав образующихся соединений и кинетику гидратации C_3S . Оба пенообразователя приводят к некоторому ускорению образования

портландита (характерный пик в возрасте 6 часов). Гидратация C_3A под действием пенообразователей немного замедляется. При увеличении концентрации добавок замедляющее воздействие на формирование гексагональных гидратных фаз увеличивается, а влияние на фазовый состав уменьшается. Однако уменьшение скорости гидратации нельзя считать значимыми [104].

С другой стороны, структура газовой фазы в пеномассе зависит от концентрации пенообразователя и используемого водоцементного отношения. Концентрация пенообразователя должна быть равной ККМ данного ПАВ в растворе, содержащем воду, цемент и наполнитель, учитывающей количество адсорбировавшегося пенообразователя. При оптимальных значениях двух факторов большая часть пузырьков имеет мелкие и средние размеры, при неоптимальных – происходит перераспределение размеров пор с увеличением количества средних и крупных пор [49].

Известно, что на поровую структуру оказывает влияние природа ПАВ. Так, в работе [115] показано, что использование белкового пенообразователя (Неопор и Тутоген) приводит к получению пенобетона с более равномерным распределением пор по размерам, меньшим размерам ячеек и увеличению числа замкнутых пор в сравнении с синтетическим пенообразователем (Пеностром).

При образовании пенной структуры гидрофильная часть ПАВ ориентируется в сторону жидкости, гидрофобная – в газовую среду [113, 114]. Скорость образования пенной структуры определяется скоростью вовлечения воздуха и градиентом концентрации ПАВ в растворе и на границе. Молекула ПАВ на границе фаз имеет большую свободную энергию, но сама система стремится к минимуму энергии, а площадь раздела фаз – к нулю, что увеличивает давление в воздушных пузырьках [112].

Из формулы давления газа в пузырьке следует вывод: чем выше давление газа, тем выше уплотняющее давление на межпоровую перегородку, тем выше прочность закрепления минералов и тем выше прочность пенной матрицы [113].

Для увеличения площади раздела фаз необходимо затратить определенную энергию перемешивания. Для синтетических пенообразователей и низкомолекулярных ПАВ, снижающих поверхностное натяжение в 2 раза, эта энергия незначительная. Пенообразующая способность их выше, чем высокомолекулярных, при этом для стабилизации межфазной поверхности необходима меньшая концентрация ПАВ и меньшее количество времени [113]. Но удерживать пузырьки при таких значениях поверхностного натяжения трудно. Следствием становится, невысокая устойчивость пены [112].

У белковых (высокомолекулярных) ПАВ уменьшение поверхностного натяжения составляет всего 10–15 % [112, 113]. Вовлечь воздух при этом труднее, но удерживать легче, т.к. свободная энергия Гельмгольца здесь выше, следовательно, выше давление газа в пузырьках [112]. Поэтому поровая матрица у вторых обладает большей прочностью, чем у первых [113].

Концентрация ПАВ влияют на устойчивость пленок, которая становится максимальной при достижении предельной адсорбции.

Скорость адсорбции в случае белка низкая и зависит от скорости развертывания белковой молекулы. Последняя определяется длиной молекулы и ее строением, рН среды и концентрацией ПАВ. Времени на достижение термодинамического равновесия необходимо больше, чем в случае низкомолекулярных ПАВ. Высокомолекулярные ПАВ характеризуются полной и необратимой адсорбцией, низкомолекулярные – наличием равновесного состояния. Чем быстрее идет адсорбция, тем легче взбивается пена, но при этом уменьшается вязкость пленки, образованной гидрофобными концами ПАВ, а значит и устойчивость пены [113].

Большая величина устойчивости предоставляет больше времени для перехода пенобетонной массы из вязко-пластичного состояния в упругое. Особое значение этот эффект приобретает в свете экранирования активных центров частиц цемента самим пенообразователем [99, 110].

Ряд исследований посвящен изучению процессов, происходящих при приготовлении пенобетонной смеси и ее структурообразовании. Микроструктура поризованного бетона, в отличие от тяжелого, определяется не только свойствами исходных компонентов, но и последовательностью смешивания, способов вовлечения воздуха, химическими и органическими процессами, протекающими на границе раздела фаз [112].

Можно выделить несколько этапов, при получении пенобетона по классической технологии: образование пенной структуры за счет адсорбции ПАВ на границе газ/жидкость, получение цементного раствора, получение пенно-цементного раствора, укладка в формы.

На формирование структуры ячеистого бетона оказывает влияние процесс получения цементного раствора. При приготовлении цементного раствора происходит физическая и химическая сорбция воды. На поверхности частиц формируется двойной электрический слой из молекул воды и ионов Ca^{2+} [112]. Кроме этого, идет химическая диспергация цемента, а количество свободной воды в растворе уменьшается [67].

Изготовление пенобетона производится по раздельной технологии, она проверена временем и постоянно совершенствуется. Основными недостатками этой технологии являются процесс активации цементного теста и необходимость модернизации оборудования, достоинствами – способность к механизации, автоматизации, а также эффективное использование экзотермии гидратации цемента в массиве [13].

Ключевым моментом получения пеномассы является перемешивание. Пеноцементный раствор характеризуется агрегативной устойчивостью. Агрегативная устойчивость – способность сохранять в своем объеме вовлеченную при перемешивании газовую фазу [66]. На пенные пузырьки оказывает влияние сила трения. При этом пенные поры претерпевают изменения объема и формы. Молекулы ПАВ адсорбируются на частицах цемента. Идет гашение пены, кратность пеноцементной смеси становится ниже, чем исходной пены [112].

Пеногашение зависит от вязкости и упругости пенной пленки, адсорбирующей активности молекул ПАВ. При всех прочих равных, устойчивость пены выше на белковых пенообразователях [112].

Перемешивание приводит к перераспределению дисперсных фаз. Образовавшиеся структуры изначально удерживаются за счет водных пленок. Свободная вода из межчастичного пространства переходит в пленки ПАВ, что на фоне гидратации цемента приводит к переходу воды в жидкокристаллическое состояние [67]. При этом увеличивается вязкость жидкости. Устойчивость пенной структуры определяется скоростью истечения жидкости по капиллярной сети, состоящей из узлов и каналов Плато-Гиббса, и зависит от вязкости самой жидкости [113]. По данным Перуева средняя толщина водных пленок составляет $5\text{--}15 \cdot 10^{-7}$ м. Это значение превышает необходимое для устойчивости, поскольку из ПАВ часть воды переходит в жидкокристаллическое состояние [66].

В процессе укладки пенобетонной массы в формы происходит формирование кластерных агрегатов, отжим воды из кластера на периферию. Слабосвязанная вода идет на гидратацию цемента. Под действием тяжести она перераспределяется по высоте массива [67]. Гравитационное выдавливание воды из нижних слоев бетона повышает концентрацию ПАВ, что снижает упругие свойства жидкой фазы. Однако, пока не достигнута ККМ этот процесс не опасен.

Там, где содержание воды не изменится, будет нарастать пенобетонная масса, которая сохранит ячеистую структуру; там, где ее количество уменьшится, будет локально увеличиваться концентрация ПАВ, и, при достижении ККМ, пленки начнут коалесцировать и распадаться [67]. Коалесценция представляет собой разрыв структуры жидких кристаллов и объединение мелких пор в крупные [66]. Это происходит потому, что поверхностное натяжение жидкости по мере увеличения концентрации ПАВ будет снижаться, и, в момент достижения ККМ силы связей между дисперсионными частицами, станут минимальными и будут замещаться упругими связями, чтобы обеспечить сопротивление выталкивающей силе и удержать газовую фазу.

Этот процесс увеличения концентрации ПАВ не должен опережать образования упругих связей между структурными элементами дисперсии. В противном случае будут образовываться крупные неравномерные поры, а, если опережение будет значительным, произойдет расслоение пенобетона.

Таким образом, скорость повышения концентрации ПАВ до ККМ должна быть ниже скорости образования упругих связей [67]. Скорость межчастичных взаимодействий определяет агрегативную устойчивость и качество затвердевшего бетона (при этом происходит переход из вязкопластичного в упругое состояние) [66]. Интенсивность межчастичных взаимодействий регулируется величиной поверхностной энергии и их формой [66]. Чем выше свободная энергия частиц, тем выше их способность формировать фракталы; при этом снижается свободная энергия. Тем выше их потенциал в сохранении агрегативной устойчивости. Известно, что силы сцепления между шарообразными частицами ниже, чем у шарообразных и протяженных [66]. Поэтому возможно увеличение агрегативной устойчивости за счет микроармирования пенобетонов или использования цемента с большей удельной поверхностью.

В начальный период твердения пенобетона преобладают фазы ангидрита, этtringита, C_2S , CSH-геля, C_3S , CaO, портландита и кварца; в конечный – гидрограната, эллестандита, ангидрида, тоберморита, кварца и CSH. Происходит замена слабых, гидрофильных минералов на более плотные и водостойкие [11].

Таким образом, структурообразование пенобетона представляет собой сложный процесс, зависящий не только от используемых материалов, но и от применяемых технологий приготовления пенобетона.

1.2. Пенообразователи для ячеистых бетонов. Свойства. Классификация.

Экологические характеристики

Ключевую роль в формировании пористой структуры, а, следовательно, прочностных характеристик пенобетона, играет структура полученной пены и

пенообразователь. Качество строительных пенообразователей неадекватно оценивается по стандартам для пожарных пен, т.к. не отражает работу пенообразователя в пенобетоне. Система «воздух – вода – цемент» отличается от системы «вода-воздух» пожарных пен [61]. В последнее время ключевой характеристикой пенообразователя становится стойкость пены в растворе [114]. Однако, исследование свойств пенообразователей не должно сводиться к простому определению устойчивости, вязкости и несущей способности пен в сочетании с вяжущим. Существуют работы, позволяющие выбирать наиболее подходящий пенообразователь, основываясь на его природе, особенностях строения молекулы [97].

Пена – дисперсная система с газовой дисперсной фазой и жидкой или твёрдой дисперсионной средой. Структура пен включает в себя пленки и каналы, разделяющие заполненные газом ячейки. Канал Плато-Гиббса образуется при схождении трех пленок под углом 120° друг к другу. Каналы сходятся под углом 109° , образуя узел. В низкократной пене ячейки имеют сферическую форму, в высокократной – многогранны [105].

Процесс образования газового пузырька включает 3 стадии [58, 113]: адсорбция молекул ПАВ вокруг газового пузырька в жидкой фазе; выход пузырька на поверхность и формирование вокруг него двойного слоя ПАВ; отрыв пузырька. Известно, что анионные ПАВ придают поверхности воздушного пузырька отрицательный заряд, а катионные – положительный [113].

Пенообразующие свойства раствора зависят от концентрации ПАВ. Растворы, содержащие небольшие концентрации ПАВ не пенятся, т.к. не способны вовлекать газовую фазу внутрь своего объема из-за высокой прочности межмолекулярных связей.

Растворы с относительно высоким содержанием ПАВ хорошо пенятся, но не сохраняют пенную структуру, т.е. агрегативно не устойчивы. ПАВ здесь концентрируются не только на поверхности газ/жидкость, но и в самой жидкости

образуют мицеллы. Мицеллы снижают вязкость жидкости и приводят к коалесценции. Мелкие пузырьки объединяются в крупные, а затем распадаются.

Растворы с содержанием ПАВ, близким к ККМ, состоят из жидких кристаллов, упругих как твердые тела. В них практически нет свободной, несвязанной с ПАВ воды [21].

Зависимость прочности пенобетона от концентрации ПАВ выражается функцией с экстремумом [67]. В работе [49] показано, что оптимальной концентрацией водного раствора ПАВ при приготовлении пенобетона низкой плотности является ККМ данного пенообразователя в системе «вода + ПАВ + цемент». При увеличении концентрации выше ККМ, существенного увеличения устойчивости пены не наблюдается. При высоких концентрациях ПАВ может наблюдаться расслоение (между частицами и пузырьками) понижающее механическую прочность, повышающее капиллярную пористость, осадку и усадочную деформативность бетона [67].

Ключевыми характеристиками пенообразователя и получаемой из него пены являются: кратность, стойкость, стойкость пены в цементном растворе и стойкость поризованной смеси во времени [24].

Кратность строительных пенообразователей, используемых в традиционной технологии пенобетона, не должна быть меньше чем 10. Высокократные пены (кратность выше 15) обладают жесткой структурой, поры имеют форму многогранников, а межпоровые перегородки очень тонкие. Технология предусматривает смешивание пены с водным раствором вяжущего. В работе [57] показана возможность использования пен более низкой кратности, за счет применения специальных технологических способов стабилизации и минерализации. Низкократные пены текучи, не имеют жесткого каркаса, количество пенообразователя невелико, форма пузырьков близка к сферической, адсорбция жидкости идет не до конца, с чем связан высокий синерезис. Свободная жидкость подвергается сухой минерализации по методу [6], предложенному в 1982 г.

Стабильность пены показывает: какое время пена способна сохранять свой объем, структуру и препятствовать истечению жидкости. Аналогом стабильности является свойство стойкости, показывающее, какой процент пенообразующего раствора в процессе синерезиса покидает пену в течение часа. Чем выше способность пены препятствовать выделению жидкости, тем выше и прочность итогового материала. Устойчивость пены зависит от многих факторов. В работе [49] показано, что на нее влияет температура, природа и концентрация пенообразователя, в водном растворе. Так анионактивные ПАВ адсорбируются на положительно заряженных частицах цемента, катионоактивные – на частицах песка, при этом концентрация ПАВ падает, что приводит к уменьшению устойчивости пены. Максимальная устойчивость пены наблюдается при концентрации ПАВ, равной критической концентрации мицеллообразования; при этом завершается формирование адсорбционных слоев с максимальной механической прочностью. При повышении температуры происходит увеличение тепловых колебаний адсорбированных молекул, что снижает механическую прочность адсорбционного слоя и вязкость раствора ПАВ. Температура эксплуатации пенообразователя не должна превышать 20 °С [49].

Стойкость пены в цементном тесте принято оценивать величиной коэффициента α . Это эмпирическая величина, получаемая делением объема пенобетонной смеси на сумму исходных объемов пены и раствора. При определении коэффициента берут равные объемы раствора и пены, перемешивание ведут в течение 1 минуты [24]. Удовлетворительной считается стойкость пены в растворе не менее 0,9. Для достижения необходимой стойкости пены надо производить корректировку концентрации пенообразующего раствора, с целью компенсации количества ПАВ, адсорбировавшихся на частицах цемента или песка. Концентрация ПАВ в данном случае будет больше или равна ККМ, последнее в случае незаряженных ПАВ [49].

Вид используемого ПАВ сильно влияет на прочностные характеристики пены. При низкой стабильности пены наблюдается высокая осадка пенобетонной

смеси при ее стоянии во времени. При этом происходит увеличение плотности пенобетона и изменение его свойств. Осадка при изготовлении образцов кубиков с величиной ребра 100 мм не должна превышать 3 мм.

Важным эксплуатационным свойством пенобетона, является его санитарно-гигиенические характеристики. Пенообразователь должен соответствовать ГОСТ 12.1.007–76.

Технология приготовления пенообразователя должна обеспечивать простоту его использования, малый расход и постоянство свойств.

Перечисленные характеристики определяются химическим строением используемого пенообразователя, его природой и технологией производства.

Все пенообразователи по природе можно поделить на две большие группы: природные и синтетические. В последнее время выделилась отдельная группа пенообразователей, имеющих природное происхождение, но для их получения необходим ряд технологических операций химического толка.

Как правило, синтетические пенообразователи характеризуются меньшей стоимостью, большей кратностью, меньшей стабильностью и большей токсичностью. Перспективным направлением является получение пенообразователей направленным микробным синтезом. Получаемый продукт менее токсичен, обладает необходимой кратностью и большей стабильностью. Себестоимость микробного пенообразователя может значительно превышать таковую у синтетического.

Пенообразователи, используемые в строительной индустрии, чаще всего представляют собой ПАВ, способные снижать поверхностное натяжение за счет адсорбции на межфазных границах [1, 2]. Агрегация ПАВ идет с образованием микроструктур (мицеллы, бислои), что обусловлено амфифильностью молекул [60]. Последняя является важнейшей особенностью строения ПАВ [2, 60] и подразумевает наличие в структуре молекулы 2-х частей: сольватофильной и сольватофобной [60] или эндофильной и экзофильной [69]. Сольватофильная (эндофильная) группа совпадает по полярности с растворителем, при этом сила её

взаимодействия с фазой выше, чем сила взаимодействия с подобными группами. В случае если растворитель представлен водой, для нее характерна полярность или наличие заряда. Заряженные группы могут обладать простым строением, например, быть представлены карбоксильной группой или ее производными, сульфатной, сульфонатной группами, или же сложным: цвиттер-ионы, гемени, полимерные ПАВ [60, 69]. Сольватобная (экзофильная) группа не растворяется или плохо растворяется в жидкой фазе, это связано с тем, что сила внутримолекулярного взаимодействия больше сил взаимодействия между этой группой и фазой [69]. В частности, гидрофобная группа представлена неполярными структурами: разветвленными и алифатическими углеводородными цепями, фторуглеродными цепями, фенильными и нафтальными группами [60].

Амфифильность определяет особенности поведения молекулы в физико-химических процессах. Все ПАВ делят на неколлоидные и коллоидные [1]. Первые образуют истинные растворы при любых концентрациях и обычно характеризуются малой длиной углеводородного радикала. Растворение коллоидных ПАВ происходит с образованием истинных растворов лишь до определенной концентрации растворенного вещества. Предел растворимости принято называть критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). При концентрации ПАВ выше ККМ, образуются конгломераты молекул размерами от нескольких нанометров до микрометра, называемые мицеллами. Система при этом содержит минимум энергии, т.к. сольватфильные группы обращены в сторону растворителя, а сольватобные собраны вместе [1]. Известно, что в гомологическом ряду с ростом числа CH_2 групп критическая концентрация мицеллообразования снижается.

ПАВ в растворе могут образовывать молекулярные и супрамолекулярные ассоциаты. К первым относят мицеллы, бислои. Форма образующихся молекулярных ассоциатов зависит от формы молекулы ПАВ. Для ее описания введен безразмерный коэффициент, показывающий отношение гидрофобной части к длине гидрофобной и площади концевой группы, названный критическим

параметром упаковки. Зависимость формы молекулы от значения параметра приведена на рисунке 1.1.

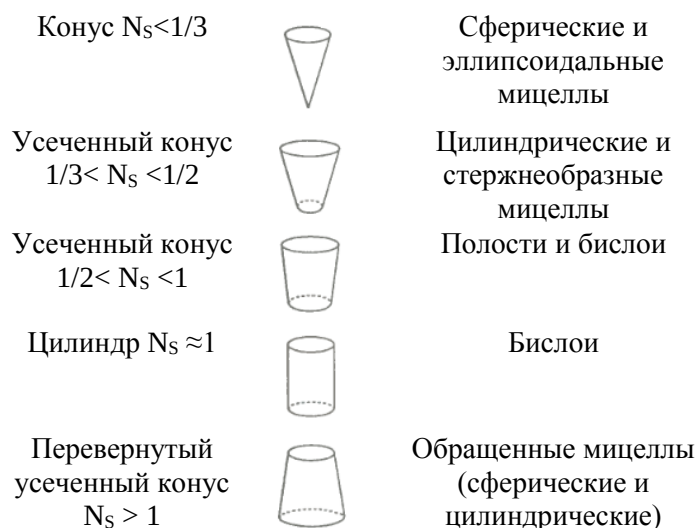


Рисунок 1.1 – Форма молекул ПАВ

Мицеллы не представляют собой идеальные сферы, особенно это характерно для обратных мицелл. В зависимости от формы молекул могут образовываться стержнеобразные (алифатические молекулы), рейкообразные (конденсированные циклические структуры) или дискообразные (циклические молекулы, например, нафталины) структуры [60].

К супрамолекулярным ассоциатам можно отнести ламеллярную фазу, представляющую собой ассоциат бислоев, кубическую матрицу из обратных мицелл, нормальную и обратную гексагональную мезофазу из стержнеобразных мицелл, фазу «губки» [60].

Мицеллярные растворы способны к солюбилизации. При этом растворение идет за счет включения вещества внутрь мицеллы. Таким образом, становится возможным растворение неполярных веществ в полярных растворителях и наоборот [1]. В результате формируются микроэмульсии [60].

Поверхностное натяжение представляет собой термодинамический параметр, характеризующий поверхность раздела между фазами и не зависящий

от агрегатного состояния последних. Оно характеризует удельную работу увеличения поверхности при её растяжении при условии постоянства температуры, иначе говоря, это избыточная удельная свободная энергия единицы площади поверхности жидкости при определенной температуре [102].

Способность ПАВ снижать поверхностное натяжение представляет собой функцию от динамики молекул ПАВ на межфазной поверхности, давления насыщенного пара и взаимной растворимости жидкостей. Функциональная зависимость выражается уравнением Гиббса [1]. Чем сильнее пенообразователь снижает поверхностное натяжение, тем меньше энергии необходимо использовать для получения пены, но устойчивость пены при этом снижается.

Выделяют следующие причины снижения поверхностного натяжения при использовании ПАВ [1]:

1. Снижение полярности поверхности. Толщина слоя ПАВ должна составлять не менее $6 \cdot 10^{-10}$ м.

2. Разрыхление поверхностного слоя, сопровождающееся увеличением межмолекулярных расстояний.

Эффективные ПАВ снижают поверхностное натяжение между водой и воздухом с 72 до 22–35 мН/м, а межфазное натяжение между водой и гексадеканом от 40 до 1 мН/м [48, 125, 127]. Добавление ПАВ снижает поверхностное натяжение до тех пор, пока концентрация ПАВ не достигает ККМ. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ не позволяет дополнительно снизить поверхностное натяжение [125].

В основе эффекта снижения поверхностного натяжения лежит процесс адсорбции ПАВ на поверхности раздела фаз жидкость – газ, жидкость – жидкость, жидкость – твердое тело. Растворимые вещества способны снижать поверхностное натяжение. Различия в активности веществ обусловлены разной способностью к адсорбции [1]. Последняя зависит от ряда факторов: строения молекулы, полярности групп, наличия других веществ в растворе (хлориды натрия и калия увеличивают равновесное значение поверхностного натяжения на

$30 \cdot 10^3$ Дж/м²). Зависимость способности к адсорбции от строения молекулы выражается правилом Траубе: поверхностная активность возрастает в 3,2 раза на каждую $-\text{CH}_2-$ группу при увеличении числа атомов углерода в алкильной цепи. С одной стороны, с увеличением длины алифатической цепи растет ее гидрофобность, с другой – поверхностная активность определяется работой адсорбции, которая представляет собой выигрыш энергии от перевода молекулы ПАВ из объема раствора на поверхность [1].

В работах Ленгмюра было доказано, что монослой адсорбированного ПАВ уплотняется на поверхности до определенного состояния, при котором площадь, занимаемая молекулой ПАВ, на поверхности стремится к площади поперечного сечения самой молекулы. При увеличении температуры посадочная площадка молекулы возрастает, монослой разрыхляется. В работе [1] автор выделяет 3 основных вида монослоев: газообразные, жидко-растянутые и твердые. По характеру распределения молекул на поверхности слои делятся на предельные, сплошные и гетерогенные.

Причинами разрыхления поверхности, а, следовательно, снижения поверхностного натяжения, может стать тепловое движение, взаимообмен молекулами между поверхностью и объемом. Отрываясь от поверхности, молекула на некоторое время оставляет брешь, расстояние между молекулами возрастает, а поверхностное натяжение снижается [1]. Молекула может покидать поверхностный слой в процессах испарения и обмена с молекулами объема жидкости. В этом случае поверхностное натяжение будет зависеть от плотности жидкой фазы. На разрыхление поверхностного слоя оказывает влияние давление насыщенного пара. Однако было показано, что если газ не растворим в жидкой фазе, то поверхностное натяжение изменяется незначительно [1].

Чем больше степеней свободы у движущейся молекулы, тем выше ее активность в снижении поверхностного натяжения. Число степеней свободы определяется растворимостью ПАВ в жидкой фазе и степенью его растекания по поверхности. Растворимое, хорошо растекающееся вещество имеет 3 степени

свободы, нерастворимое в фазе, но растекающееся – 2. Это означает, что нерастворимый и плохо растекающейся олеат серебра будет иметь меньшую активность, чем растворимый олеат натрия [1].

По растворимости в жидкой фазе все ПАВ можно разделить на растворимые и нерастворимые. Растворимые ПАВ равномерно распределяются в объеме фазы и, по мере увеличения концентрации, образуют газообразный монослой (молекулы лежат на поверхности фазы, не касаясь друг друга), затем сплошной жидкостно-растянутый и, наконец, конденсированный предельный. Они понижают поверхностное натяжение в концентрациях меньших, чем нерастворимые. Нерастворимые ПАВ в небольших концентрациях так же образуют подвижную пленку, однако в этом случае она представлена не отдельными несоприкасающимися молекулами, а островками молекул. Снижение поверхностного натяжения в этом случае идет гораздо резче и при больших концентрациях ПАВ, т.к. для этого процесса все островки должны объединиться в единый конденсированный монослой.

Механизм стабилизации дисперсных систем и характер адсорбции зависят от строения вещества. По этой характеристике все ПАВ делят на два класса. Молекулы веществ первого класса имеют дифильную структуру, включающую одну полярную (гидрофильную) головку и один неполярный (гидрофобный) хвост. Сюда относятся преимущественно низкомолекулярные ПАВ. Кроме того, в эту группу входят высокомолекулярные ПАВ, в структуре которых, несмотря на большое количество групп и мономеров, можно выделить 2–3 участка, каждый из которых содержит только гидрофильные или гидрофобные группы (плуроник). Вещества второго класса (белковые пенообразователи) представляют собой высокомолекулярные соединения с чередованием групп, различающихся сродством к воде (желатин, казеин) [1].

По способности к электролитической диссоциации ПАВ можно разделить на две большие группы: неионогенные и ионогенные. В случае неионогенных ПАВ поверхностно-активные свойства присущи молекуле целиком и не

происходит диссоциации молекулы на ионы под действием растворителя [60, 109]. Чаще всего полярная группа представлена оксидами этилена или простыми сахарами. Растворимость неионогенных ПАВ обусловлена наличием в структуре молекулы групп, обладающих сродством к растворителю [69]. К неионогенным ПАВ относят амиды спиртов, алкиламиды, аминоксиды и полиамиды. Кроме того, сюда относятся блоксополимерные ПАВ, состоящие из чередующихся гидрофильных блоков, состоящих из повторяющихся фрагментов оксида этилена, и гидрофобных блоков, представленных фрагментами оксида пропилена или полиэстера [60].

Ионогенные ПАВ способны диссоциировать на ионы и, в зависимости от заряда образуемого поверхностно-активного иона, делятся на катионные, анионные, амфотерные [109].

Анионным называют ПАВ, ионизирующееся в водных растворах с образованием поверхностно-активных отрицательно заряженных ионов, при этом наличие в растворе катионов влияет на растворимость ПАВ [69].

Они включают в себя соли карбоновых кислот, сульфосоединения, фосфатные моно- и дианионы. Относительная гидрофильность групп зависит от плотности заряда и нарастает в ряду [60]:



В случае катионных ПАВ, поверхностная активность присуща положительно заряженным ионам [69]. К катионным ПАВ можно отнести соединения, содержащие в себе четвертичный атом азота, алкиламмониевые, тетраалкиламмониевые, алкилфосфониевые и N-алкилпиридиний галоиды [60].

Амфотерные или амфолитные ПАВ содержат несколько полярных групп, которые, в зависимости от pH среды, могут ионизироваться и нести на своей поверхности положительный или отрицательный заряды, образуя поверхностно-активные катионы или анионы, или же содержащие одновременно группы с противоположными зарядами и формируя цвиттер-ион [69, 109]. Цвиттер-ион не перемещается в электрическом поле благодаря тому, что его суммарный заряд

равен нулю [120]. Настоящие цвиттер-ионы представляют собой результат внутримолекулярного переноса протона. Кроме того, цвиттер-ионная структура может образовываться и в результате простого наличия катионной и анионной групп. К цвиттер-ионам можно отнести аминокислоты, бетаины и мезоионные ПАВ [60].

Класс ПАВ определяется полярной группой. Зачастую ПАВ полифункциональны, т.е. содержат несколько полярных групп (сульфосукцинаты) [2].

По физическому состоянию при комнатной температуре ПАВ делят на кристаллические, аморфные, жидкокристаллические и жидкие. Кристаллические структуры образуют ионные ПАВ с умеренным молекулярным весом, а также большинство ПАВ с насыщенным радикалом. В [60] приведены структуры кристаллов более 15 растворимых и нерастворимых ПАВ.

Аморфные твердые структуры могут быть получены в результате быстрого охлаждения расплавов или быстрого удаления жидкой фазы. Их могут образовывать ПАВ с несколькими хиральными центрами.

Жидкокристаллическое состояние может быть представлено смектическим, нематическим и холестерическим состоянием. Наиболее упорядоченным является первое, здесь присутствует дальний трансляционный порядок. При этом жидкие кристаллы могут формироваться под действием растворителя – лиотропно, или образуются в определенных температурных интервалах – термотропно. В случае если формирование структуры может происходить по обоим механизмам, ПАВ носит название амфитропного. В нематическом состоянии отсутствует возможность построения структуры путем перемещения групп молекул, здесь можно наблюдать лишь ближний трансляционный порядок [60]. Холестерическое состояние характеризуется тем, что слои амфифильных соединений, находящиеся в нематическом состоянии, меняют направление на определенный угол в каждом их наблюдаемых слоев.

Жидкое состояние встречается редко и в основном характерно для неионогенных ПАВ. В случае блоксополимерных ПАВ жидкое состояние обусловлено высоким массовым соотношением гидрофобной части к гидрофильной [60].

Мировая индустрия ПАВ по данным на 2006 г. оценена в 20 миллиардов долларов, 70 % рынка приходится на Китай, США, Канаду и страны западной Европы [125]. Широкое использование ПАВ приводит к масштабному проникновению последних в естественную среду обитания живых организмов. Вещества накапливаются в водоемах, где одна часть их разрушается, вторая — проникает в среду и живые организмы, передаваясь по цепям питания.

В [51] приведен уровень загрязнения ряда водных объектов России и Украины органическими соединениями.

К экологическим характеристикам ПАВ относят биоразлагаемость и токсичность [2]. Токсичность выражается величиной LD_{50} , которая показывает количество вещества в г на 1 кг массы организма, приводящее к гибели 50 % подопытных животных [23, 69]. При этом ПАВ вводят внутрижелудочно или внутривентрально белым мышам или крысам [2]. В работе [69] приводится сравнение токсичности СПАВ. Наиболее токсичными для человека являются катионактивные ПАВ, затем анионактивные и наименее токсичны неионогенные [18, 23, 69]. Для линейных алкилбензолсульфонатов эта величина равна 1 260 мг/кг массы тела. Для сравнения, LD_{50} натриевых солей жирных кислот (мыла) — 16 г/кг, продуктов конденсации полипептидов и жирных кислот 35 г/кг [23, 69].

Токсическое действие СПАВ наиболее заметно на гидробионтах. Так, токсичность для рыб алифатических алкилбензолсульфонатов различается в зависимости от длины цепи и положения фенильной группы. При длине цепи выше C_{13} , их токсичность LD_{50} меньше или равна 1 мг/л. Для икринок это значение еще ниже и составляет 0,35 мг/л [23, 69].

По токсичности (значению LD_{50}) выделяют 3 класса ПАВ [2]:

— Чрезвычайно токсичные (LD_{50} меньше 1 мг/кг — 1 класс);

- Высокотоксичные (LD_{50} равно 1–50 мг/кг – 2 класс);
- Сильно токсичные (LD_{50} равно 51–150 мг/кг для 3 класса и 151–500 мг/кг для класса 4).

Раздражающее действие ПАВ оценивают по его воздействию на роговицу глаз кролика, резорбтивное действие – на кожу морских свинок [2].

Непрореагировавшие щелочи и другие вещества способны вызывать раздражающее действие на кожу человека [18, 23, 69]. Кроме того, СПАВ могут проникать вглубь кожных покровов, и это свойство максимально проявляется при длине цепи C_{12} [23, 69]. Для этой же длины цепи характерно наибольшее раздражающее действие. Глубина проникновения предопределяет раздражающее действие ПАВ [69].

В статье [18] автор также отмечает проблему опасных примесей ПАВ – непрореагировавших исходных компонентов и побочных продуктов реакции.

К поризующим добавкам относится вспомогательный препарат ОП [54], получаемый в результате реакции моно- и диалкилфенолов с этиленоксидом [14]. Последний является аллергеном и канцерогеном для человека, вызывая лимфатическую лейкемию и неходжкинскую лимфому. Действие этого вещества вызывает злокачественные новообразования различной локализации у животных [18].

Первой реакцией синтеза алкилбензолсульфонатов могут служить взаимодействия бензола с α -олефинами, моноолефинами и хлорпарафинами [8]. Бензол обладает выраженным токсическим и канцерогенным действием, приводя к подавлению иммунитета, кроветворной функции и различным типам лейкемии (в том числе при ингаляционном воздействии) [18]. Натриевые соли алкилсульфонатов являются основным компонентом поризующей добавки Сульфонол С [54].

В работе [18] биоразлагаемость названа одним из основных критериев экологической безопасности ПАВ.

Биоразлагаемость ПАВ регламентируется государственными стандартами. Согласно [28] выделяют 4 класса биоразлагаемости ПАВ в зависимости от индукционного периода и периода полуразложения:

- Быстро разлагаемые;
- Умеренно разлагаемые;
- Медленно разлагаемые;
- Чрезвычайно медленно разлагаемые.

По способности к биохимическому окислению ПАВ делятся на [2]:

- «Биологически мягкие» (степень удаления в аэротенках-отстойниках превышает 80 %, потребление кислорода более 30 % от полной потребности в кислороде);
- «Биологически жесткие» (степень удаления в аэротенках-отстойниках не более 40 %, максимальное потребление кислорода не превышает 10 % от полной потребности в кислороде).

Вещества второй группы способны нарушить режим работы биологических очистных сооружений.

Выделяют первичную и полную биоразлагаемость [18]. Первая представляет собой возможность трансформации ПАВ под действием микроорганизмов, при которой вещества теряют поверхностную активность. Полная биоразлагаемость – это биodeградация ПАВ до CO_2 и H_2O . На 2004 г. в ЕС действовали требования к биоразлагаемости ПАВ в моющих средствах, согласно которым первичная должна составлять не менее 80 %, полная – не менее 60 %.

Таким образом, уже сегодня к пенообразователям выдвигаются не только требования функциональности, но и экологической безопасности, именно поэтому становится актуальным поиск источников поверхностно-активных соединений природного происхождения.

1.3. Пенообразователи микробного синтеза. Биологические поверхностно-активные вещества

Многие биологические молекулы обладают свойствами ПАВ. Химическая природа этих веществ может существенно различаться. В иностранных источниках в качестве биоПАВ описываются жирные кислоты, фосфо- и гликолипиды, нейтральные липиды, липопептиды, пептиды и т.д. [20, 88, 123, 130]. БиоПАВ – это поверхностно-активные соединения, вырабатываемые живыми клетками, обычно микроорганизмами [130]. На данный момент в коммерческих масштабах производятся только рамнолипиды и сурфактин. В то же время рамнолипиды являются единственным биоПАВ, одобренным в США для использования в продуктах питания, косметике, фармацевтических препаратах [88].

Для многих известных биоПАВ определены физико-химические характеристики, такие как ККМ, значения поверхностного и межфазного натяжений. ККМ в этом случае может заменяться показателем разбавления культуральной жидкости, клеточной суспензии или экстракта. Обозначают данную величину ККМ^{-1} [87].

Многие из полученных на данный момент биоПАВ являются эффективными с точки зрения снижения поверхностного натяжения. В частности, для целобилипидов (*Ustilago* sp., 30 мН/м) кориномиколатов (*Artrobacter* sp., 33–46 мН/м), тегалозокоринмиколатов (*Rhodococcus erythropolis* 26–36 мН/м), рамнолипидов (*Pseudomonas* sp. 25–31 мН/м), липопептидов (*Bacillus licheniformis*, 27 мН/м) и сурфактина (*Bacillus subtilis*, 27 мН/м) зафиксированы низкие значения поверхностного натяжения [130].

БиоПАВ могут быть внеклеточными и связанными с клеточной стенкой, причем соотношение между формами может частично изменяться за счет изменения условий культивирования [87].

Синтез может запускаться в условиях ограничения по углероду, азоту или фосфору, или же инициироваться добавками веществ (аминокислоты, ионы металлов или жирные кислоты) [87].

Все используемые микроорганизмы можно условно поделить на три группы [87, 130]:

- Синтезирующие биоПАВ только на алкансодержащих средах (*Artrobacter* sp., *Corynebacterium* sp.);
- Синтезирующие биоПАВ только на водорастворимых компонентах (*Bacillus subtilis*, *Rhodotorula* sp.);
- Синтезирующие биоПАВ как на водорастворимых компонентах, так и на нерастворимых (*Pseudomonas* sp.).

К плюсам биоПАВ можно отнести их биоразлагаемость, относительную нетоксичность, эффективность при применении в широком диапазоне температур (до 50 °C), солености (до 50 г/л), pH (4–9), и их синтез осуществляется в неопасных условиях производства (низкие температуры и давление) [20, 88, 130]. Большое структурное разнообразие биоПАВ имеет дополнительный потенциал к увеличению за счет биологических, генетических и химических воздействий [130].

Однако существуют ограничения для внедрения биоПАВ. К ним относятся сложность, высокая стоимость производства, необходимость квалифицированного персонала. Кроме того, биологические ПАВ производятся в виде сложных смесей состоящих из десятков компонентов [88].

Понизить стоимость получения биоПАВ можно, применив одну из двух основных общепринятых в мире стратегий. Первая – переход на использование недорогих субстратов и отходов для получения ферментационной среды – позволит снизить стартовые затраты на сырье, вторая заключается в развитии эффективных и успешно оптимизированных биопроцессов. Вторая стратегия реализуется за счет рациональной оптимизации условий культивирования, применения экономически эффективных процессов очистки биоПАВ, для

обеспечения их максимального выхода [122]. Кроме этого повышение выхода биоПАВ возможно за счет поиска или направленного получения новых продуцентов.

В строительной индустрии широко используются пенообразователи биологического происхождения. Как правило, они представляют собой продукты гидролиза белоксодержащего сырья. В качестве последнего могут выступать как отходы производств, переработки растительного и животного сырья, так и целенаправленно выращенная биомасса микроорганизмов.

Белки, аминокислоты, липопептиды и липопротеины являются важной группой микробных биоПАВ. Наиболее известными представителями являются: сурфактин, лихенезин, церилипин, амфомецин и некоторые другие. Эффективность данных биоПАВ показана на примере сурфактина: введение его в концентрации 0,005 % по массе понижает поверхностное натяжение до 27,9 мН/м [87].

Белки представляют собой высокомолекулярные полипептиды. Минимальная молекулярная масса подобных соединений составляет 8000–10000 Да. Более легкие молекулы принято относить к пептидам [17, 70]. Последние, в свою очередь, делятся на олигопептиды (2–10 аминокислотных остатка) и полипептиды (более 10 аминокислот в составе).

Все белки можно поделить на простые, имеющие в составе только аминокислоты, и сложные, которые наряду с аминокислотами содержат группу иной природы: витамины, ионы металлов, липидные компоненты и т.д. [17].

В начале XX века была предложена классификация белков по растворимости:

- Альбумины растворимы в воде и солевых растворах;
- Глобулины хорошо растворимы в солевых растворах, слаборастворимы в воде;
- Эуглобулины не растворимы в воде;
- Псевдоглобулины растворимы в воде;

- Проламины растворимы в 70–80 % этаноле, не растворимы в воде и абсолютном этаноле;

- Гистоны растворимы в солевых растворах;

- Склеропроотеины не растворимы в воде и солевых растворах.

По форме молекул выделяют:

- глобулярные (изодиаметрическая молекула, соотношение осей менее 10);

- фибриллярные (отношение осей составляет 10 и более).

Белки состоят из аминокислот. Различают 4 уровня организации белковой молекулы, различающиеся видом связей атомов, стабилизирующих молекулу.

- Первичная структура белка представляет собой линейную последовательность из аминокислот, соединенных между собой ковалентными (пептидными) связями и положение дисульфидных связей. Пептидная связь жесткая, вращение относительно ее невозможно, однако остальные связи в молекуле белка позволяют ей принимать определенное положение в пространстве. Так, при адсорбции на поверхности раздела фаз газ / жидкость необходимо определенное время для правильной ориентации молекулы белка. Поэтому снижение поверхностного натяжения происходит постепенно.

- Вторичная структура белка представлена α -спиралью, β -складчатым слоем и неупорядоченной конформацией (клубок). Структура удерживается за счет водородных связей между атомом водорода, присоединенным к атому азота пептидной группы и карбонильным кислородом остатка карбоксильной группы, отстоящей от нее на некоторое число аминокислотных остатков. В случае α -спирали и β -складчатого слоя все заряженные атомы пептидных групп вступают в образование водородных связей, в результате чего гидрофильность этих участков молекулы резко сокращается. Радикалы отстоят от α -спирали наружу и формируют окончательный заряд этой структуры. Радикалы β -складчатого слоя лежат в его плоскости.

– Третичная структура белка стабилизируется связями, образующимися между радикалами аминокислот далеко отстоящими друг от друга. Сюда можно отнести водородные, ионные и гидрофобные взаимодействия.

– Четвертичная структура представлена несколькими белками (протомерами), объединенными в общую олигомерную конструкцию. Ведущую роль в стабилизации структуры играют водородные и электростатические взаимодействия.

При нагревании, обработке органическими растворителями, солями тяжелых металлов, альдегидами и кетонами, а также органическими кислотами, сильными неорганическими кислотами и основаниями белок может терять структуры, стабилизированные за счет слабых связей (вторичную, третичную, четвертичную). Первичная структура при этом не разрушается. Данный процесс назван денатурацией и может носить обратимый и необратимый характер. Он сопровождается диссоциацией протомеров, раскручиванием полипептидной цепи и потерей биологической активности. Белок, как правило, при этом выпадает в осадок. Если денатурация обратима, то при удалении фактора, вызывающего ее, нативная структура белка восстанавливается [9].

При коагуляции белка он также выпадает в осадок, причиной для этого служит изменение его заряда. Растворимость белка в воде (полярном растворителе) обусловлена наличием на его поверхности полярных (заряженных или незаряженных) групп. Взаимодействие этих групп с диполями воды формирует вокруг белка гидратную оболочку. При определенном значении pH суммарный заряд белка может стать равен 0. Белок теряет гидратную оболочку и выпадает в осадок. Изменение pH будет приводить к восстановлению растворимости белка [9].

Длительное воздействие агрессивных агентов в условиях повышенных температур может привести к разрушению ковалентных связей первичной структуры белка. Этот процесс носит название гидролиза. Продуктами гидролиза

могут стать поли- и олигопептиды, отдельные аминокислоты и продукты их химических превращений.

Аминокислоты являются мономерами белков. В природе насчитывается более 300 видов аминокислот. К числу протеиногенных аминокислот относят 20 [17, 70]. В белках встречаются и иные аминокислоты, полученные посттрансляционной модификацией протеиногенных (гидроксипролин и др.) [70]. Аминокислоты природных белков содержат в своем составе аминогруппу и карбоксильную группу, связанные с α -атомом углерода. Растворы аминокислот, кроме глицина, способны вращать плоскость поляризованного света, т.к. в их составе имеется хиральный атом углерода (α -атом).

В составе молекулы аминокислоты наряду с основными функциональными группами содержится радикал. В зависимости от природы боковой цепи все аминокислоты делят:

- С алифатическими боковыми цепями (глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин);
- С боковыми цепями, содержащими гидроксильные группы (серин, треонин, тирозин);
- С боковыми цепями, содержащими кислые группы или их амиды (аспарагин, аспарагиновая кислота, глутамин, глутаминовая кислота);
- С боковыми цепями, содержащими атом серы (цистеин, метионин);
- С боковыми цепями, содержащими основные группы (аргинин, лизин, гистидин);
- С боковыми цепями, содержащими ароматические кольца (гистидин, фенилаланин, тирозин, триптофан);
- Аминокислоты (пролин).

Аминокислоты содержат как минимум 2 заряженные группы: карбоксильную и аминогруппу.

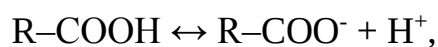
Все аминокислоты по числу карбоновых и аминогрупп делят на:

- моноаминомонокарбоновые;

- моноаминодикарбоновые;
- диаминомонокрбоновые.

Радикалы аминокислот могут быть неполярными (гидрофобными) и полярными (гидрофильными). Гидрофобные радикалы представлены алифатическими углеводородными цепями и ароматическими циклами. Полярные, в свою очередь, делятся на заряженные и незаряженные. К полярным незаряженным аминокислотам можно отнести серин, треонин, цистеин, аспарагин, глутамин; к полярным заряженным – лизин, гистидин, аргинин (при рН 7 заряжены положительно), аспарагиновую и глутаминовую кислоты (при рН 7 заряжены отрицательно) [70]; к неполярным – аланин, валин, лейцин, изолейцин, метионин, фенилаланин, триптофан, пролин.

Аминокислоты хорошо растворяются в полярных растворителях, во многом благодаря тому, что содержат заряженные группы. Карбоксильная и аминогруппы имеют кислую природу и могут находиться в растворе в одном из двух состояний:



Каждый из представленных переходов идет при определенном значении рН. Депротонизация карбоксильной группы происходит уже при рН равном 2,1, в то время как потеря протона аминогруппой произойдет только при рН равном 9,8. Полный заряд аминокислоты зависит от рН. Например, при рН равном 7, карбоксильная группа находится в форме R-COO^- , а аминогруппа R-NH_3^+ , таким образом, если радикал не несет заряженной группы, то суммарный заряд аминокислоты будет равен нулю [17].

Аминокислота, имея на своей поверхности заряд равный нулю, содержит заряженные группы и представляет собой цвиттер-ион – один из видов амфотерных ПАВ.

Значение рН, при котором суммарный заряд аминокислоты равен нулю, и она не перемещается в электрическом поле, названо изоэлектрической точкой.

Знание изоэлектрических точек аминокислот удобно в целях управления ими как поверхностно-активными соединениями. Изменением рН среды из них можно получить катионное, анионное или амфотерное биоПАВ.

Наличие заряда на поверхности обуславливает поверхностно-активные свойства аминокислот, пептидов и белков. Было показано разжижающее действие аминокислот. Добавки аминокислот пластифицируют и цементную пасту, и цементный раствор, и бетонную смесь. Наиболее выраженное пластифицирующее действие имеет аспарагиновая аминокислота. Сделано предположение, что гетероциклические и ароматические аминокислоты могут обладать еще более выраженным пластифицирующим действием на систему [70].

Проводились исследования реологических свойств монослоев и адсорбционных слоев полипептидов и белков. Испытаниям подвергали наиболее известные белки: альбумины сывороточные (человечий, лошадиный, бычий), альбумин яичный, желатин, трипсин, лизоцим и некоторые другие [84].

Одной из возможностей для снижения стоимости производства биоПАВ, является использование дешевых источников сырья, например, спиртовая барда.

Спиртовая барда представляет собой объемный отход пищевой промышленности. Ее образуется 8–20 литров на 1 литр спирта [20, 52, 108, 131]. Только за 2009 год в мире было выработано 74 миллиона м³ спирта [131]. В России, по данным статистики, ежегодно образуется около 10 млн. м³ барды [52, 63].

Состав барды непостоянен и различается в зависимости от используемого сырья, технологической схемы производства спирта и иных факторов. Но, тем не менее, органолептические показатели, процентное содержание веществ в барде группируется около определенного среднего.

Зерновая барда представляет собой мутную, неоднородную жидкость плотностью 1,02–1,08 г/см³ и средним содержанием сухих веществ 5–9 % [20, 62, 98, 122]. 35–45 % сухих веществ барды представляют собой взвешенные частицы, оставшиеся 55–65 % – растворимые вещества [62].

Компонентный состав барды существенно зависит от вида зернового сырья, режима водно-тепловой обработки, особенностей используемых микроорганизмов, аппаратного оснащения производства и технологии производства спирта [20, 62].

В барде можно выделить вещества, полученные в результате брожения (пировиноградная кислота, глицерин, этиловый спирт, уксусная и др. карбоновые кислоты); вещества, перешедшие в состав барды из исходного зернового сырья (порядка 30–40 %); вещества микробного происхождения (дрожжевая культура) [62].

Соединения, входящие в состав барды, безотносительно к источнику происхождения, можно разделить на несколько ключевых групп:

1. Вода (92–97 % от барды) [108]. Благодаря своей высокой влажности и большому содержанию сухих веществ барда является скоропортящимся продуктом, быстро обсеменяется микрофлорой, что весьма затрудняет ее переработку [20, 122].

2. Сырой протеин, который представляет собой общее количество азотистых соединений (белки, амиды, аминокислоты). Основным источником служит дрожжевая культура. В зерно-картофельной барде содержится порядка 1,5–2,5 % сырого протеина [53, 62, 122]. При анализе пшеничной барды было показано наличие в ней высоко-, средне- и низкомолекулярных белков в соотношении:

17,2 : 67,7 : 15,1. Преобладают проламины (40,7 %) от общего количества белка. Белки содержат 8 незаменимых аминокислот. В аминокислотном составе преобладает глутаминовая кислота [52].

3. Сырая клетчатка представлена целлюлозой, гемицеллюлозами, лигнином, суберином и др. [62]. Её содержание составляет 0,3–1,7 % [62, 122], а в высушенной барде – 20 % [108]. Это является негативным фактором, препятствующим использованию барды в рационе животных.

4. Безазотистые экстрактивные вещества, включающие крахмал, несброженные сахара, составляют 3,0–4,0 % [62, 122]. Восстанавливающих сахаров (мальтозы, глюкозы, арабинозы и т.д.) в жидкой фазе содержится примерно в 7 раз больше, чем в твердой [52].

5. Жиры составляют 0,1–0,6 % барды, основным их источником служит сырье [62]. Качественный состав жирных кислот пшеничной барды исследован в работе [53]. Больше всего в барде содержится линолевой (45,9 %), пальмитиновой (27,0 %), олеиновой (14,1 %) и линоленовой (4,9 %) кислот.

6. Минеральные вещества (0,12–0,7 %). Барда богата кальцием, калием, магнием, фосфором, в меньших количествах содержит натрий, цинк, медь, марганец, железо и другие микроэлементы [62, 122].

7. Витамины. Дрожжи богаты витаминами группы В, поэтому в барде присутствуют тиамин, пиридоксин, биотин, холин, никотиновая, пантотеновая, фолиевая кислоты. Кроме того, в барде присутствует эргостерин [62, 108].

Барда является опасным отходом производства ($\text{БПК}_5 = 25000\text{--}29000$ мг-экв./л) и отсутствие ее переработки ведет к обострению экологической ситуации. В работе [122] авторы выделяют два генеральных направления решения проблемы барды:

- Полный пересмотр процесса производства спирта с целью устранения этого отхода;
- Переработка барды в полезный продукт.

В этой же работе автор высказывает мысль, что наиболее подходящими должны стать физические методы переработки барды. В качестве минусов биотехнологического подхода он называет сложность аппаратного обеспечения и необходимость наличия квалифицированного персонала.

Одним из простейших методов утилизации является сушка. Основным недостатком этого подхода является высокая энергоемкость и технологические проблемы осуществления процесса [20].

Состав барды, а именно высокое содержание сырого протеина, делает возможным ее непосредственное использование с целью получения белковых ПАВ, применяемых в строительстве. В частности, на основе спиртовой барды предлагается производить пластификаторы для бетонов [86] и пенообразователи [84].

Наряду с этим многие исследователи рассматривают барду в качестве источника углерода при культивировании микроорганизмов [5, 7, 25, 62, 68, 93].

Первые работы в этом направлении связаны с получением кормовых дрожжей [5, 7]. Из одного м³ барды получают 13–14 килограмм биомассы [20]. Интерес к этому направлению не иссяк до сих пор [80].

Существуют подходы к увеличению содержания белка в послеспиртовой барде.

На основе барды с добавлением муки в соотношении 15:1 – 20:1 была показана возможность получения лизино-белкового препарата при помощи микроорганизма *Brevibacterium* sp. [98].

В работе [62] на основе обогащенной послеспиртовой барды посредством культивирования дрожжей был получен белково-витаминный продукт с содержанием белка 35 % а.с.в., что на 21 % выше, чем в контрольном испытании.

В [68, 93] описан биотехнологический подход, позволяющий увеличить содержание белка в барде. Для этого нативную барду засевают бактериальной культурой *Cellulomonas effusa*. Эти бактерии способны использовать растворенные безазотистые экстрактивные вещества и, вырабатывая комплекс целлюлолитических ферментов, расщеплять сырую клетчатку. В результате культивирования содержание белка возрастает до 50 %.

Показана возможность использования лактобацилл для обогащения белком барды. Так, культура *Lactobacillus plantarum* 578/25 увеличивает содержание белка до 37,1 % а.с.в. [87].

Наряду с чистыми культурами предлагается использование смешанных культур микроорганизмов. При использовании бактерий *Rhodococcus erythropolis*

и дрожжей *Saccharomyces fibuligera* на барде, обогащенной зерно сырьем и солями, был получен продукт с содержанием сырого протеина равным 58 % [83]. Выращивание на послеспиртовой барде молочнокислых и пропионовокислых бактерий парами: *Lactobacillus plantarum* В 578/25 и *Propionibacterium freudenreichii subsp. shermanii* Ac103/12 или *Lactobacillus plantarum* В 578/25 и *Propionibacterium acnes* Ac1450/28 также приводит к увеличению содержания сырого протеина до 40 % [88].

В работе [25] приведен сравнительный анализ выхода белка при различных способах утилизации барды. Автор делает вывод о том, что наиболее оптимальным является подход, на первом этапе которого барду разделяют на жидкий фугат и дробину, на фугате выращивают бактериальные культуры. Автор подтверждает свои расчеты тем, что способность дрожжеподобных организмов усваивать органические вещества в сравнении с бактериальными ограничена.

В работе [130] отмечается, что выращивание кормовых дрожжей на послеспиртовой зерновой барде с целью получения белка не выгодно, так как барда, содержащая достаточно много белков (до 28 % от сухих веществ), служит хорошим источником аминокислот. Поэтому новые белки почти не синтезируются дрожжевой культурой, и прирост белка составляет 64 г на 1 кг использованных культурой сухих веществ. В то же время автор показывает, что использование гидролизатов растительного сырья в качестве субстрата дает прирост белка в размере 250 г на 1 кг ассимилированной органики.

Таким образом:

1. Высокое содержание сырого протеина делает барду перспективным источником белковых ПАВ.
2. Существуют биотехнологические подходы к выращиванию на барде микроорганизмов, дополнительно обогащающих ее белком.
3. Необходим рациональный подбор штамма, который сможет обеспечить дальнейшее накопление белка в барде, но при этом сам не будет способен использовать протеин барды.

Использование белковых пенообразователей при изготовлении ячеистых бетонов имеет ряд плюсов:

1. Они обладают большей устойчивостью к воздействию со стороны минеральной составляющей пенобетонной смеси.

2. Позволяет получать пенобетоны низкой плотности (250...400 кг/м³). Данная возможность продемонстрирована на белковом пенообразователе Неопор. Концентрацию пенообразователя варьировали в интервале 0,05...0,5 % от массы вяжущего вещества при В/Ц отношении 0,45. Синтетический пенообразователь позволяет получить такие характеристики, но требует особых условий получения пены [114].

3. При одной и той же плотности прочность пенобетонов на белковом пенообразователе оказывается выше на 15–20 %, чем на синтетическом [114].

4. Белковый пенообразователь наряду со своей основной функцией может играть роль пластификатора цементной смеси, т.к. по своей физико-химической структуре представляет собой ПАВ [15].

5. Пенобетон на белковом пенообразователе характеризуется более равномерным распределением пор по размерам, меньшими размерами ячеек, имеющими сплошные межпоровые перегородки. Ячейки замкнутые. У пенобетонов на синтетических пенообразователях в структуре встречаются крупные поры, каналы [115].

6. Пенобетон на белковом пенообразователе представляет собой лучший теплоизоляционный материал, чем на синтетическом [115].

7. Протеиновые пенообразователи так же, как и синтетические, не оказывают существенного влияния на процессы гидратации цемента и не могут повлиять на тепловыделение твердеющего пенобетона [104]. Таким образом, процесс «тепловой самообработки» сохраняется.

8. Устойчивость пены на белковом пенообразователе выше, чем на синтетическом [112, 113].

9. Некоторые белковые пенообразователи хорошо влияют на свойства сухих смесей (агрегатную устойчивость цемента): показано уменьшение нормальной густоты и сокращение сроков схватывания при сохранении прочности образцов, а также снижение комкования и потерь активности при хранении портландцемента для пенообразователя БПО. Это происходит за счет того, что белки способны образовывать тонкие пленки на поверхности частиц цемента [15].

Номенклатура разработанных белковых пенообразователей велика как в России, так и за рубежом, но большую их часть получают гидролизом белоксодержащих отходов без применения биотехнологических приемов.

Так, для производства неавтоклавного пенобетона предложен пенообразователь FoamCem, изготавливаемый итальянской фирмой LastonSPA на основе гидролизованного протеина и инсектофунгицидов, препятствующих биodeградации материала. Кроме того, в состав входит изобутанол, хлорид кальция и инертный минеральный наполнитель. Расход пенообразователя составляет 1,3–1,5 кг/м³. Плотность пены составляет 70 г/л. Пенообразователь можно использовать для получения пенобетона плотностью от 200 до 1600 кг/м³ [12].

Известен белковый пенообразователь Laston (производство Италия) применяемый при производстве пенобетонов плотностью 250–2000 кг/м³. Для целей создания пенобетона используют 2–3 % раствор концентрированного пенообразователя. Кратность раствора пенообразователя составляет 11–14, стабильность пены – 0,5–2,0 часа [75].

К числу белковых пенообразователей, производимых в Италии, относят GreenFront. Кратность 2,5–3 % раствора составляет 12,5–16,5 стабильность пены 0,5–2,0 часа.

В России получен белковый пеноконцентрат «Экопен» для производства пенобетона с плотностью 150–1800 кг/м³. Используемая концентрация добавки – 2–2,5 г/л. Кратность пены составляет не менее 7. Минусом пенообразователя является ранний синерезис – не ранее 10 мин.

К числу российских торговых наименований относят белковый пенообразователь Ареком–4. Кратность не менее 6, устойчивость пены не менее 12 мин.

На основе животного сырья – отходов производства – были получены пенообразующие добавки, описанные в патентах [78, 79, 81, 82, 85, 89, 90, 91]. В патенте [89] описан подход к гидролизу птичьего пера с последующей обработкой дисперсантом. Кратность раствора составляет 19–21, время жизни пены – 24–36 часов. Минусом способа является большая длительность гидролиза при высоких температурах. Такой же недостаток характеризует способ, описанный в [85].

В патенте [91] предложено дополнительно вводить органический растворитель. Кратность 5 % раствора пенообразователя составляет 8,4–14,5, устойчивость пены более 60 мин. Было показано, что использование белка микробного синтеза в качестве источника протеина при получении пенообразователя по данному способу обеспечивает кратность 8,9.

Пенообразователь БГ–20 [90], полученный на основе кератинсодержащего сырья, характеризуется кратностью 6–12, и стойкостью пены 2–3 часа при использовании 5 % раствора пенообразователя.

В качестве белкового сырья могут быть использованы и отходы растительного происхождения [92]. Способ характеризуется большой общей длительностью процесса и высокими затратами тепловой энергии в связи с тем, что продолжительность гидролиза составляет 5–9 часов при температуре 60–95°C. Кратность 4 % раствора пенообразователя при этом 9–10. Плюсом является высокая стойкость пены в растворе 0,93–0,95. В патенте [77] описан способ приготовления белкового пенообразователя на основе зернового сырья с добавлением гашеной извести без дополнительной микробиологической обработки сырья.

Существует альтернативный способ получения пенообразователя за счет дрожжевой обработки в течение 3–12 часов зернового сырья, смешанного с послеспиртовой бардой или дрожжевой бражкой в соотношении 1:1–4 при

температуре 20–40 °С [84], что приводит к значительному сокращению времени получения пенообразователя.

В патенте [78] описан биотехнологический подход, позволяющий осуществить микробиологическую переработку молочной сыворотки дрожжами *Candida utilis*, при которой получается протеинсодержащий продукт, подвергающийся затем щелочному гидролизу. Выращивание дрожжевой культуры ведут при 27 °С в течение 3 суток. Кратность пены составляет 21, устойчивость – 13–15 часов, что позволяет использовать полученный продукт в качестве пенообразователя в производстве неавтоклавных пенобетонов.

В качестве протеинсодержащего вещества можно использовать мицелий грибов. В этом случае авторы [79] предлагают вести гидролиз добавлением извести с последующим добавлением сульфата железа III в качестве стабилизатора. Кратность пены из раствора с концентрацией 10 % составляет 10–17 [91], устойчивость – 12–14 часов.

Известен концентрированный пенообразователь «Биопор», полученный на основе белков микробного синтеза, обеспечивающий получение кратности 20 и водоотделения за 1 час равного 0 при концентрации раствора 2 % [76].

Как правило, использование белка микробного синтеза позволяет существенно сократить время и температуру гидролиза, что приводит к снижению стоимости процесса. Однако высокая цена оборудования может быть компенсирована только при рациональном выборе микроорганизма и сырья, а также оптимизации условий выращивания культуры и процесса гидролиза полученной биомассы.

1.4. Выводы по главе

1. Пенообразователь, используемый при изготовлении пенобетона, оказывает существенное влияние на процессы структурообразования материала его поровую структуру и прочность матрицы.

2. 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.

3. Установлено, что в последнее время наметились тенденции использования микробиологических приемов при получении пенообразователей для строительной индустрии. Выявлено, что увеличение экономической эффективности этого способа производства пенообразователя может быть достигнуто за счет рационального выбора микроорганизма и сырья, а также оптимизации условий выращивания культуры и процесса гидролиза полученной биомассы.

4. Перспективным сырьем для микробиологической конверсии является послеспиртовая барда.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Характеристика материалов

2.1.1. Барда

В работе использовали зерновую барду с ЗАО «Мордовспирть». Особенностью используемой в работе барды стал ее состав. Сырьем для производства служит смесь пшеницы и ржи в соотношении 3:7, барда богата сырым протеином и содержит широкий спектр аминокислот [62].

Состав пшеничной барды приведен согласно [108]:

СВ – 11,5,

Сырой протеин - 3,5%,

Сырой жир – 0,9,

Сырая клетчатка 1,2,

БЭВ – 4,8

Сырой золы – 1,0.

Сушеная пшеничная барда имеет состав:

СВ 89,7;

Сырой протеин 27,0;

Сырой жир 6,6;

Сырой клетчатки – 5,4;

БЭВ – 45,0;

Зола – 8,7.

Ржаная барда содержит 12 г/литр перевариваемого протеина. Аминокислотный состав белков барды весьма разнообразен и содержит все незаменимые аминокислоты [52]. Особенно важен тот факт, что барда содержит достаточные количества аспарагиновой кислоты (0,1-0,23 %), необходимой для нормального роста грибов рода *Geotrichum* [53, 108].

При проведении экспериментов использовали сухую барду. Ее состав примерно соответствует составу грубого фильтрата барды

Были определены основные характеристики барды необходимые для исследования: влажность, содержание сырого протеина и сырой клетчатки. Результаты испытаний приведены в таблице 2.1:

Таблица 2.1 – Характеристики барды

Показатель	Значение
Влажность, %	9,8
Сырой протеин, %	27,1
Сырая клетчатка, %	11,2

2.1.2. Микроорганизмы

На основании обзора литературы известно, что барда богата аминным азотом и содержит определенные количества клетчатки. Аминокислоты являются поверхностно-активными веществами, и задача диссертационной работы состоит в увеличении содержания протеина за счет использования остальных компонентов спиртовой барды. Для выполнения этой задачи необходимо выбрать микроорганизмы, способные к использованию клетчатки, но практически не использующие высокомолекулярные белки. Сравнительный анализ паспортов микроорганизмов и литературных источников позволили выбрать 3 грибные культуры.

Штамм *Pleurotus ostreatus* 813 был получен в ВКПМ (коллекционный номер F-276). Грибы рода *Pleurotus* относятся к ксилотрофным базидиомицетам, способным к синтезу ферментов, разрушающих лигнин и целлюлозу. Мицелий содержит около 34 % протеина, что делает его перспективным при получении белка. Белки гриба при твердофазном культивировании содержат все

аминокислоты. При глубинном культивировании в составе не детектируется изолейцин и цистеин [22].

Поддержание культуры гриба согласно паспорту [74] следует вести на картофельном агаре или мальт-пептоном агаре состава:

Мальт экстракт	- 30,0 г.;
Пептон	- 1,0 г.;
Агар	- 20,0 г.;
Вода дист.	- 1,0 л.

Штамм *Geotrichum candidum* СЗ-106 был получен в ВКПМ (номер в коллекции F-220), открыт группой исследователей в 1983 г. Штамм имеет повышенную способность к образованию целлюлолитических ферментов при глубинном культивировании. Субстратный мицелий стелющийся, состоит из широких гиф. Спороносные гифы воздушного мицелия более тонкие, септированные приподнимаются над поверхностью. Конидии цилиндрические, слабо искривленные в цепочках, бесцветные. К 10-м суткам культивирования мицелий образует большое число анастомозов. При росте на агаризованных средах обратная сторона колонии кремовая иногда с коричневым центром. Экссудата культура не образует. Поверхность кремовая, паутинная или опушенная, часто с радиальной складчатостью. Край паутинный. Цвет колонии от белого до кремового. Штамм использует сахарозу, галактозу, ксилозу, арабинозу, рамнозу и маннит. Глюкоза, мальтоза, лактоза, инозит и сорбит ассимилируется медленней. Штамм гидролизует крахмал, но не разжижает желатину и не пептонизирует молоко, что позволяет использовать его для увеличения количества белка в барде. В качестве источника азота можно использовать его аммонийную и нитратную формы [4].

Согласно паспорту штамма [73] его следует поддерживать на картофельном агаре, при температуре 28 °С. Кроме того, род *Geotrichum* хорошо растет на глюкозо-аспартатном агаре и аспарагиновой среде с дрожжевым экстрактом. Штамм нуждается в аспарагине при культивировании на синтетических средах.

Учитывая, что томатный сок богат аспарагином, его можно добавлять в картофельный агар при культивировании штамма [101].

Штамм *Geotrichum candidum* СЗ-106 может быть использован для получения ферментных препаратов. Именно способность к синтезу энзимов целлюлазного комплекса позволяет *Geotrichum candidum* потреблять сырую клетчатку спиртовой барды. Существуют патенты, описывающие использование гриба для накопления биомассы с использованием в качестве источника углерода отходы растительного происхождения, барду или жиры [3, 81, 129]. При культивировании на барде грибы вида *Geotrichum candidum* накапливают до 34 г/л биомассы [124].

В качестве третьей культуры использован штамм *Geotrichum candidum* Б, полученный в ВКПМ (номер в коллекции F-267). Применяется для получения кормового белка. Оптимальной средой для поддержания штамма является сусло-агар.

2.1.3. Цемент

В работе использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 Б (ГОСТ 311080–2003, ГОСТ 30515–97) производства ОАО «Мордовцемент» (Республика Мордовия). Характеристики вяжущего, химический состав и минералогический состав клинкера приведены в таблицах 2.2 – 2.4 [72].

Таблица 2.2 – Минералогический состав клинкера

C_3S Трехкальциевый силикат	C_2S Двухкальциевый силикат	C_3A Трехкальциевый алюминат	C_4AF Четырехкальциевый алюмоферрит
61,56	16,07	6,20	12,68

Таблица 2.3 – Химический состав цемента

Компонент	Содержание, %
п.п.п.	1,73
SiO ₂	23,37
Al ₂ O ₃	4,98
Fe ₂ O ₃	4,03
CaO	60,38
MgO	1,13
SO ₃	2,83
Cl ⁻	0,003
CaSO ₄	5,38
R ₂ O	0,74

Таблица 2.4 – Физико-механические свойства

Характеристики	Значение
Прочность в возрасте 28 суток, МПа	
- изгиб	8,7±0,3
- сжатие	51,0±2,0
Прочность в возрасте 2 суток, МПа	
- изгиб	4,55±0,2
- сжатие	22,0±2,0
Удельная поверхность, м ² /кг	370±20
Нормальная густота цементного теста, %	27,0±1,0
Равномерность изменения объема (расширение), мм	0,2±0,1
Сроки схватывания (час:мин)	
- начало	2:40±0:20
- конец	3:50±0:20
Удельная эффективная активность естественных радионуклеидов, Бк/кг	64±10

2.1.4. Минеральный наполнитель

В работе в качестве наполнителя была использована известняковая мука Атемарского месторождения (Республика Мордовия, Лямбирский район). В таблице 2.5 приведен химический состав известняковой муки [111].

Таблица 2.5 – Химический состав наполнителя

Компонент	Содержание, %
CaCO_3	90,22
MgCO_3	1,0
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	7,78

2.2. Методы исследования

2.2.1. Микробиологические методы

2.2.1.1. Исследование исходных материалов

Определение общего азота барды вели согласно ГОСТ 13496.4–93[29].

Определение сырой клетчатки в барде вели согласно ГОСТ 13496.2–91[30].

Определение сухих веществ в барде вели согласно ГОСТ 13496.3–92 [31].

Определение свойств мелассы вели согласно ГОСТ 30561–2013 [32].

2.2.1.2. Стерилизация посуды и сред

Стерилизацию сред осуществляли в сухожаровом шкафу при температуре 120 °С в течение 30 минут, в случае высокой контаминации вели дробную стерилизацию. Стерилизацию посуды вели в сухожаровом шкафу в течение 2х часов при температуре 160 °С.

2.2.1.3. Поддержание культуры *G. candidum*

Поддержание культуры проводилось на картофельном агаре в соответствии с паспортом культуры. Для приготовления среды 200 г картофеля отваривали в течение 1 часа в 1 литре дистиллированной воды. Отвар фильтровали через марлевый фильтр и доводили до объема 1 л. Затем добавляли 20 г агара и 20 г глюкозы, после чего нагревали до кипения и разливали в стерильные колбы для стерилизации.

Пересевы осуществлялись с частотой не реже 1 раза в 3 месяца. Засев вели кусочком агара, обросшим грибной культурой. Выращивание вели при температуре 28 °С в течение 7–10 суток в воздушном термостате. После чего культуры помещались на хранение в холодильник при температуре 3–4 °С.

2.2.1.4. Культивирование *G. candidum*

Культивирование микроорганизма с целью получения биомассы вели в жидких средах определенного состава. Засев производили в стерильных условиях кусочком агаризованной среды размером 1 см². Культивирование вели при различных режимах (температура, число оборотов) в шейкере инкубаторе в течение 3–7 суток.

2.2.1.5. Определение оптимального рН культивирования микроорганизма

Для определения оптимального рН использовали глюкозо-пептонную среду следующего состава:

Глюкоза – 40 г;

Пептон – 10 г;

Вода дистиллированная – до 1 л.

Среды доводились до значений pH из диапазона 3...11, стерилизовались и засеивались, как описано в пункте 1.1. Культивирование вели в течение 10 сут. После чего определяли концентрацию биомассы весовым методом.

2.2.1.6. Весовой метод определения концентрации биомассы

Измерительной пипеткой на 10 мл отбирали 9 мл тщательно перемешанной культуральной жидкости. Образец фильтровали через обеззоленный бумажный фильтр (синяя лента), предварительно высушенный до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105 °С. Фильтр с осадком биомассы высушивали в тех же условиях. Концентрацию биомассы определяли по формуле 2.1:

$$C_o = \frac{m_o - m_{\phi}}{V} - C_c, \quad (2.1)$$

где m_{ϕ} – масса фильтра после высушивания без осадка;

m_o – масса фильтра после высушивания с осадком;

V – объем культуральной жидкости, взятый на анализ.

C_c – поправка результата измерения (результат холостого фильтрования гетерогенной среды), учитывающая увеличение концентрации биомассы за счет оседания на фильтре частиц среды.

2.2.1.7. Определение содержания белка по методу Лоури

Метод основан на изменении интенсивности окраски, возникающей в результате взаимодействия тирозиновых и цистеиновых радикалов аминокислот, входящих в состав белковой молекулы, со смесью фосфорно-вольфрамовой и фосфорно-молибденовой кислот (реакция Фолина). При этом происходит

восстановление последних с образованием комплексного соединения синего цвета. Реакция обладает высокой чувствительностью, поэтому для анализа используют растворы белка, содержащие десятки микрограммов.

Перед испытанием смешивают 49 мл раствора А с 1 мл раствора В. К 1 мл исследуемого раствора, содержащего от 10 до 100 мкг белка, добавляют 4 мл смеси растворов А и В. Встряхивают и оставляют на 10 минут при комнатной температуре. После быстрого добавления 0,4 мл реактива Фолина, энергично перемешивают и оставляют на 30–90 минут для развития окраски. Оптическую плотность измеряют на фотоэлектроколориметре при 750 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см.

Для расчета содержания белка в пробе используют калибровочный график (рисунок 2.1). Для построения графика приготавливают растворы с содержанием от 20 до 400 мкг белка в 1 мл. В качестве растворителя используют 0,1 н раствор гидроксида натрия. Измерение каждого раствора проводят не менее пяти раз.

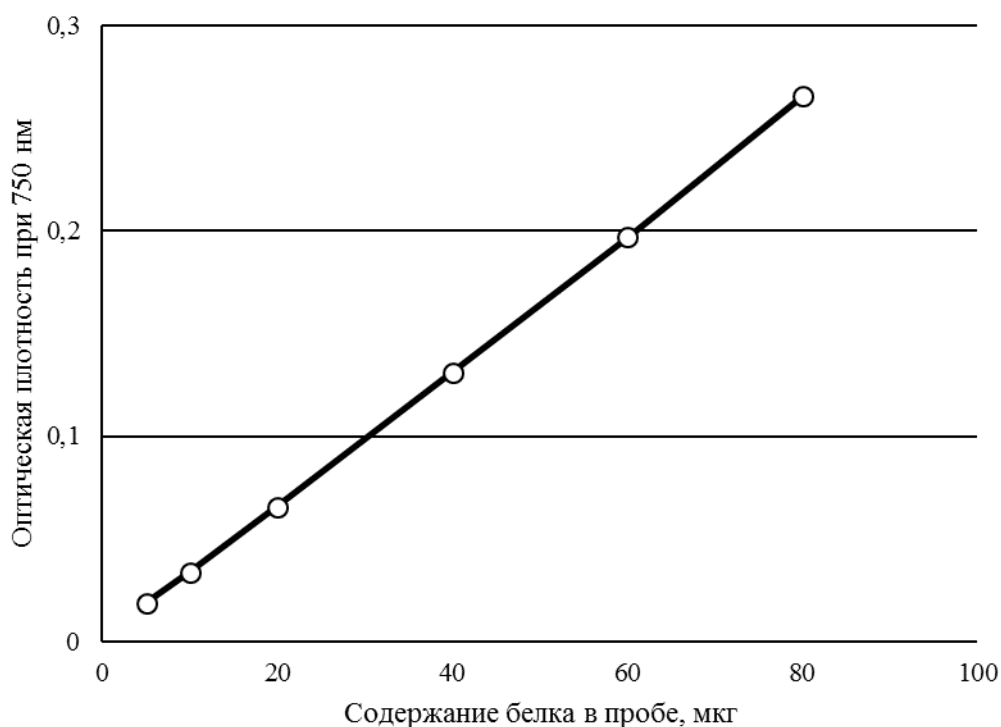


Рисунок 2.1 – Калибровочная кривая для определения белка по методу Лоури, в качестве эталона использован кристаллический сывороточный альбумин белка

2.2.2. Методы изучения свойств пенообразователя

2.2.2.1. Метод постановки щелочного гидролиза

В колбу с круглым дном объемом 500 мл вносили культуральную жидкость и добавляли раствор щелочи до концентрации в реакционной среде 0,2–1,0 моль/л, интенсивно перемешивали и нагревали на водяной бане с обратным холодильником до температуры 93 °С. Гидролиз проводили в течение 2 – 5 часов с периодическим перемешиванием. Затем гидролизат охлаждали до 30–35 °С и нейтрализовали избыток щелочи 20% раствором серной кислоты до рН 7,5 – 8,5. Для получения ПАВ гидролизат фильтровали под вакуумом.

2.2.2.2. Определение плотности раствора ПАВ

Пикнометр объемом 25 мл высушивали в сухожаровом шкафу и взвешивали с точностью до второго знака после запятой. Взвешивали пикнометр, заполненный дистиллированной водой и раствором ПАВ. Плотность ПАВ в г/см³ рассчитывали по формуле 2.2:

$$\rho_{\text{ПАВ}} = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_0} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2.2)$$

где m_0 – масса пустого пикнометра;

m_1 – масса пикнометра с водой;

m_2 – масса пикнометра с раствором ПАВ.

2.2.2.3. Определение кратности пены

В стакан вносили объем ПАВ менее 50 мл и добавляли расчетное количество 20% раствора семиводного сульфата железа (II) – стабилизатора пены – и доводили объем смеси водой до 50 мл. Полученный раствор помещали в градуированную емкость с ценой деления шкалы равной 10 см³. Мешалку перемешивающего устройства помещали в смесь и включали прибор. Перемешивание вели при 3 000 об/мин в течение 3 минут. После отключения прибора производили фиксирование объема пены в цилиндре. Кратность пены рассчитывали как отношение объема пены к объему ПАВ, взятому на проведение испытания [33].

Результатом испытания считали среднее арифметическое трех измерений.

2.2.2.4. Определение стойкости пены

Устойчивость пены измеряли по ГОСТ 6948–81 [33]. Для этого измеряли время выделения из пены половины объема раствора ПАВ с помощью секундомера.

Стабильность пены определяли, как объем жидкости, выделившийся из пены в течение одного часа в процентах к исходному объему ПАВ.

2.2.2.5. Определение класса поверхностно-активного вещества

Испытание вели согласно методу, описанному в [1]. Метод основан на изменении растворимости метиленового синего в воде и хлороформе при добавлении ПАВ. Метиленовый синий нерастворим в хлороформе, но если в растворе присутствует анионактивное ПАВ, то образующийся комплекс растворим в хлороформе. При добавлении катионактивного вещества, комплекс разрушается.

Индикатор для испытания содержит 0,03 г метиленового голубого, 12 г концентрированной серной кислоты и 50 г безводного сульфата натрия на один литр дистиллированной воды. В пробирку с притертой пробкой вносят 8 мл индикатора и 5 мл хлороформа. Постепенным добавлением 0,05% раствора анионактивного вещества, сопровождающимся интенсивным встряхиванием, добиваются равномерной окраски двух слоев. Затем в пробирку добавляют 0,1% раствор исследуемого вещества в количестве 2 мл, перемешивают и оставляют стоять до полного разделения слоев.

Если вещество имеет ионогенную природу, то окраска будет перераспределяться между слоями. При добавлении анионактивного вещества окраска слоя хлороформа становится интенсивнее, если же анализируемое вещество имеет катионактивную природу, то сильнее будет окрашиваться водный слой. В том случае если окраска слоев не изменилась, мы имеем дело с неионогенным веществом.

2.2.2.6. Определение содержания сухих веществ

Испытание вели высушиванием навески раствора ПАВ. Стаканчик для высушивания прогревали в сушильном шкафу до постоянной массы. До проведения эксперимента его хранили в эксикаторе. Выпаривание навески вели при температуре 95 °С до постоянства массы сухого остатка. Расчет процентного содержания сухих веществ вели по формуле 2.3:

$$w = \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0}, \quad (2.3)$$

где m_0 – масса стаканчика для взвешивания;

m_1 – масса стаканчика для взвешивания с сухим остатком;

m_2 – масса стаканчика для взвешивания с раствором ПАВ.

2.2.2.7. Определение поверхностного натяжения

Исследование вели согласно методу наибольшего давления пузырьков [59]. Отрыв пузырька воздуха от кончика капилляра, погруженного в жидкость, возможен только при определенном давлении, прямо пропорциональном поверхностному натяжению жидкости. Для проведения испытания используют прибор Ребиндера. Над жидкостью создается разрежение, созданная разница давлений приводит к просасыванию воздуха из трубки в жидкость, при этом образуются пузырьки. Предварительно определяют константу капилляра (формула 2.4). Для этого капиллярный кончик помещают в сосуд, содержащий 5–7 см³ воды, так, чтобы глубина погружения была равна нулю. Измерение ведут при определенной температуре. Разрежение создают при помощи насоса. Скорость образования пузырьков не должна превышать 5–8 в минуту. Для регуляции числа пузырьков предусмотрен кран. Наибольшее значение Δh_m определяют с помощью лупы, при этом показания обоих колен суммируются.

$$K = \sigma_0 / \Delta h_m, \quad (2.4)$$

где σ_0 – значение поверхностного натяжения воды при температуре измерения.

Расчет поверхностного натяжения вели при различных температурах и концентрациях исследуемого ПАВ по формуле 2.5.

$$\sigma_0 = K \cdot \Delta h_m, \quad (2.5)$$

2.2.2.8. Определение pH

Водородный показатель определяли при помощи pH метра любого типа по ГОСТ 22567–77 [34].

2.2.2.9. Метод тонкослойной хроматографии

Хроматографию проводили на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А в качестве сорбента содержащих на поверхности силикагель, в качестве элюента использована система растворителей н-бутанол: ледяная уксусная кислота : вода (4:1:1). На стартовую линию наносят пробу 1% раствора ПАВ и маркерные молекулы. По величине отношения пробега молекулы к распространению фронта растворителя (коэффициент R_f) оценивали свойства молекулы и ее природу.

2.2.3. Методы испытания цемента и бетона

Сроки схватывания вяжущего и нормальную густоту цементного теста определяли по ГОСТ 310.3–76 [35] с использованием прибора Вика.

Изготовление образцов вели в соответствии с ГОСТ [42]. Испытания образцов вели на 3, 7 и 28 сут. Проводили измерение размеров и массы образцов.

По ГОСТ 10180–90 [36] определяли предел прочности на сжатие образцов кубиков с размером ребра 100 мм.

По ГОСТ 17623–87 [37] оценивали среднюю плотность образцов.

По ГОСТ 10060.1–95 [38] определяли морозостойкость образцов.

По ГОСТ 7076–99 [39] определяли теплопроводность образцов с размером $(250 \pm 1) \times (250 \pm 1) \times (50 \pm 1)$ мм.

Водопоглощение образцов измеряли по ГОСТ 12730.3–78[40].

Для определения усадки пользовались методом, описанным в ГОСТ 25485–89 [41].

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ИЗ БИОМАССЫ МИКРООРГАНИЗМОВ

3.1. Выбор микроорганизмов и условий их культивирования

Процесс получения пенообразователя из послеспиртовой барды можно разделить на две стадии. На первой производится обработка барды микроорганизмами, которая включает приготовление питательной среды на основе барды, подготовку инокулята, выращивание микробной биомассы.

Основной целью первой стадии является обогащение отхода спиртовой промышленности белком. Качество, получаемой пенообразующей добавки зависит от количества биомассы, накопленной в процессе культивирования. На продуктивность системы оказывают существенное влияние используемый микроорганизм, состав питательной среды, условия предварительной подготовки сред и культур, а также условия выращивания: температура, pH среды, скорость вращения мешалки (шейкера), время культивирования, способ выращивания (периодическое или непрерывное, глубинное или поверхностное и т.д.).

Вторая стадия – получение пенообразователя из культуральной жидкости. Гидролиз белков микробного происхождения можно вести путем обработки биомассы кислотой, щелочью или ферментным препаратом.

Барда, являясь отходом спиртового производства, представляет собой доступный сырьевой материал богатый белком, клетчаткой, микроэлементами и витаминами. Для приготовления белкового пенообразователя необходимо осуществить микробную протеинизацию барды, т.е. обогащение её сырым протеином, за счет биологической конверсии содержащихся в ней целлюлоз, гемицеллюлоз и других углерод содержащих компонентов в белок биомассы микроорганизмов.

Существует опыт использования грибного мицелия в качестве источника белка при приготовлении пенообразователя [46, 56]. Бактериальные культуры

обладают, как правило, большей скоростью роста, но, в то же время, они более требовательны к условиям выращивания, в том числе к режимам стерилизации сред и посуды. Высокотемпературная обработка приводит к увеличению стоимости конечного продукта. Поэтому основной поиск был осуществлен среди используемых в промышленности грибных культур.

Микроорганизм, применяемый в производстве, должен отвечать следующим требованиям: обладать способностью использовать в качестве источника углерода клетчатку; достаточно быстро увеличивать биомассу; быть непатогенным; не требовать для выращивания дорогостоящих добавок и стимуляторов; выдерживать культивирование в широком диапазоне условий; не оказывать разрушающего действия на бетон (вызывать биокоррозию).

Первоначально были выбраны 3 культуры микроорганизмов: *Pleurotus ostreatus* штамм 813 (деструктор древесины, лигнина, синтезирует целлюлазы); *Geotrichum candidum* штамм 3С-106 (производит целлюлолитические ферменты); *Geotrichum candidum* штамм Б (производит кормовую биомассу).

Для оценки перспективности использования штаммов была выявлена их способность к росту на среде, содержащей барду. Результаты эксперимента отражены на рисунке 3.1.

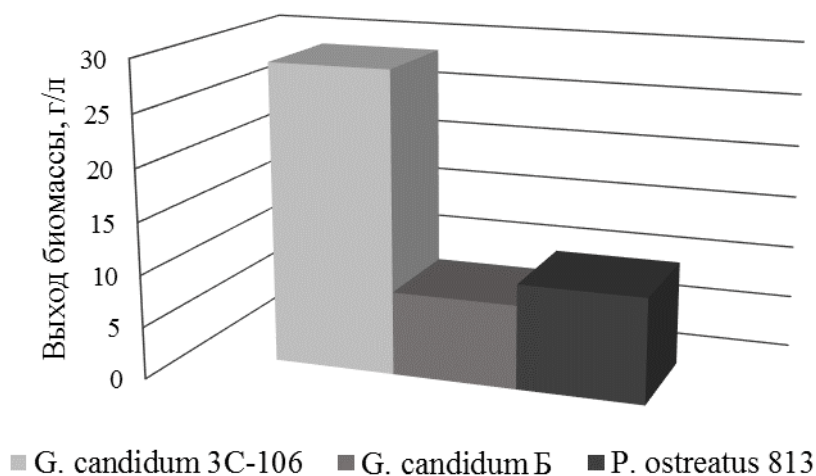


Рисунок 3.1 – Выход биомассы грибных культур при культивировании на среде, содержащей в качестве источника углерода спиртовую барду

Установлено, что максимальное количество биомассы накапливает *Geotrichum candidum* штамм 3С-106. Он был выбран для дальнейшего исследования.

Среда для выращивания микроорганизмов в качестве основных компонентов должна содержать источники углеводов, азота, усваиваемые выбранной культурой, и все необходимые для её роста микроэлементы и витамины. Вещества, добавляемые в среду, могут существенно отличаться по степени усвоения тем или иным микроорганизмом, что напрямую связано с ферментными системами, имеющимися у разных видов.

В качестве основного источника углерода в среду вносили барду. Была исследована возможность использования дополнительного источника углерода – мелассы. Меласса богата углеводами и является отходом сахарной промышленности. С целью подбора состава среды был проведен полный факторный эксперимент. Матрица планирования, рабочая матрица и результаты исследования приведены в таблице 3.1.

Математический анализ результатов позволил получить зависимости (формулы 3.1, 3.2):

Выход биомассы, г/л:

$$Y = 32,400 + 13,850 \cdot X_1 + 3,600 \cdot X_2 + 1,050 \cdot X_1^2 + 1,800 \cdot X_1 X_2 - 0,850 \cdot X_1 X_2^2 - 4,250 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (3.1)$$

% использования исходного сырья, г биомассы / г сырья:

$$Y = 36,000 + 7,500 \cdot X_1 - 9,000 \cdot X_2 - 0,500 \cdot X_1^2 + 1,500 \cdot X_1 X_2 + 3,000 \cdot X_2^2 + 1,500 \cdot X_1^2 X_2 - 1,000 \cdot X_1 X_2^2 - 5,000 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (3.2)$$

Из полученных уравнений построены графические зависимости (рисунки 3.2, 3.3).

Таблица 3.1 – Матрица планирования и результаты эксперимента

Матрица планирования		Рабочая матрица		Выход биомассы, г/л	% использования исходного сырья, г биомассы / г сырья
X ₁	X ₂	W _{барды} , %	W _{мелассы} (в пересчете на сахарозу), %		
–	–	4,0	0,0	14,4	36
–	0	4,0	1,5	19,6	28
–	+	4,0	3,0	18,0	18
0	–	6,0	0,0	28,8	48
0	0	6,0	1,5	32,4	36
0	+	6,0	3,0	36,0	30
+	–	8,0	0,0	36,8	46
+	0	8,0	1,5	47,3	43
+	+	8,0	3,0	47,6	34

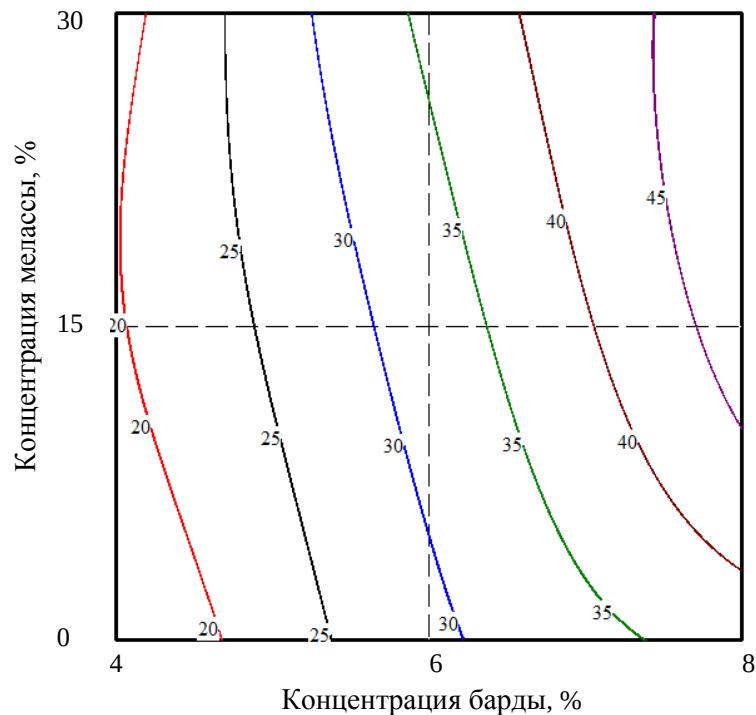


Рисунок 3.2 – Зависимость выхода биомассы (г/л культуральной жидкости) *Geotrichum candidum* от концентрации компонентов среды

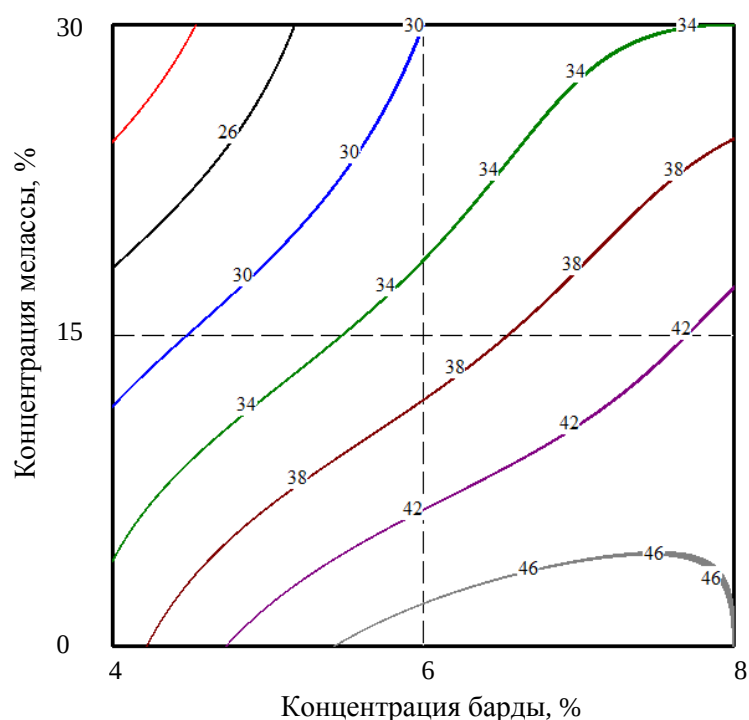


Рисунок 3.3 – Зависимость % использования исходного сырья (г/г исходного сырья) от концентрации компонентов среды

При увеличении содержания мелассы в среде выход биомассы растет, однако, процент использования (конверсии) отходов снижается. Максимальный процент использования сырья достигается при концентрации барды равной 6 % и мелассы – 0 %. Выход биомассы при этом составляет 28,8 г/л. Такое значение является достаточным для получения пенообразователя.

Была исследована способность усваивать микроорганизмом различные источники азота: дрожжевой экстракт, пептон, нитрат натрия, сульфат аммония и мочевины. Полученные зависимости отражены на рисунках 3.4 – 3.8.

Анализ показал, что богатые органическим азотом пептон и дрожжевой экстракт приводили к увеличению накопления биомассы, однако себестоимость данных компонентов высока, а эффект от использования низок, что существенно сказывается на конечной себестоимости пенообразователя. Микроорганизм с трудом усваивал сульфат аммония и совсем не использовал мочевины. Внесение в

питательную среду нитрата натрия в количестве 0,4 % приводило к увеличению выхода биомассы на 13 %. Поэтому в качестве азотсодержащего компонента при получении биомассы гриба *Geotrichum candidum* был использован нитрат натрия.

Чем проще компонентный состав среды культивирования, тем легче организовать процесс производства и тем ниже себестоимость продукта. Так как в барде содержатся витамины и микроэлементы, целенаправленной оптимизации среды по содержанию отдельных ионов металлов проведено не было.

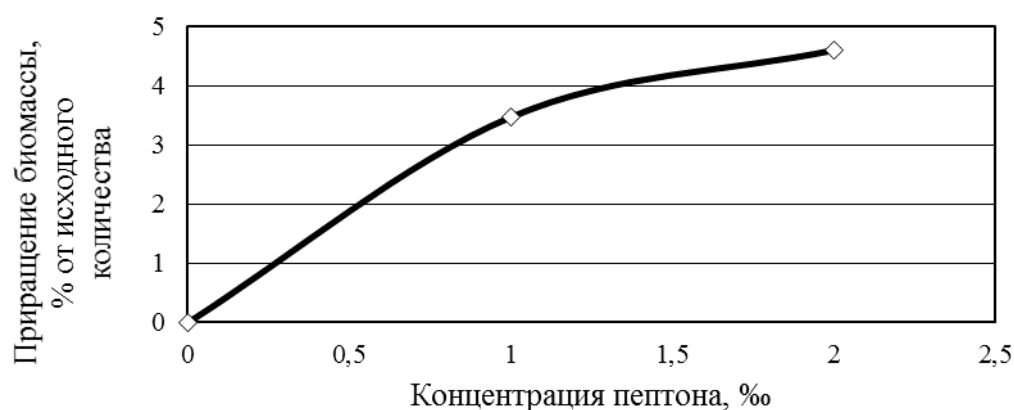


Рисунок 3.4 – Зависимость увеличения биомассы от концентрации пептона



Рисунок 3.5 – Зависимость увеличения биомассы от концентрации дрожжевого экстракта



Рисунок 3.6 – Зависимость увеличения биомассы от концентрации мочевины

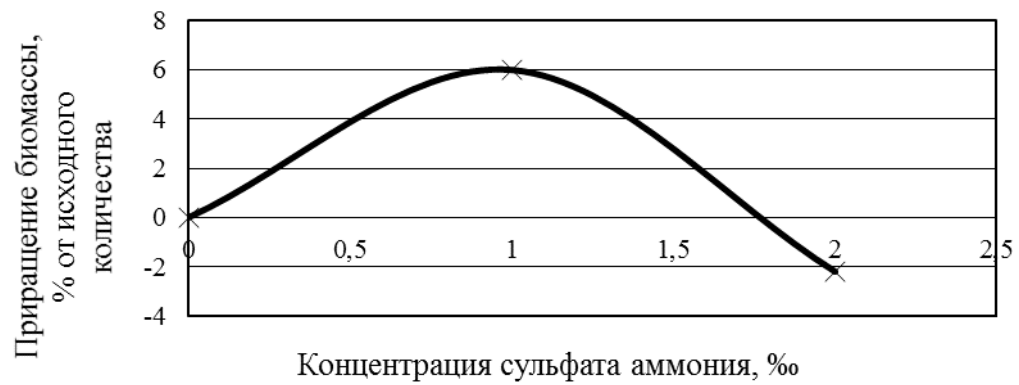


Рисунок 3.7 – Зависимость увеличения биомассы от концентрации сульфата аммония



Рисунок 3.8 – Зависимость увеличения биомассы от концентрации нитрата натрия

Таким образом, среда для культивирования должна содержать 6 % барды в пересчете на сухое вещество и 0,4 % нитрата натрия.

3.2. Разработка технологических режимов глубинного культивирования микроорганизмов

На количество накапливаемой биомассы оказывают значительное влияние следующие условия культивирования: pH среды; интенсивность аэрации; температура культивирования; время культивирования.

Изучение влияния pH среды вели на жидкой среде Сабуро. Выращивание вели в течение 3 суток. Полученные результаты отражены на рисунке 3.9.

Анализ данных показывает, что оптимальное pH среды для *Geotrichum candidum* 3С-106 равно 6. При больших и меньших значениях кислотности происходит уменьшение выхода биомассы, что может быть связано с изменением заряда поверхности клеток. Полученный пик достаточно широкий, что свидетельствует о том, что культура сохраняет стабильный выход биомассы при значительных отклонениях от оптимального значения кислотности среды. Допустимыми значениями pH среды стали 4,5–7.

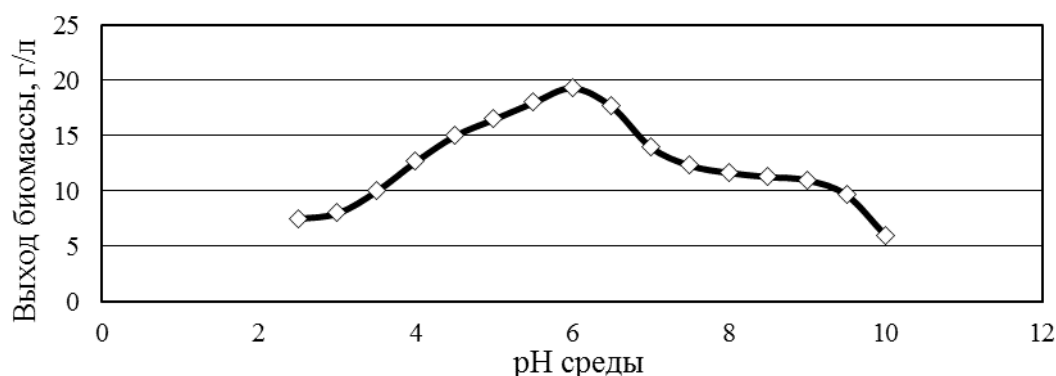


Рисунок 3.9 – Зависимость выхода биомассы от pH среды

В лабораторных условиях аэрация может быть организована барботированием, перемешиванием при помощи мешалки или встряхиванием на

шейкере. Использование шейкера позволяет исключить травмирующее воздействие мешалки на культуру при высокой частоте вращения. Результаты испытания приведены на рисунке 3.10.

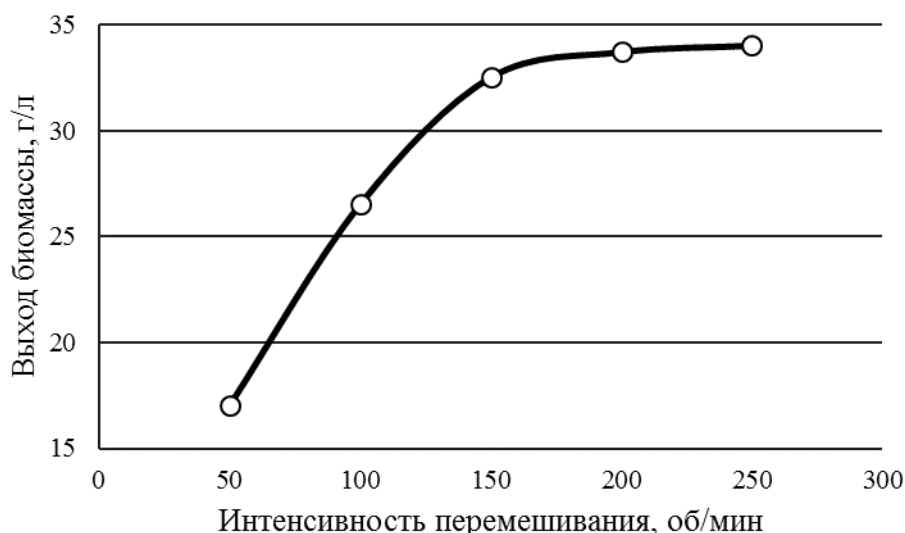


Рисунок 3.10 – Зависимость накопления биомассы от интенсивности перемешивания культуральной жидкости

Исходя из полученных данных увеличение числа оборотов целесообразно лишь до 150 об/мин, дальнейший рост не приводит к значимому увеличению накопления биомассы.

Для уточнения влияния температуры на выход биомассы исследовали диапазон температур от 24 до 32 °С (рисунок 3.11). Оптимальная температура культивирования *Geotrichum candidum* штамм 3С-106, указанная в паспорте микроорганизма, равна 28 °С. Из графика видно, что наиболее благоприятная температура для роста биомассы на среде, содержащей барду, не сильно отличается от оптимальной, указанной в паспорте штамма, и составляет 26 °С.

Исследование динамики увеличения биомассы показано на рисунке 3.12. При производстве микробного белка важно прервать культивирование до входа культуры в стационарную фазу, т.к. при этом прирост биомассы прекращается. Для исследуемой культуры это происходит на 5–6 сутки роста.

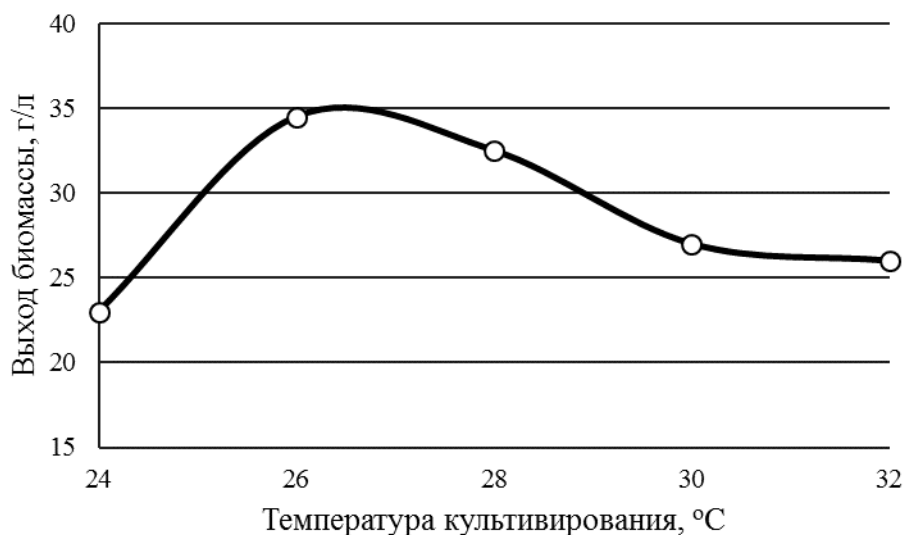


Рисунок 3.11 – Зависимость накопления биомассы от температуры культивирования

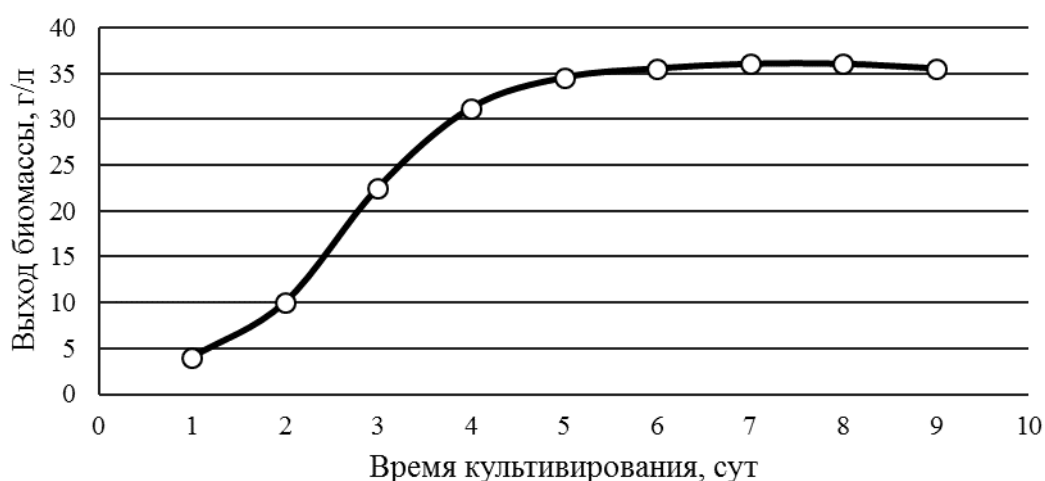


Рисунок 3.12 – Зависимость выхода биомассы от времени культивирования

Таким образом, культивирование рекомендуется вести в течение 5 суток при температуре 26–28 °C, интенсивности перемешивания равной 150 оборотов в минуту при рН 4,5–7. Более предпочтительным является рН, равный 4,5, т.к. при этом происходит подавление роста контаминантных культур, при сохранении достаточного накопления биомассы культивируемым микроорганизмом.

3.3. Разработка технологических режимов получения пенообразователя из биомассы

Дальнейшие стадии обработки полученного продукта микробного синтеза с целью получения пенообразователя определяются в зависимости от локализации целевого компонента (биомасса, культуральная жидкость, клеточная стенка микроорганизма). Грибы по типу питания относятся к организмам-сапрофитам, выделяющим при питании ферменты в окружающую среду, а затем всасывающим питательные компоненты всей поверхностью тела. Ферменты, выделяемые грибами, имеют белковую природу, белок составляет 0,9-3,2 % от сырой массы грибов или 10-42 % сухих веществ. Так как белковый компонент присутствует как в составе мицелия гриба, так и в культуральной жидкости, продукт микробного синтеза подвергали гидролизу без предварительного разделения на фракции.

Белковый пенообразователь получают, как правило, путем частичного гидролиза белоксодержащего сырья в присутствии различных щелочей [16]. Гидролизат, полученный обработкой щелочью, имеет большую пенообразующую способность, чем кислотный. Ключевыми факторами для проведения гидролиза являются концентрация щелочи, время гидролиза и температура. В работе [56], показано, что увеличение температуры гидролиза свыше 100 °С нецелесообразно, так как при этом происходит резкое увеличение водоотделения из пены, что в последствии негативно сказывается на прочности получаемого пенобетона. Наиболее подходящим диапазоном температур, позволяющим производить гидролиз в короткие сроки от 2 до 4 часов, автор называет диапазон от 80 до 97 °С. Для проведения исследования выбрана температура равная 93 °С. В качестве гидролизующего агента использован гидроксид натрия. После гидролиза растворы нейтрализовали 20 % раствором серной кислоты и фильтровали под вакуумом через тканевый фильтр. Для установления технологических режимов гидролиза культуральной жидкости применяли метод математического планирования эксперимента. В качестве матрицы планирования использовался

полный факторный план, состоящий из 15 опытов. Матрица планирования эксперимента приведена в таблице 3.2. Варьируемыми факторами служили: X_1 – количество щелочи, X_2 – продолжительность гидролиза.

После проведения испытаний и статистической обработки результатов эксперимента получены следующие уравнения регрессии, связывающие изменения содержания сухих веществ, поверхностного натяжения, кратности добавки и водоотделения из пены за 1 час с условиями гидролиза (формулы 3.3 – 3.6):

Процентное содержание сухих веществ в гидролизате:

$$W_{\text{св}} = 8,128 + 2,050 \cdot X_1 + 2,571 \cdot X_2 + 0,933 \cdot X_1^2 + 1,706 \cdot X_1 X_2 + 2,374 \cdot X_2^2 - 0,264 \cdot X_1^2 X_2 - 0,886 \cdot X_1 X_2^2 - 2,340 \cdot X_2^3 - 0,940 \cdot X_1^2 X_2^2 - 1,783 \cdot X_1 X_2^3 - 2,482 \cdot X_2^4 \quad (3.3)$$

Поверхностное натяжение

$$\sigma = 32,346 - 2,011 \cdot X_1 - 1,090 \cdot X_2 + 1,831 \cdot X_1^2 + 5,892 \cdot X_1 X_2 - 1,044 \cdot X_2^2 - 0,490 \cdot X_1^2 X_2 + 2,643 \cdot X_1 X_2^2 + 0,600 \cdot X_2^3 - 1,843 \cdot X_1^2 X_2^2 - 6,167 \cdot X_1 X_2^3 + 3,756 \cdot X_2^4 \quad (3.4)$$

Кратность

$$n = 9,801 + 2,910 \cdot X_1 + 2,678 \cdot X_2 - 0,751 \cdot X_1^2 - 5,195 \cdot X_1 X_2 + 4,148 \cdot X_2^2 - 2,633 \cdot X_1^2 X_2 - 2,704 \cdot X_1 X_2^2 + 2,202 \cdot X_2^3 + 0,239 \cdot X_1^2 X_2^2 + 4,920 \cdot X_1 X_2^3 - 5,282 \cdot X_2^4 \quad (3.5)$$

Водоотделение из пены за 1 ч

$$c = 0,414 - 6,043 \cdot X_1 - 8,156 \cdot X_2 + 7,629 \cdot X_1^2 + 8,125 \cdot X_1 X_2 - 6,651 \cdot X_2^2 + 5,650 \cdot X_1^2 X_2 + 5,786 \cdot X_1 X_2^2 + 0,889 \cdot X_2^3 - 16,357 \cdot X_1^2 X_2^2 - 7,500 \cdot X_1 X_2^3 + 15,556 \cdot X_2^4 \quad (3.6)$$

Проверка адекватности моделей по критерию Фишера ($\alpha=0,95$) показала соответствие расчетных и опытных данных. Поверхность отклика отражена на рисунках 3.13 – 3.16. Как видно из математической зависимости продолжительность гидролиза и концентрация щелочи практически в равной степени влияют на кратность пенообразователя. Концентрация щелочи оказывает в 2 раза более выраженное снижающее действие на поверхностное натяжение раствора пенообразователя. Водоотделение из пены за 1 час возрастает в большей степени при увеличении времени гидролиза. Увеличение времени гидролиза приводит к большему возрастанию концентрации сухих веществ.

Для установления оптимальных условий гидролиза были выбраны две точки факторного пространства, перспективные для дальнейшего изучения (таблица 3.3) для них характерны наибольшие значения кратности и минимальные значения водоотделения из пены за 1 час.

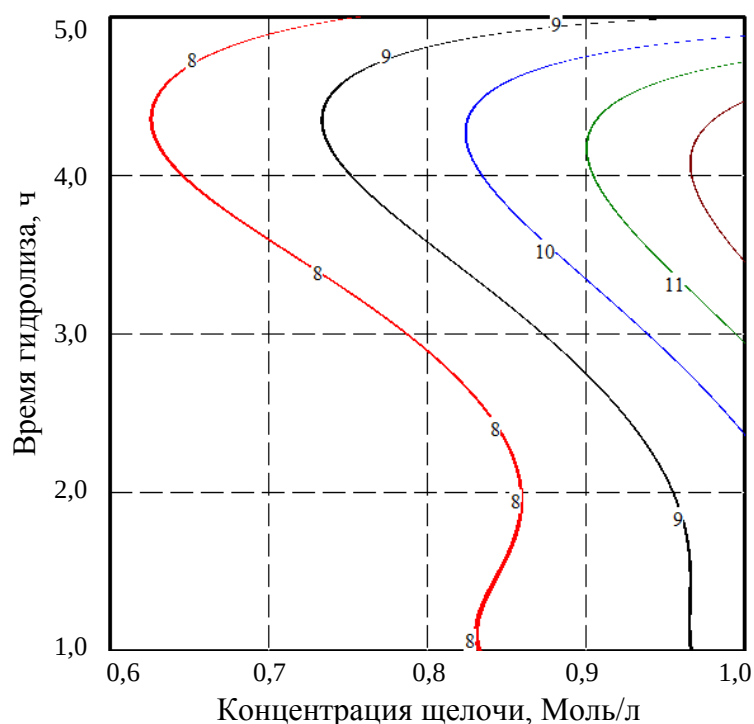


Рисунок 3.13 – Зависимость содержания сухих веществ пенообразователя от концентрации гидролизующего агента и продолжительности процесса гидролиза

Таблица 3.2 – Матрица планирования эксперимента

Матрица планирования		Рабочая матрица		Свойства гидролизатов			
X_1	X_2	C_{NaOH} , Моль/л	t, ч	σ , мН/м	W_{CB} , % мас	Кратность	Водоотделение, %
–1	–1	0,6	1	35,2	6,780	5,00	2,5
–1	–0,5	0,6	2	38,1	7,140	6,25	12,5
–1	0	0,6	3	35,2	7,350	5,85	16,5
–1	0,5	0,6	4	33,3	7,280	9,30	0,0
–1	1	0,6	5	33,3	7,030	10,80	0,0
0	–1	0,8	1	35,2	7,950	4,60	18,5
0	–0,5	0,8	2	33,2	7,250	7,15	0,0
0	0	0,8	3	33,2	8,130	10,15	0,0
0	0,5	0,8	4	30,3	9,880	13,40	0,0
0	1	0,8	5	35,2	8,090	12,85	0,0
1	–1	1,0	1	37,2	9,150	6,00	0,0
1	–0,5	1,0	2	30,3	9,990	14,53	0,0
1	0	1,0	3	32,3	10,770	11,90	0,0
1	0,5	1,0	4	34,2	12,650	9,65	0,0
1	1	1,0	5	34,2	9,090	10,70	0,0

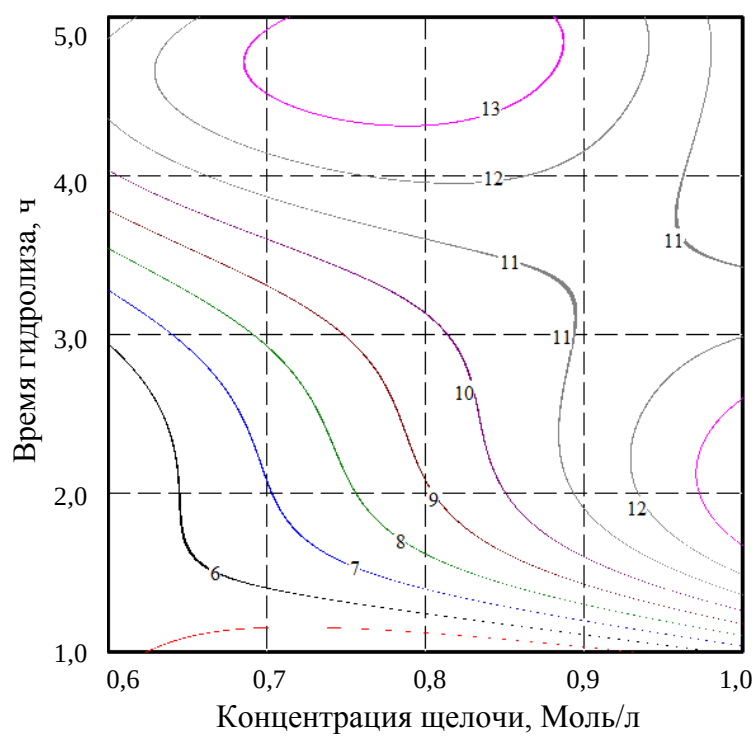


Рисунок 3.14 – Зависимость кратности пены от концентрации гидролизующего агента и продолжительности процесса гидролиза

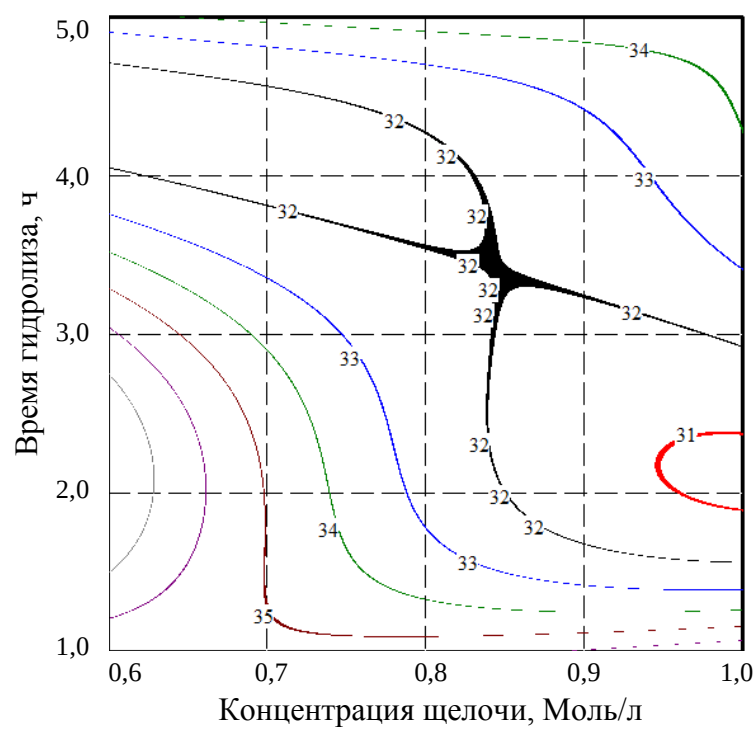


Рисунок 3.15 – Зависимость поверхностного натяжения раствора ПАВ на границе вода / воздух от условий гидролиза

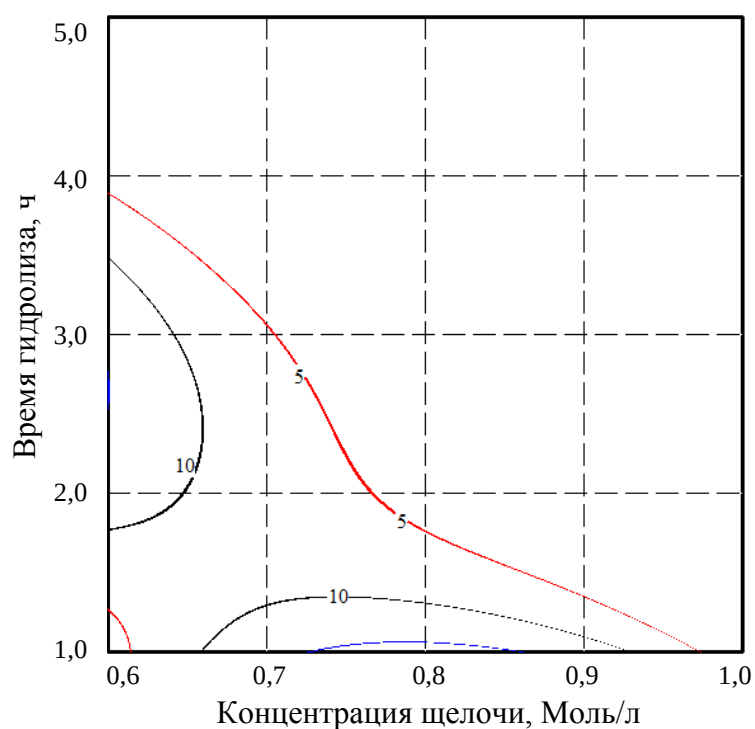


Рисунок 3.16 – Зависимость стойкости пены от условий гидролиза

Таблица 3.3 – Оптимальные точки факторного пространства

Точка	Условия гидролиза	
	t, ч	C_{NaOH} , моль/л
I	4	0,8
II	2	1,0

Из таблицы 3.3 видно, что при увеличении времени гидролиза снижается расход щелочи, а при снижении продолжительности гидролиза увеличивается расход щелочи. С технологической точки зрения предпочтительнее второй режим гидролиза (продолжительность – 2 часа, расход щелочи – 1 моль/л), т.к. при нем повышается производительность процесса.

Зависимость параметров пенообразователя от концентрации щелочи приведена на рисунках 3.17 – 3.20.

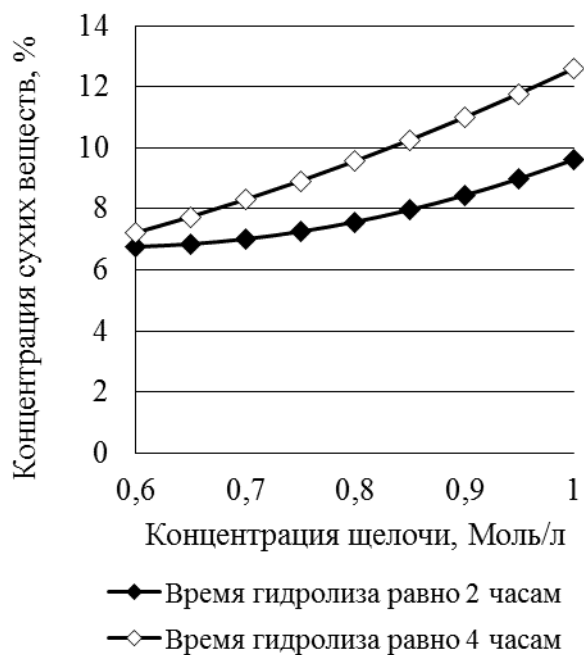


Рисунок 3.17 – Зависимость концентрации сухих веществ от концентрации щелочи, взятой для гидролиза

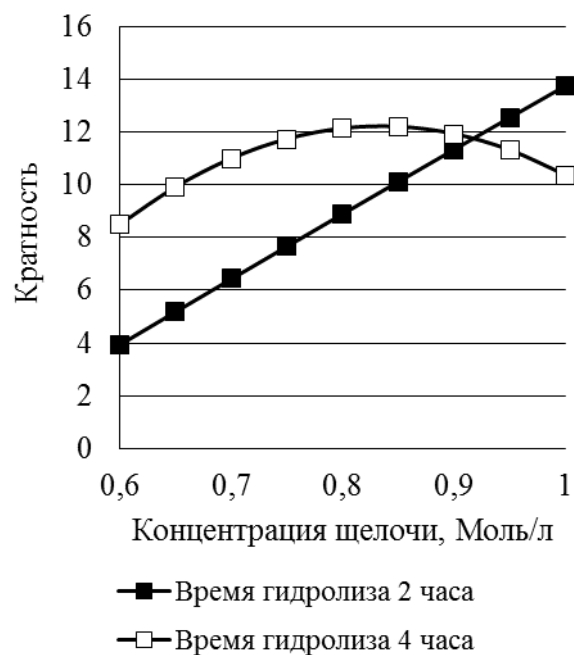


Рисунок 3.18 – Зависимость кратности раствора пенообразователя от концентрации щелочи, взятой для гидролиза

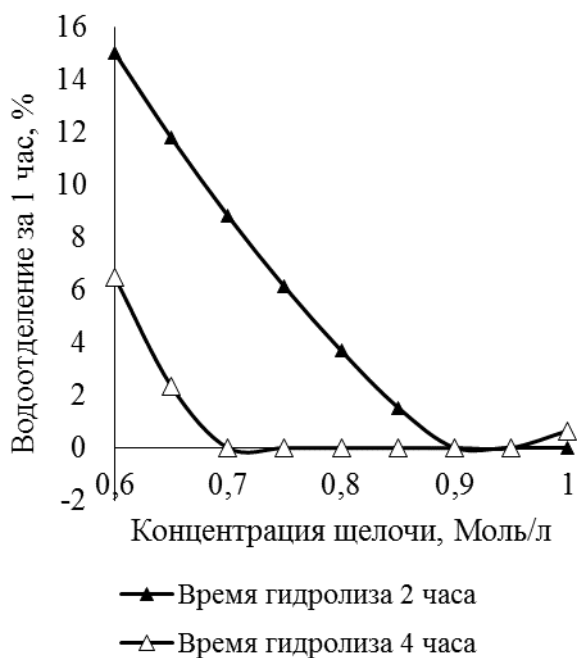


Рисунок 3.19 – Зависимость водоотделения за 1 час от концентрации щелочи, взятой для гидролиза

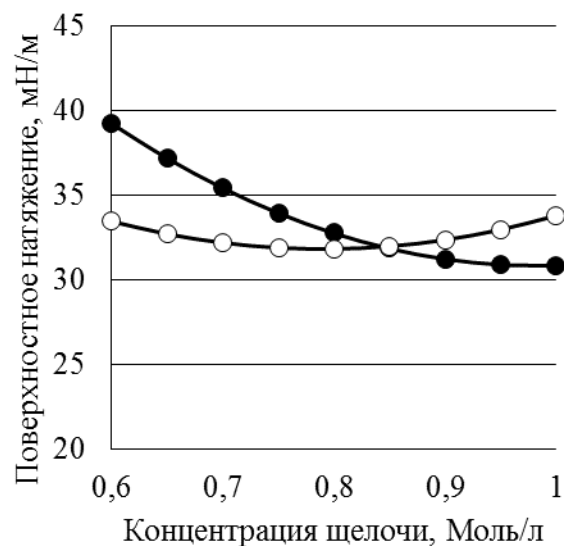


Рисунок 3.20 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации щелочи, взятой для гидролиза

Из графиков видно, что ведение гидролиза в течение 2-х часов при концентрации щелочи 1 моль/л позволяет достичь большей кратности пенообразующего раствора (14), чем при гидролизе в течение 4 часов. В этом случае максимальная возможная кратность составила 12. Кроме того, для II точки получено более низкое значение поверхностного натяжения раствора ПАВ. Водоотделение из пены за 1 час для обеих точек имеет сопоставимые значения. Однако большая продолжительность гидролиза позволяет получить более концентрированные растворы ПАВ.

Важным фактором качества итогового пенообразователя является температура фильтрования, определяющая растворимость белковой фракции в растворе сульфата натрия, который образуется в результате нейтрализации щелочи. В больших концентрациях ионы нейтральных солей, приобретая гидратную оболочку, уменьшают активность воды в растворе, что приводит к агрегации белковых частиц и снижению их растворимости, а в малых — способствуют дополнительному растворению нерастворимых в воде белков. Концентрация безводного сульфата натрия в гидролизате составляет 6,6 % по массе. На рисунке представлена концентрация сухих веществ, кратность раствора пенообразователя и водоотделение за 1 час.

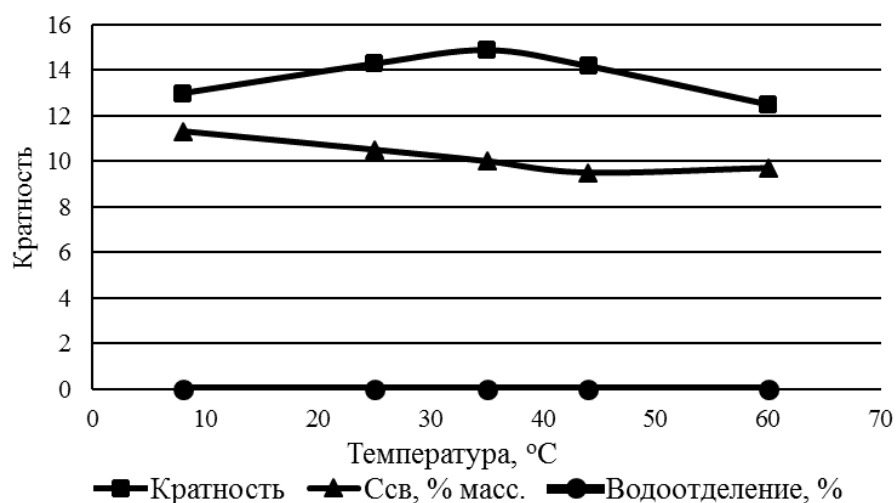


Рисунок 3.21 – Влияние температуры фильтрования на кратность 2% раствора пенообразователя и водоотделение из пены за 1 час

Как видно из рисунка 3.21 максимальное значение кратности достигается при температуре фильтрования равной 35 °С. Подобное явление можно объяснить тем, что растворимость белковых веществ возрастает при увеличении температуры в узком диапазоне. Растворимость солевого компонента при этом так же возрастает, так при 40 °С растворимость соли составляет 48,2 г/100 г воды, а при 0 °С всего 4,7 г/100 г воды [10].

3.4. Исследование структуры пенообразователя

С помощью ИК-спектроскопии изучена природа пенообразователя. Первичные и вторичные амиды могут принимать кетонную или енольную форму. Исследования показали преимущественное существование кетонной формы данных соединений. Поэтому в инфракрасном спектре любого амида присутствует обусловленный наличием карбонильной группы пик, названный амид-I. Этот пик лежит в области $1\ 650\text{ см}^{-1}$ для первичных амидов и в диапазоне $1\ 680 - 1\ 630\text{ см}^{-1}$ для вторичных. Точное положение пика меняется в зависимости от агрегатного состояния анализируемого вещества и от наличия или отсутствия, а также характера заместителя при атоме азота.

Колебания NH дают пик (амид-II) в области меньших частот $1\ 600 - 1\ 500\text{ см}^{-1}$. Эта полоса характерна для первичных и вторичных амидов, но не для циклических лактамов и третичных амидов. При этом у сложных веществ (полипептиды, белки) подобных пиков несколько. Для первичных амидов пик расположен в области $1\ 600\text{ см}^{-1}$ ($1\ 650 - 1\ 620\text{ см}^{-1}$) и сопровождается более слабо выраженным пиком при $1\ 400\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания C-N). Пики амид-I, амид-II у первичных амидов могут располагаться так близко, что образуют одну полосу. В случае вторичных амидов характеристический пик расположен в более низких частотах $1\ 550\text{ см}^{-1}$ ($1\ 570 - 1\ 515\text{ см}^{-1}$) и сопровождается слабым пиком при $1\ 300\text{ см}^{-1}$. Полосы амид-I и амид-II имеются у всех полипептидов, белков и лежат в областях $1\ 650\text{ см}^{-1}$ и $1\ 550\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания NH вторичных

амидов лежат в области $3\,460 - 3\,420\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания NH_3^+ свободных аминокислот лежат в области $3\,070 - 3\,030\text{ см}^{-1}$. ИК-спектр белковых молекул имеет характерную форму и приведен на рисунке 3.22.

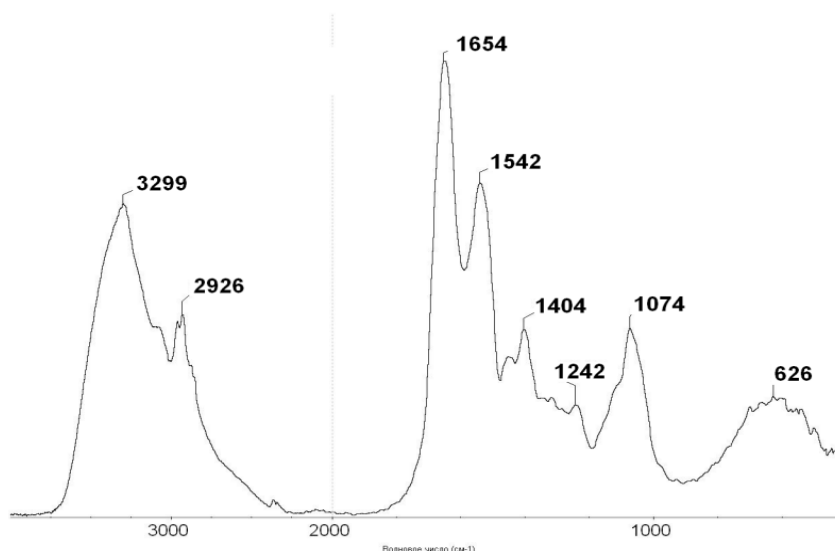


Рисунок 3.22 - ИК-спектр бычьего сывороточного альбумина [103]

С помощью ИК-спектроскопии проведено исследование структуры пенообразователя (рисунок 2.23). Анализ показывает наличие характерного карбонильного поглощения (полоса амид-I) – пик $1\,653\text{ см}^{-1}$, 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 $1\,600 - 1\,650\text{ см}^{-1}$, 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 $1\,130 - 1\,080\text{ см}^{-1}$ и другого, меньшего по размеру, в диапазоне $680 - 610\text{ см}^{-1}$ обусловлено сульфат-ионами.

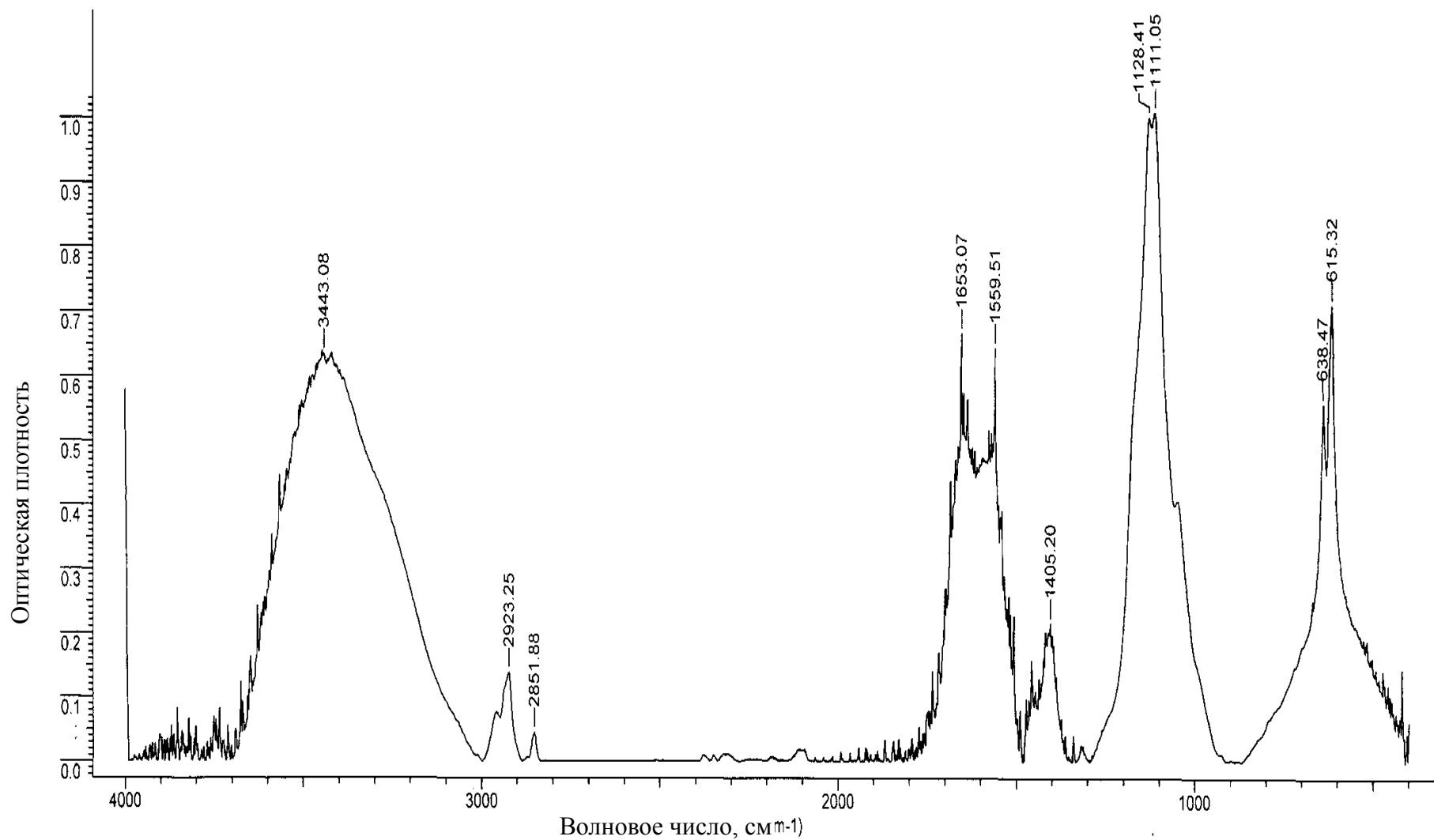


Рисунок 3.23 – ИК спектр пенообразователя

Таким образом, ИК-спектр показал белковую природу полученной добавки.

Из всех биогенных аминокислот только три – ароматические – способны поглощать свет в ультрафиолетовой области. Максимумы их поглощения приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Максимумы поглощения ароматических аминокислот

Аминокислота	Максимум поглощения, нм
Тирозин	222 и 275
Фенилаланин	258 и 282
Триптофан	220 и 280

На рисунке 3.24 приведен УФ-спектр образца пенообразователя с концентрацией 0,04 % сухих веществ, снятый на Specord UVVIS. На нем явно выражен пик при длине волны 280 нм, что свидетельствует о наличии ароматических аминокислот в образце.

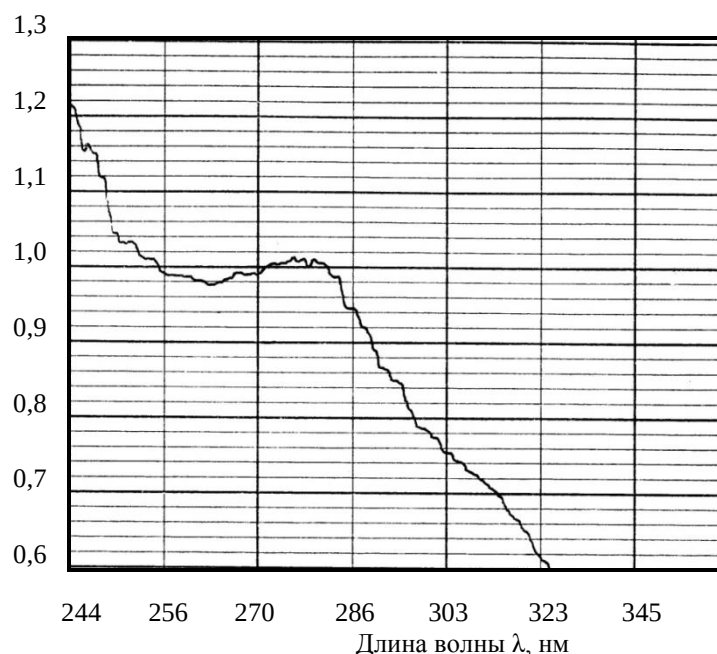


Рисунок 3.24 – УФ спектр пенообразователя

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. Значения Rf аминокислот для используемой системы приведено в таблице 3.5.

В анализируемом образце присутствовали все аминокислоты, но большую часть из них составляли: лейцин, глицин, глутаминовая кислота. Кроме того, в точке старта осталось достаточно большое количество не подвергнувшихся разделению молекул (пептидов и белков) в виду их высокой молекулярной массы. Как известно из литературных источников [45] аминокислоты не оказывают отрицательного влияния на пенообразующую активность добавки.

Таблица 3.5 – Величины Rf аминокислот, полученные для системы растворителей н-бутанол : ледяная уксусная кислота : вода (4:1:1) на силикагеле

Аминокислота	Rf	Аминокислота	Rf
α -аланин	0,27	Лизин	0,05
β -аланин	0,27	Метионин	0,40
Аргинин	0,08	Пролин	0,19
Аспарагиновая кислота	0,21	Серин	0,22
Валин	0,35	Треонин	0,25
Гистидин	0,06	Триптофан	0,56
Глицин	0,22	Тирозин	0,56
Глутаминовая кислота	0,27	Фенилаланин	0,49
Изолейцин	0,46	Цистин	0,16
Лейцин	0,47		

3.5. Исследование свойств пенообразователя

Щелочной гидролиз приводит к частичному разрыву ковалентных связей определяющих первичную структуру белка, образующиеся при этом поли-,

олигопептиды и свободные аминокислоты, являясь поверхностно-активными соединениями, снижают поверхностное натяжение на границе вода / воздух. Снижение поверхностного натяжения в этом случае, как правило, ниже, чем при использовании синтетических пенообразователей.

Количественный состав оказывает существенное влияние на поверхностную активность раствора пенообразователя. На графике (рисунок 3.25) представлена зависимость поверхностного натяжения на границе вода / воздух от концентрации модифицирующей добавки. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) достигается при концентрации сухих веществ равной 3 % масс. На графике виден двойной перегиб, что может свидетельствовать о ступенчатой диссоциации веществ в растворе. Использование гидролизата приводит к снижению поверхностного натяжения на 58 % и оно составляет 30,32 мН/м в точке соответствующей критической концентрации мицеллообразования.

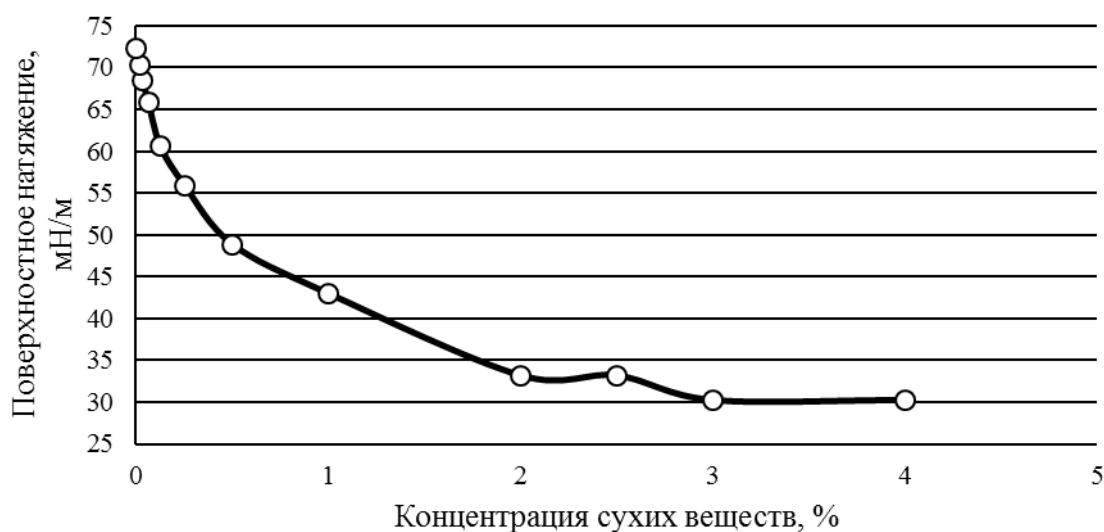


Рисунок 3.25 – Зависимость поверхностного натяжения раствора пенообразователя от концентрации сухих веществ

На кратность и водоотделение пенообразователя большое влияние оказывают температура вспенивания, pH раствора. Эти факторы влияют на растворимость белковых веществ, которая возрастает с увеличением температуры

до определенного значения, а затем падает вследствие денатурации; при росте pH раствора происходит достижение изоэлектрической точки, при этом растворимость компонентов белковой природы падает за счет потери молекулами гидратной оболочки. Влияние pH на кратность и водоотделение пенообразователя приведено на рисунке 3.26. Максимальная кратность наблюдалась в области pH от 6 до 8. Исследование проводили на растворе пенообразователя, содержащем 2,5% сухих веществ.

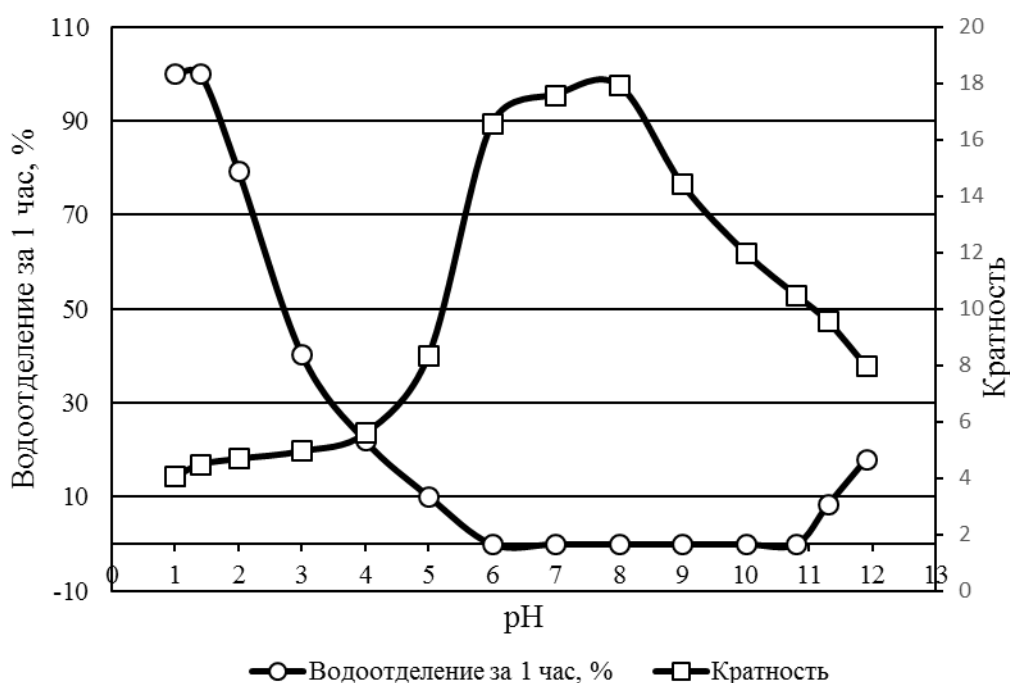


Рисунок 3.26 – Влияние pH раствора пенообразователя на кратность и водоотделение из пены за 1 час

Существенное влияние на качество итоговой пены оказывает температура воды, взятой для приготовления рабочих растворов пенообразователя. Исследование влияния температуры воды на свойства растворов пенообразователя вели при концентрации рабочего раствора равной 1,5 % сухих веществ (рисунок 3.27).

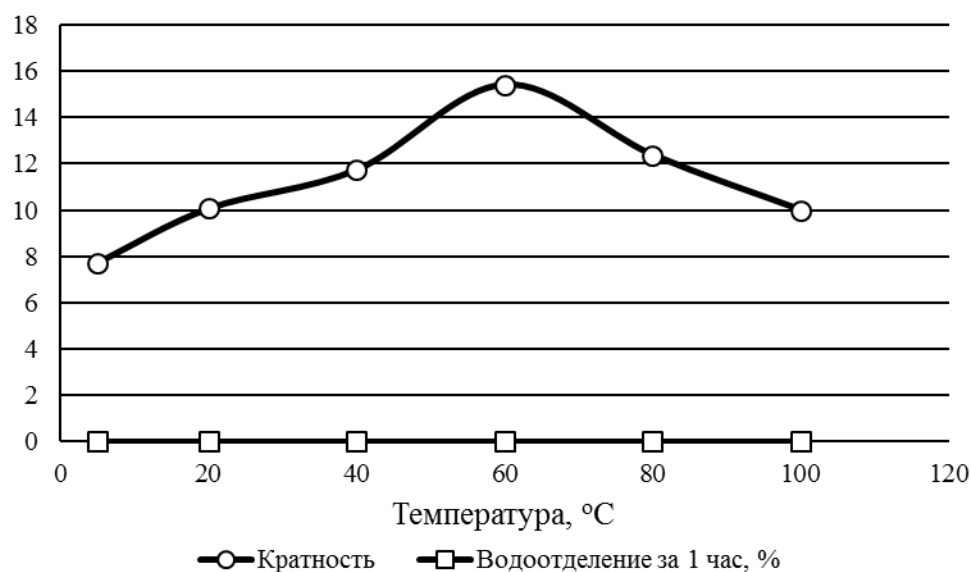


Рисунок 3.27 – Влияние температуры воды на кратность и водоотделение из пены за 1 час

Разработанный пенообразователь имеет следующие физико-химические свойства, которые приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Физико-химические свойства пенообразователя

Свойство	Значение
Плотность раствора при 20 °C, г/см ³	1,060 – 1,080
Содержание сухих веществ, % масс.	9,8 – 10,0
Содержание органического компонента от общего % сухих веществ, %	24 – 25
pH	7,5 – 8,5

Большое влияние на качество пенообразователя оказывает его концентрация в водном растворе. Кратность растворов с различной концентрацией добавки и водоотделение за 1 час из пены приведены в таблице 3.7 и на рисунке 3.28.

Таблица 3.7 – Зависимость кратности и водоотделения из пены за 1 час от концентрации используемого пенообразователя

С _{св} , %	С белка, %	Кратность	Водоотделение за 1 час, %
0,5	0,14	3,1	50
1,0	0,29	5,2	4
1,5	0,43	10,1	0
2,0	0,57	14,5	0
2,5	0,72	17,7	0
3,0	0,86	20,0	0
4,0	1,15	21,1	0
5,0	1,44	23,0	0
6,0	1,72	21,7	0
7,0	2,01	21,6	0
8,0	2,30	21,5	0
9,0	2,58	20,8	0

Так как гидролизат содержит порядка 10 % сухих веществ, при приготовлении пены необходимо проводить разбавление добавки водой. Как видно из таблицы 3.7 растворы пенообразователя с концентрациями большими или равными 1,5 % сухих веществ обладают достаточной кратностью и водоотделением за 1 час для использования их в промышленности. Поэтому оптимальной концентрацией было решено считать ту, что позволяет получить наибольший объем пены из единицы объема исходного гидролизата. Расчетным путем по формуле 3.7 был определен выход пены из рабочих растворов пенообразователя с различной концентрацией добавки, полученных разбавлением одинаковых исходных объемов гидролизата. Для расчета объем гидролизата приняли равным 1 л., концентрации рабочих растворов были взяты из таблицы 3.7.

$$B_{\Pi} = \left(1 - \frac{(C_{\text{гид}} - C_{\Pi})}{C_{\Pi}} \right) \cdot V_{\text{гид}} \cdot K, \quad (3.7)$$

где B_{Π} – выход пены, л/л гидролизата;

$C_{\text{гид}}$ – концентрация сухих веществ в гидролизате, %;

C_{Π} – концентрация сухих веществ в рабочем растворе пенообразователя, %;

$V_{\text{гид}}$ – объем гидролизата, л;

K – кратность рабочего раствора пенообразователя с заданной концентрацией сухих веществ.

Результаты расчета приведены на рисунке 3.28. Установлено, что оптимальная концентрация пенообразователя в водном растворе, обеспечивающая максимальный выход пены при одинаковом расходе исходного гидролизата, составляет 2%.



Рисунок 3.28 – Зависимость выхода получаемой пены от концентрации пенообразователя в водном растворе

При такой концентрации пенообразователя в водном растворе кратность пены составляет 14,5, водоотделение – 0 % и выход пены – 72 л/л гидролизата.

Хранение при пониженных температурах приводит к изменению конформации белковых молекул, уменьшению их растворимости. Для достижения максимального пенообразующего эффекта перед использованием пенообразователя необходимо выдержать при температуре 20 °С определенное количество времени. Для определения оптимального времени выдержки перед вспениванием было взято 2 раствора с концентрациями 1,5 – 2,0 % сухих веществ.

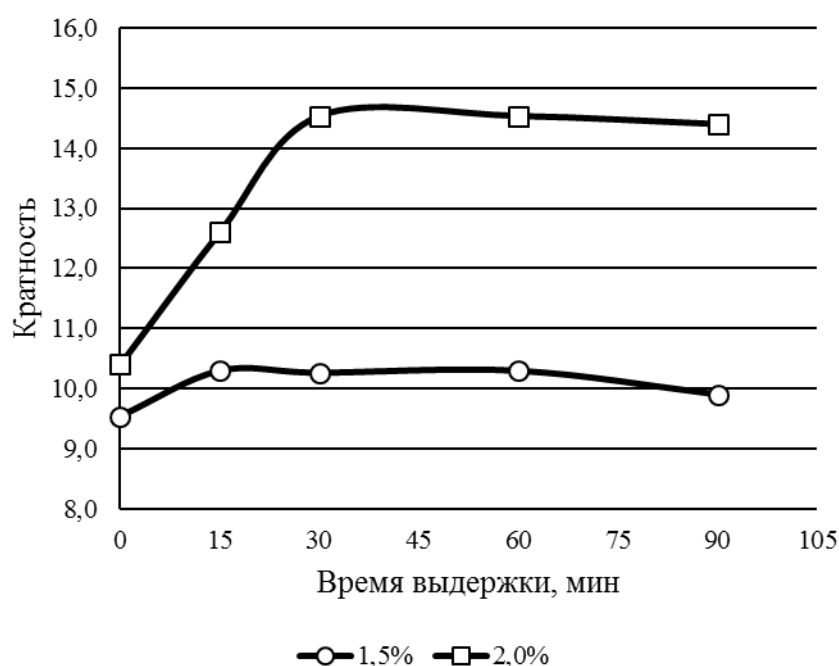


Рисунок 3.29– Зависимость кратности раствора пенообразователя от времени выдержки перед вспениванием

Из рисунка 3.29 видно, что, чем большую концентрацию имеет раствор пенообразователя, тем большее время необходимо для набора им нужной кратности. Для оптимального раствора с концентрацией 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 его свойств при хранении и замораживании. Было показано, что для раствора с концентрацией 2 % отсутствовало снижение кратности и увеличение

водоотделения из пены за 1 час при замораживании (рисунки 3.30, 3.31). Хранение пенообразователя в течение месяца показало, что кратность и водоотделение не изменились.

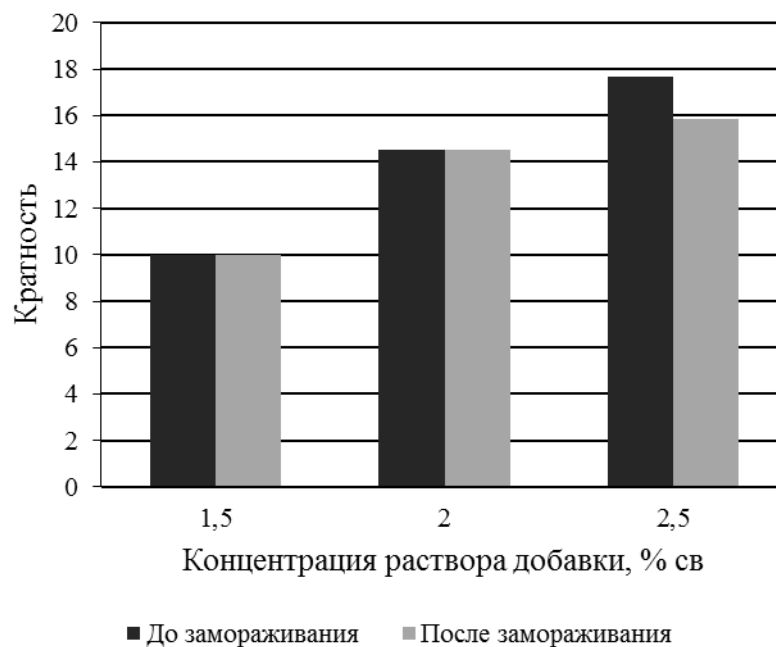


Рисунок 3.30 – Влияние замораживания на кратность растворов гидролизата



Рисунок 3.31 – Влияние замораживания на водоотделение из пены за 1 час

Проведено исследование изменения кратности растворов пенообразователя и водоотделения из пены за 1 час, в случае хранения гидролизата при температурах 9, 25 и 40 °С (рисунки 3.32, 3.33).

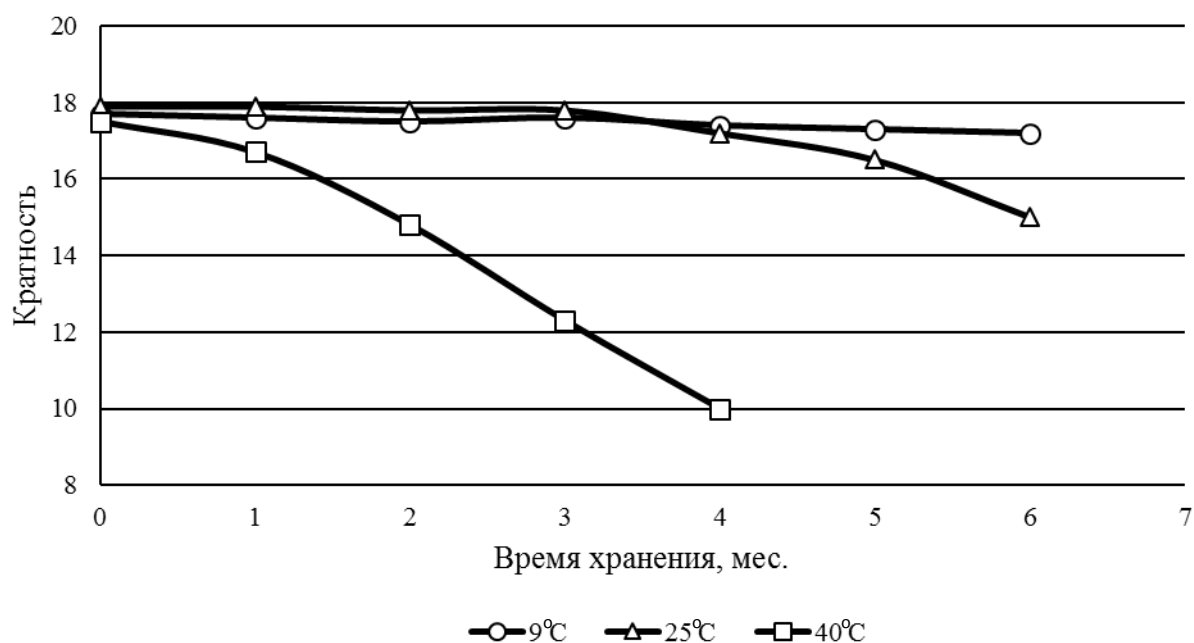


Рисунок 3.32 – Влияние температуры хранения на кратность 2,5 % раствора пенообразователя

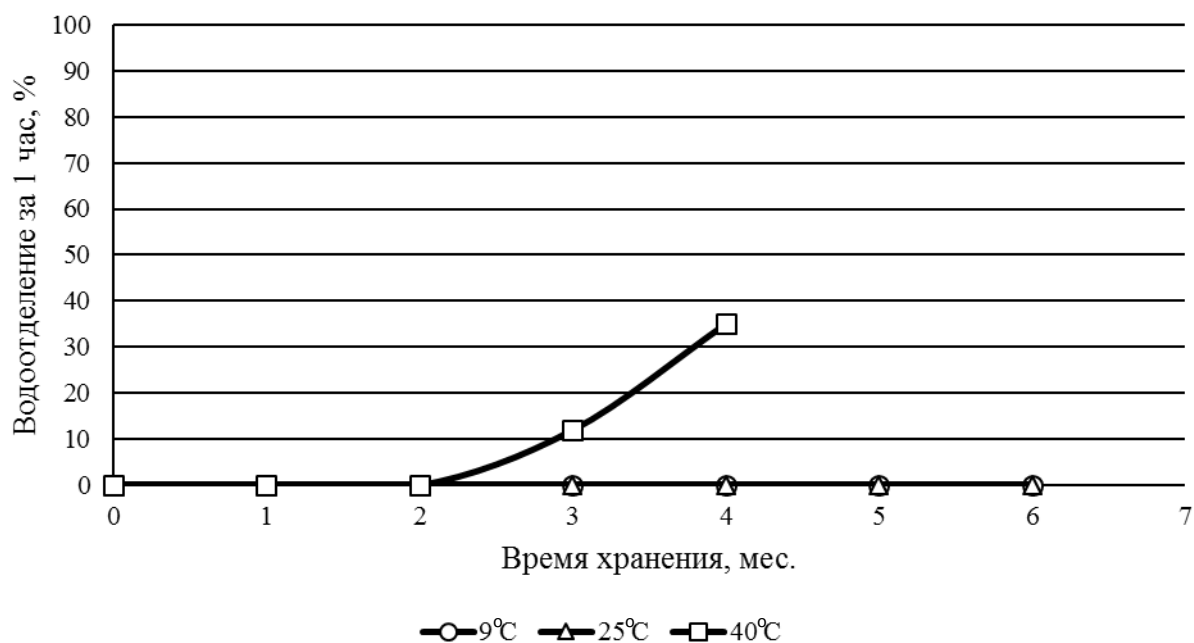


Рисунок 3.33 – Влияние температуры хранения на водоотделение из пены за 1 час

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 антибиотик или медный купорос. Так как, использование антибиотиков должно быть ограничено, то в качестве ингибирующей рост микроорганизмов добавки был использован 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 при температуре 25 °С увеличилась до 6 месяцев. Большая концентрация сульфата меди приводит к снижению времени хранения, это связано с тем, что происходит взаимодействие белковых молекул с солью тяжелого металла, приводящее к снижению растворимости белка без возможности его восстановления в необходимых объемах для формирования стабильной пены.

3.6. Исследование влияния стабилизирующих добавок на свойства пенообразователя

В качестве стабилизатора пены часто используют соли металлов, такие как сульфаты железа (II) и (III), меди (II), алюминия, хлорид калия. В качестве стабилизируемого раствора выступал раствор пенообразователя с концентрацией сухих веществ 2,5 %. Были определены оптимальные концентрации вносимых солей и соответствующие им кратность и водоотделение из пены за 1 час. Результаты испытаний приведены на графиках рисунков 3.34 – 3.38 и в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Оптимальные концентрации солей

Концентрация пенообразующего раствора, % СВ	Соль	W, % по массе	Кратность	Водоотделение из пены за 1 час, %
2,5	KCl	0,32	5,3	78
2,5	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,63	11,8	0
2,5	CuSO ₄	1,25	16,1	0
2,5	FeSO ₄	0,32	16,7	0
2,5	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,32	17,4	0

Проведенные исследования показали, что максимальный стабилизирующий эффект оказывает сульфат железа (III). Оптимальное количество сульфата железа составляет 0,32 % по массе.

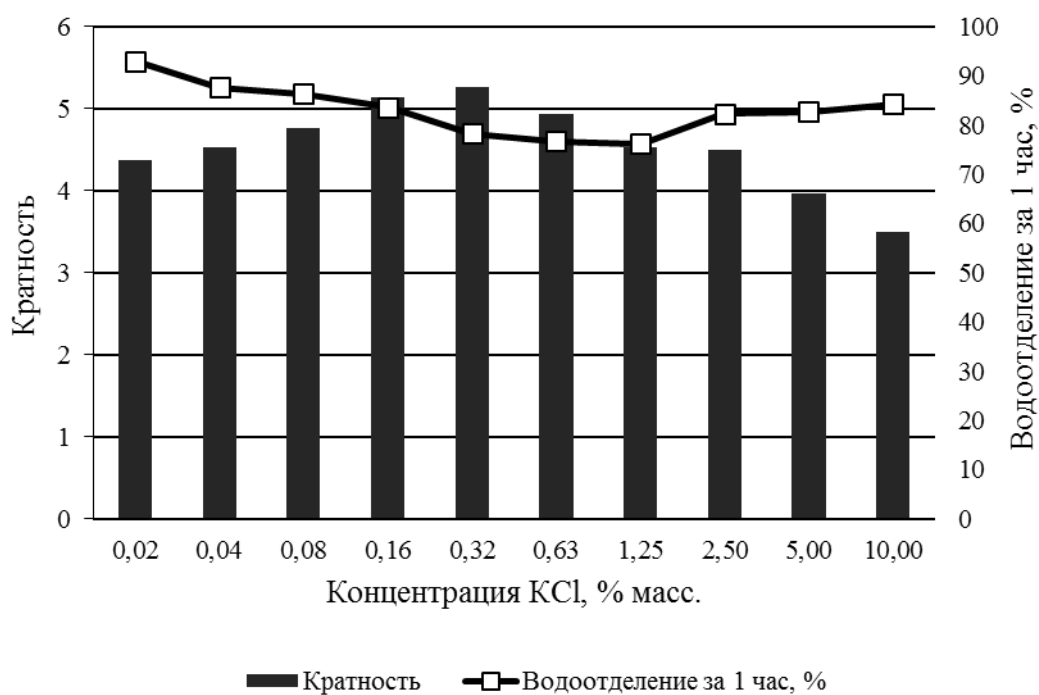


Рисунок 3.34 – Влияние KCl на кратность и водоотделение из пены за 1 час

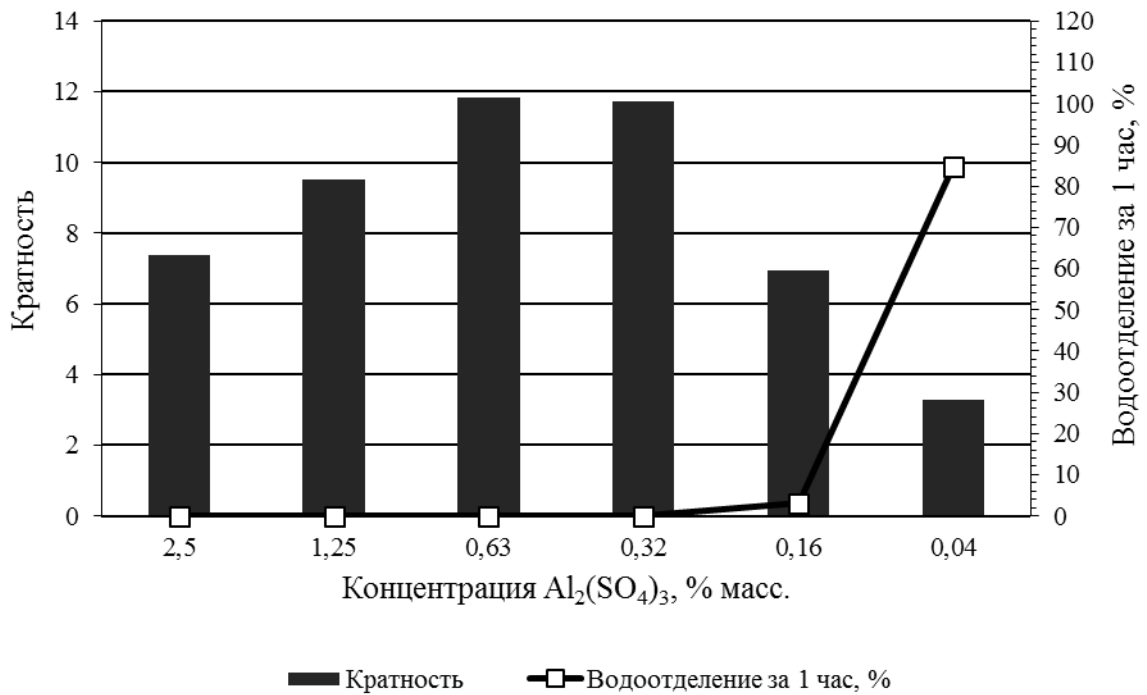


Рисунок 3.35 – Влияние концентрации соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ на кратность и водоотделение из пены за 1 час

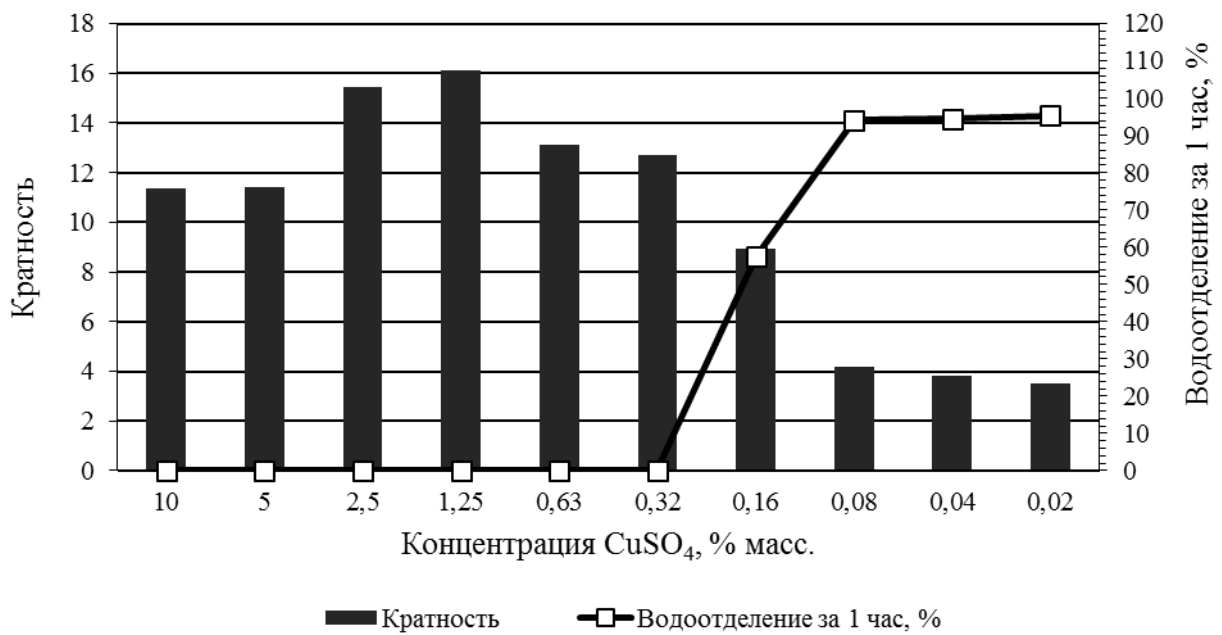


Рисунок 3.36 – Влияние концентрации соли CuSO_4 на кратность и водоотделение из пены за 1 час

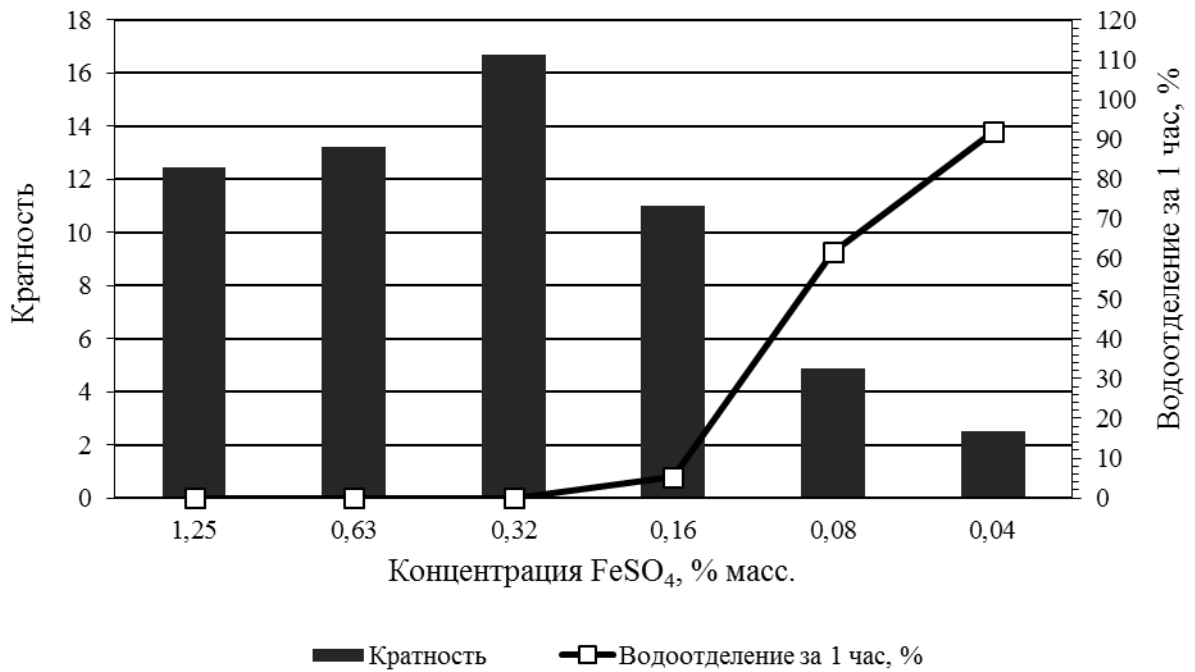


Рисунок 3.37 – Влияние концентрации соли FeSO_4 на кратность и водоотделение из пены за 1 час

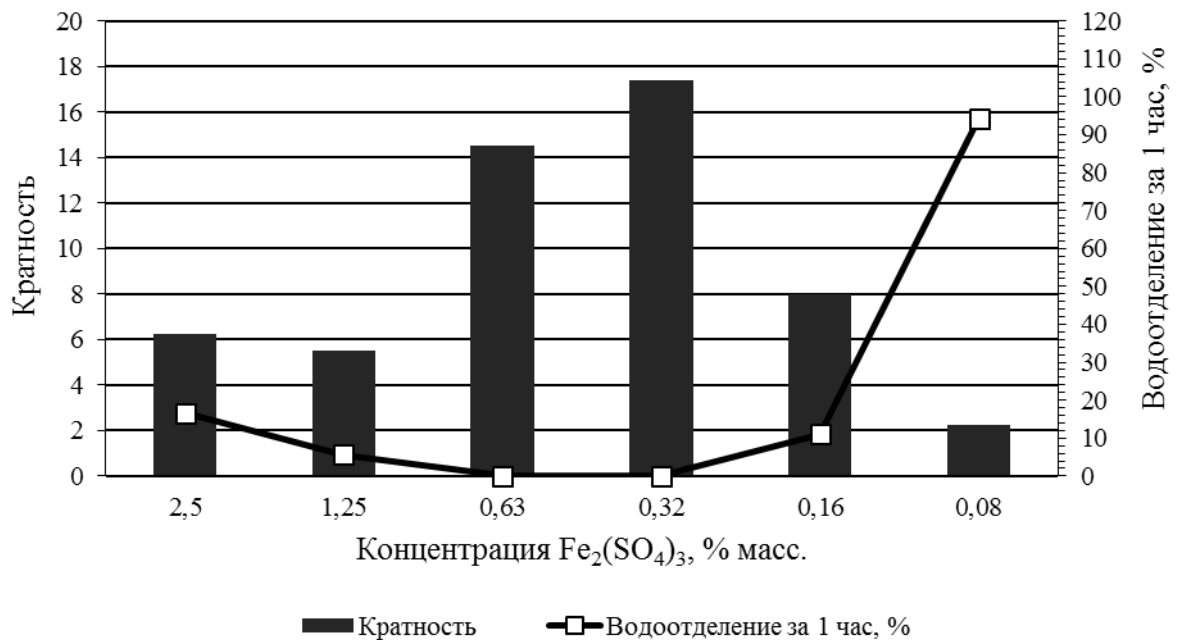


Рисунок 3.38 – Влияние концентрации соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на кратность и водоотделение из пены за 1 час

3.7. Разработка технологических режимов получения пены из пенообразователя

Ключевыми факторами, оказывающими влияние на структуру и свойства пены, являются: время вспенивания, концентрация стабилизатора и концентрация сухих веществ в составе пенообразователя. При приготовлении растворов использовалась жесткая водопроводная вода. Как правило, использование воды меньшей очистки приводит к уменьшению кратности и стойкости растворов. Для выявления совместного действия трех факторов был поставлен трехфакторный эксперимент. Матрица планирования представлена в таблице 3.9.

Были получены математические уравнения, описывающие параметры получаемой пены (формулы 3.8 – 3.10):

Кратность

$$n=13,000+2,750 \cdot X_1+0,125 \cdot X_2+2,625 \cdot X_3-1,625 \cdot X_1^2+1,000 \cdot X_1X_2+ \\ +1,500 \cdot X_1X_3-0,375 \cdot X_2^2+0,250 \cdot X_2X_3-1,875 \cdot X_3^2 \quad (3.8)$$

Стойкость

$$Y=10,000+4,688 \cdot X_1+5,688 \cdot X_2+2,500 \cdot X_3-1,438 \cdot X_1^2+8,375 \cdot X_1X_2- \\ -1,750 \cdot X_1X_3+0,813 \cdot X_2^2+2,500 \cdot X_2X_3-1,313 \cdot X_3^2 \quad (3.9)$$

Водоотделение за 1 час

$$c=0,000-10,125 \cdot X_1-6,500 \cdot X_2-2,875 \cdot X_3+21,375 \cdot X_1^2-22,500 \cdot X_1X_2+ \\ +2,750 \cdot X_1X_3+8,625 \cdot X_2^2-0,625 \cdot X_3^2 \quad (3.10)$$

Таблица 3.9 – Матрица планирования эксперимента

Матрица планирования			Рабочая матрица			Свойства пены		
X ₁	X ₂	X ₃	C _{CB} , % по массе	C _{FeSO₄} , % по массе	Время вспенивания, мин	Кратность	Стойкость, ч	Водоотделение, %
+	+	0	3	0,45	3	15	32	0
+	–	0	3	0,15	3	13	1	55
–	+	0	1	0,45	3	7	1	50
–	–	0	1	0,15	3	9	3,5	15
+	0	+	3	0,30	5	16	10	0
+	0	–	3	0,30	1	8	9	6
–	0	+	1	0,30	5	8	9	30
–	0	–	1	0,30	1	6	1	47
0	+	+	2	0,45	5	14	19	0
0	+	–	2	0,45	1	8	8,5	0
0	–	+	2	0,15	5	13	5,5	16
0	–	–	2	0,15	1	8	5	29
0	0	0	2	0,30	3	13	10	0

На кратность полученного раствора в равной мере влияет время вспенивания и концентрация раствора пенообразователя, а количество стабилизатора в выбранном для постановки эксперимента диапазоне значений существенного влияния не оказывает (рисунки 3.39 – 3.42). Стойкость пены в большей степени определяется концентрацией стабилизатора, затем степенью разбавления пенообразователя и в меньшей мере временем вспенивания (рисунки 3.43 – 3.45). Водоотделение за 1 час сильно снижается при росте концентрации пенообразователя и стабилизатора (рисунки 3.46 – 3.48).

При росте концентрации раствора пенообразователя от 1 до 2 % сухих веществ происходит более выраженное увеличение кратности пены, чем в области концентраций от 2 до 3 % сухих веществ (рисунки 3.39, 3.41). Более интенсивный прирост кратности зафиксирован при увеличении времени вспенивания от 1 до 3 минут, чем от 3 до 5 минут (рисунок 3.40). В связи с этим оптимальными условиями приготовления пены будем считать следующий режим: вспенивание 2% раствора пенообразователя с добавлением 0,3 % стабилизатора следует вести в течение 3 минут.

При фиксированном количестве вносимого стабилизатора влияние концентрации пенообразователя на стойкость пены выражено сильнее, чем времени вспенивания. Наибольшее увеличение стойкости идет до момента достижения концентрации пенообразователя 2 % (рисунки 3.42 б, 3.42 в). Для выбранных нами условий вспенивания стойкость получаемой пены составила 10 часов, этого достаточно для формирования пористой структуры пенобетона, водоотделение из пены за 1 час составило 0 % (рисунки 3.45 – 3.47).

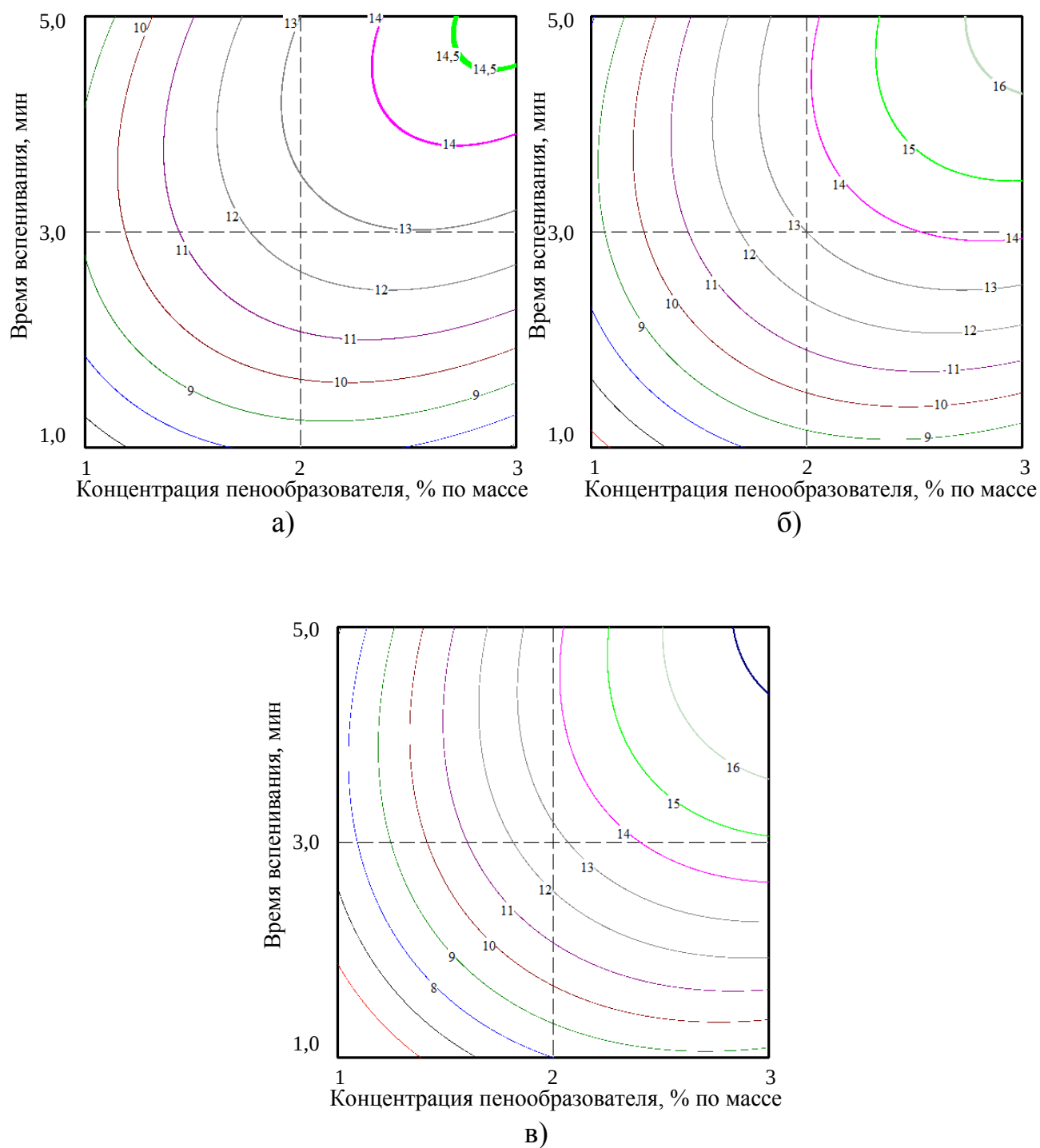


Рисунок 3.39 – Влияние концентрации пенообразователя и времени вспенивания на кратность раствора при концентрации стабилизатора
а) 0,15% по массе; б) 0,30 % по массе; в) 0,45 % по массе

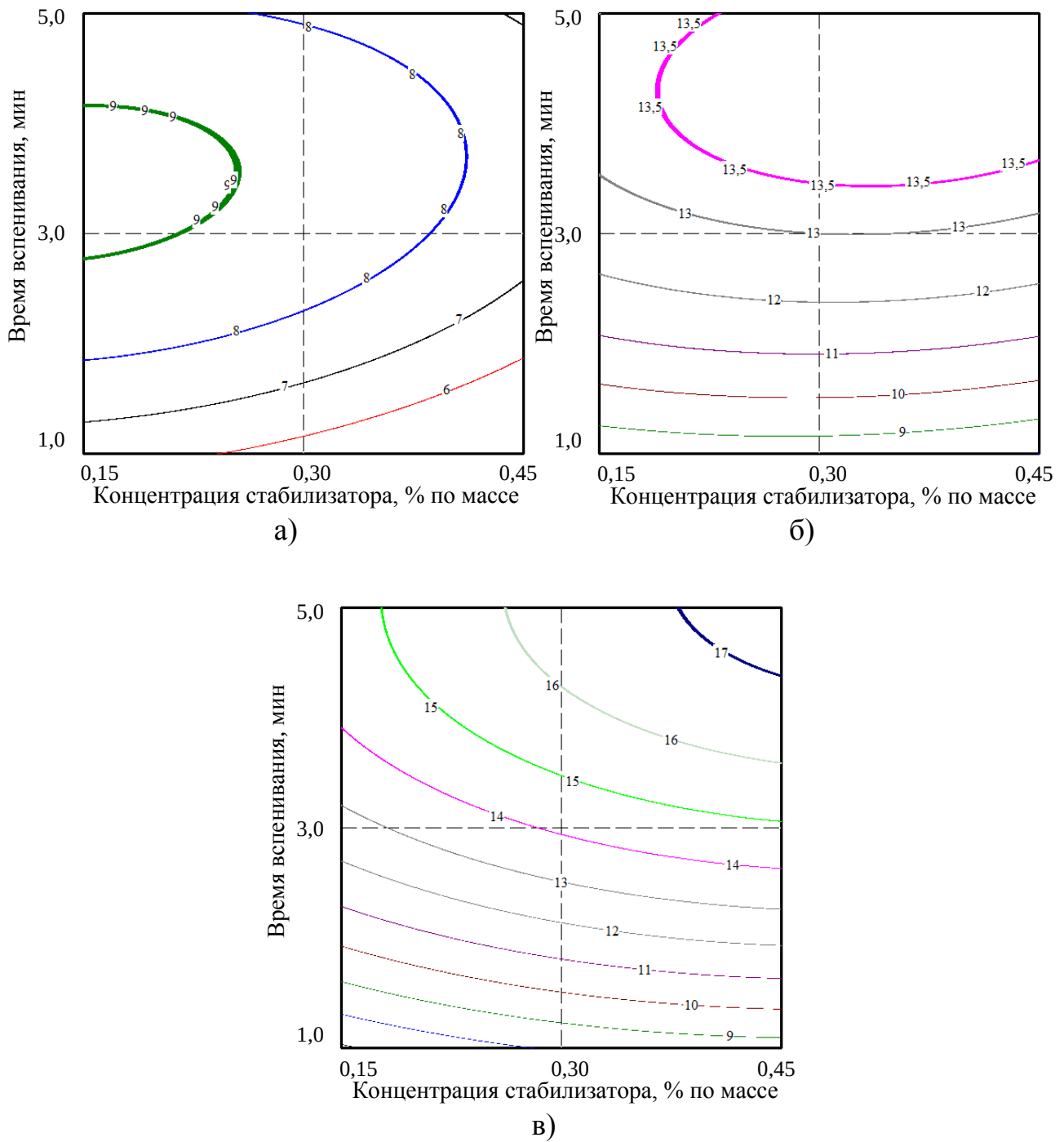


Рисунок 3.40 – Влияние концентрации стабилизатора и времени вспенивания на кратность раствора при концентрации пенообразователя а) 1 % по массе; б) 2 % по массе; в) 3 % по массе

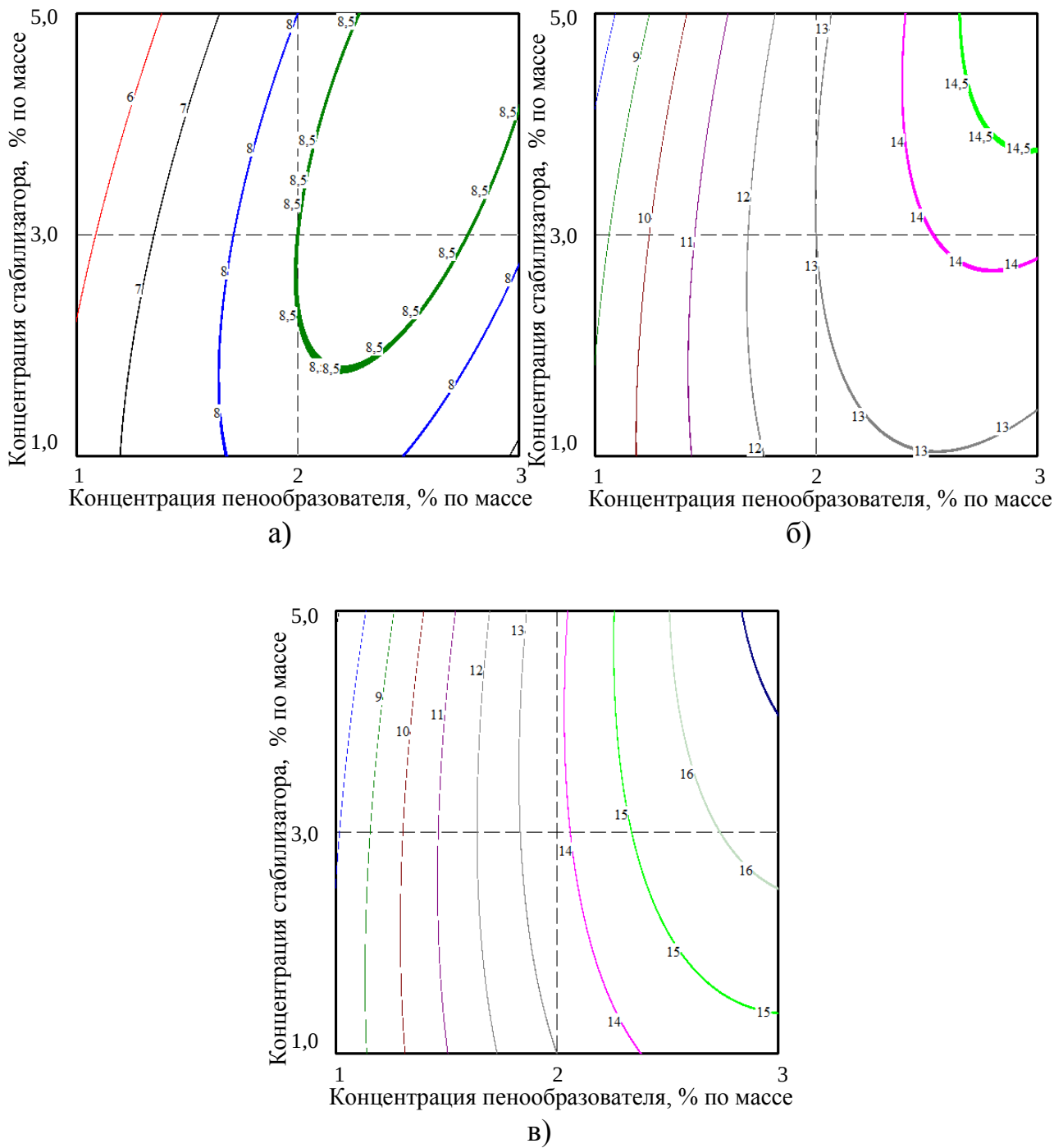


Рисунок 3.41 – Влияние концентрации пенообразователя и стабилизатора на кратность раствора при времени вспенивания а) 1 мин.; б) 3 мин.; в) 5 мин.

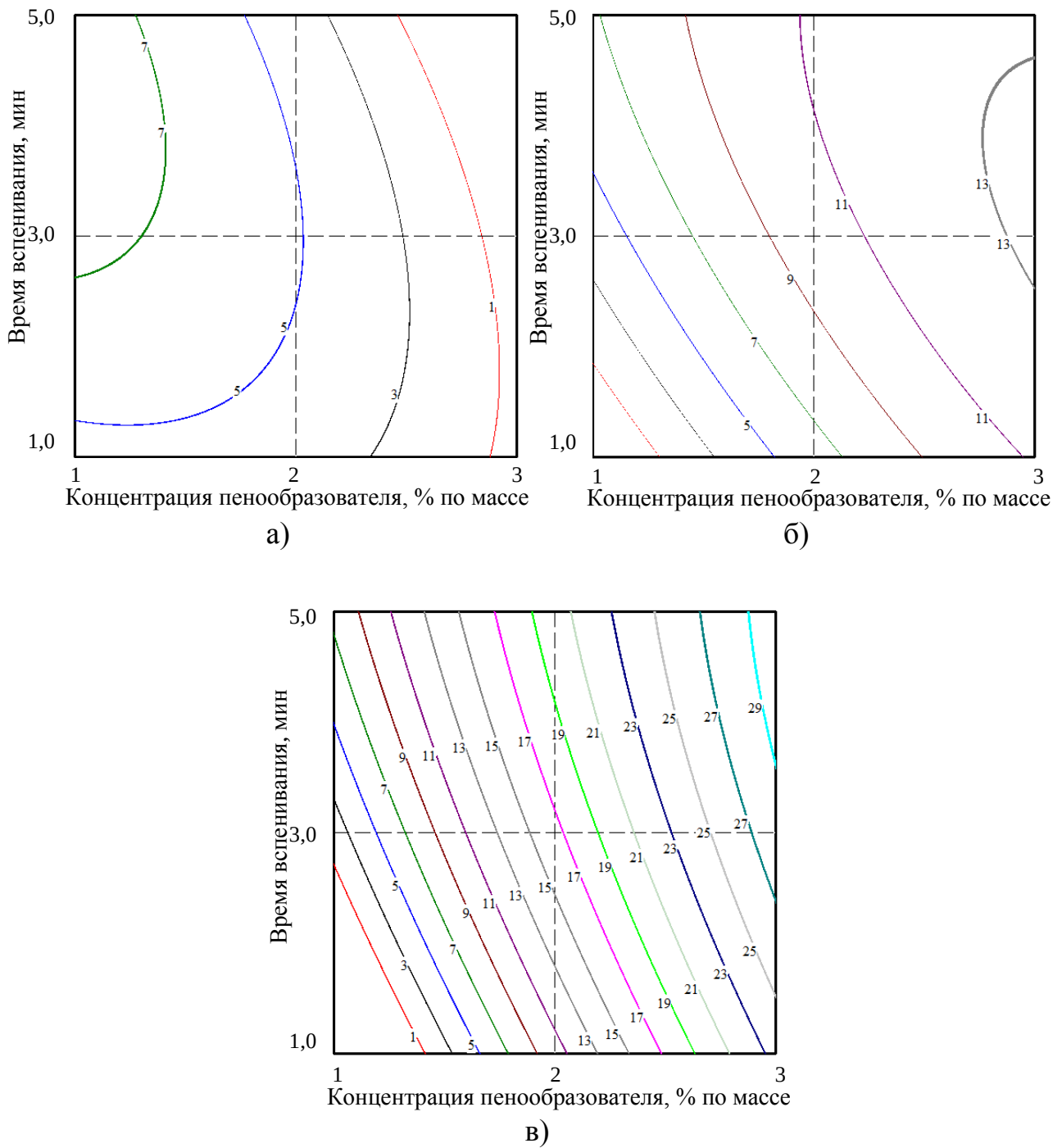


Рисунок 3.42 – Влияние концентрации пенообразователя и времени вспенивания на стойкость пены при концентрации стабилизатора а) 0,15% по массе; б) 0,30 % по массе; в) 0,45 % по массе.

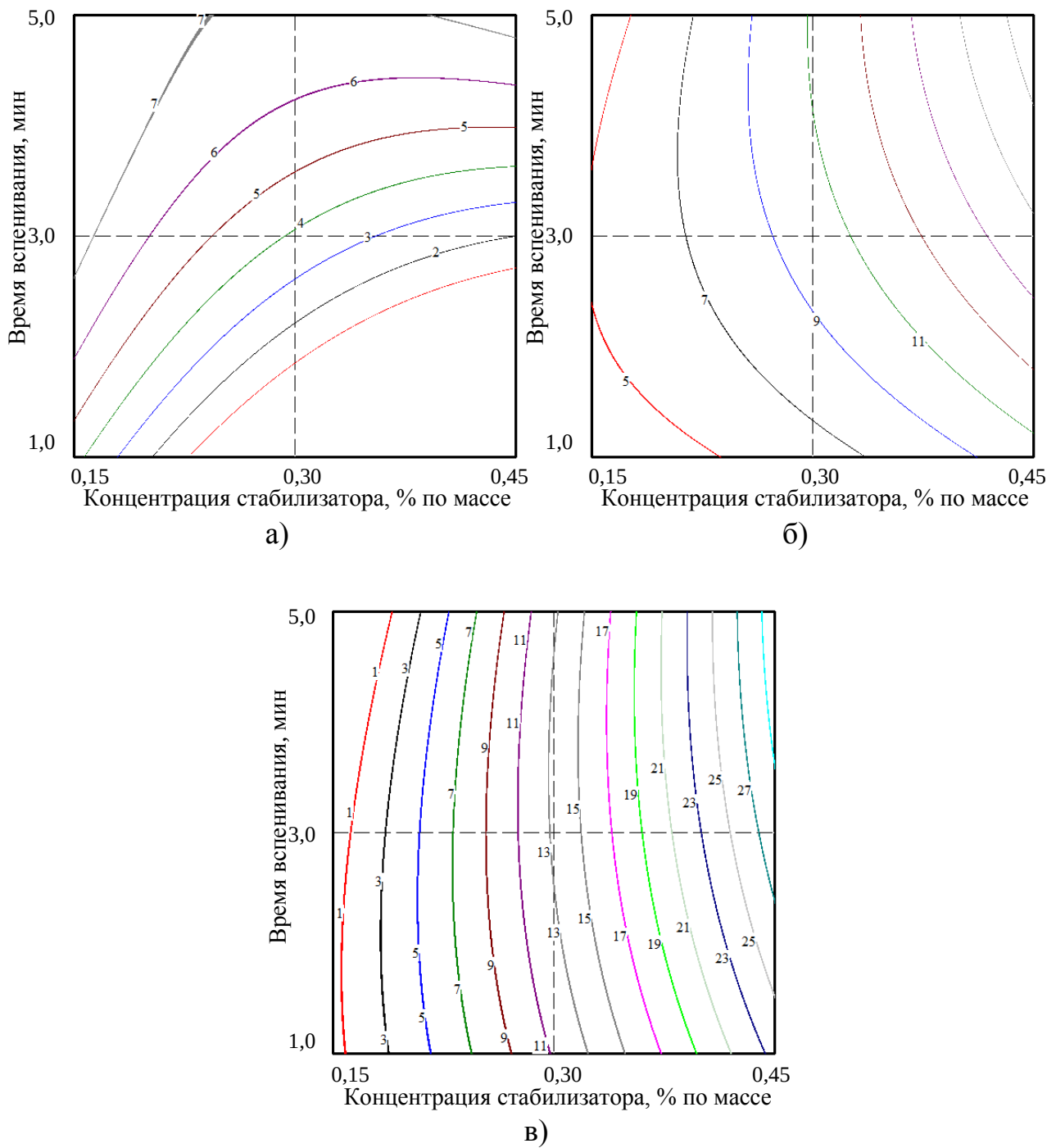


Рисунок 3.43 – Влияние концентрации стабилизатора и времени вспенивания на стойкость пены при концентрации пенообразователя а) 1 % по массе; б) 2 % по массе; в) 3 % по массе

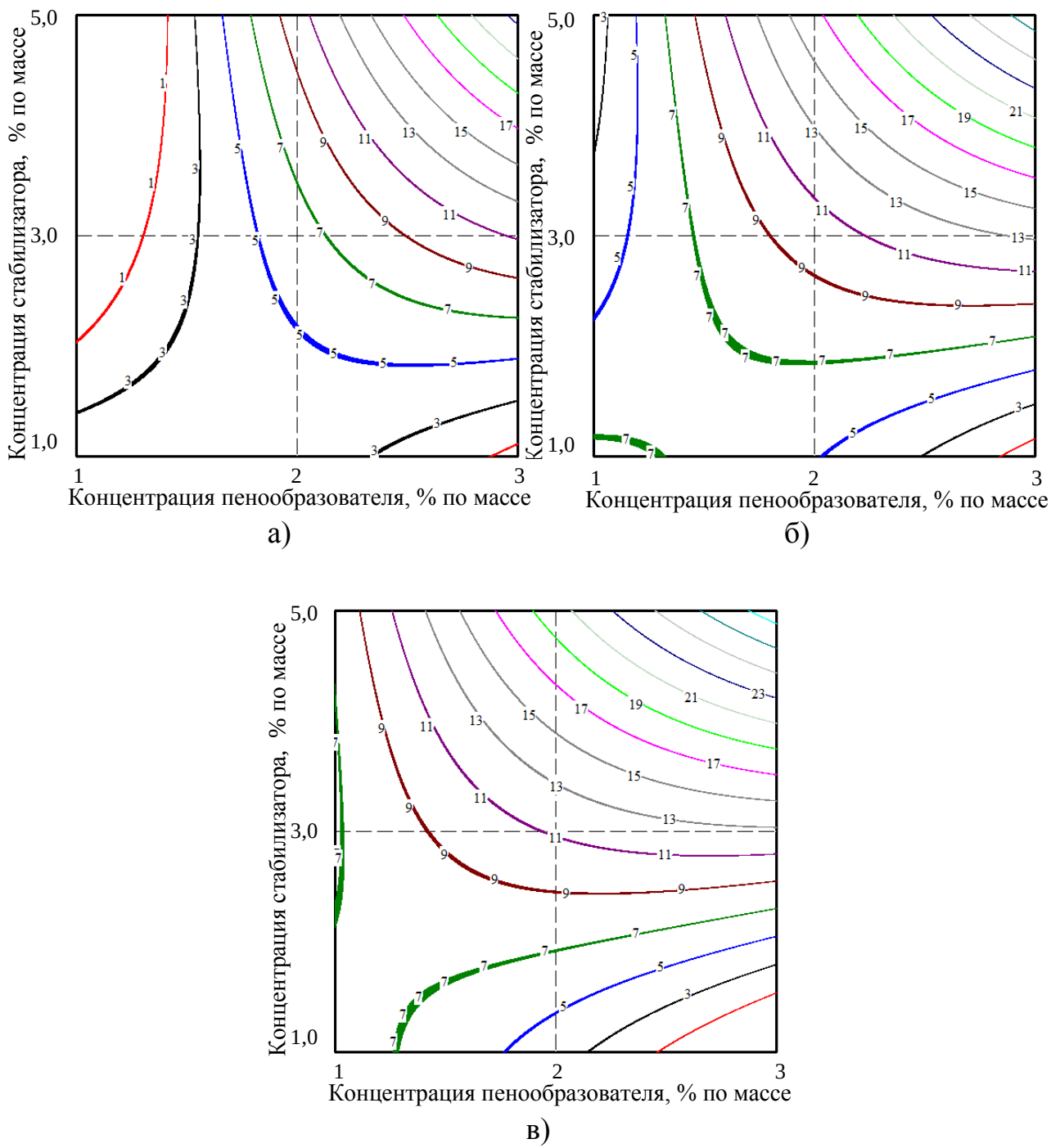


Рисунок 3.44 – Влияние концентрации пенообразователя и стабилизатора на стойкость пены при времени вспенивания а) 1 мин.; б) 3 мин.; в) 5 мин.

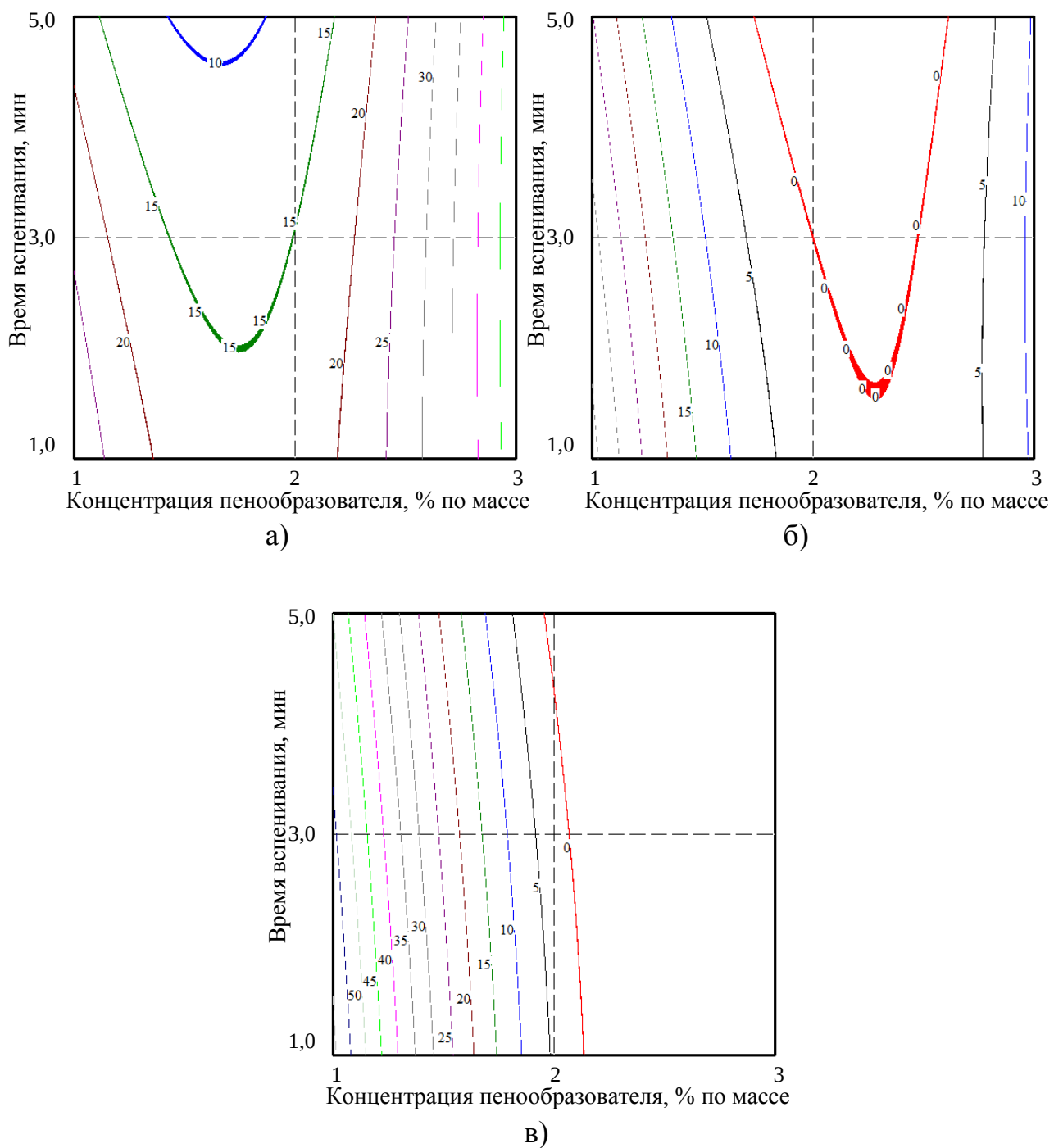


Рисунок 3.45 – Влияние концентрации пенообразователя и времени вспенивания на отделение жидкости из пены за 1 час при времени вспенивания при концентрации стабилизатора а) 0,15 % по массе; б) 0,30 % по массе; в) 0,45 % по массе

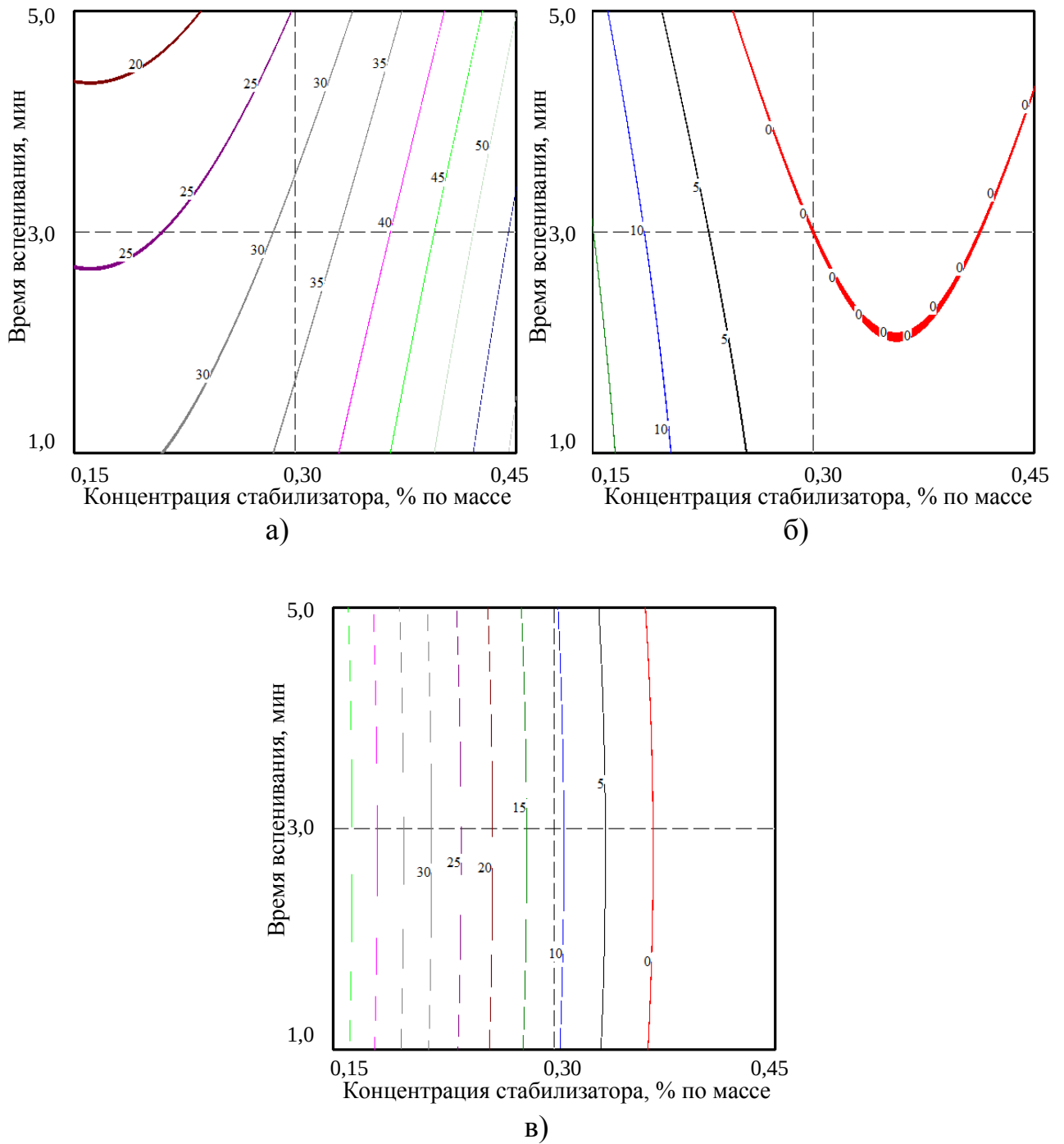


Рисунок 3.46 – Влияние концентрации стабилизатора и времени вспенивания на отделение жидкости из пены за 1 час при концентрации пенообразователя
а) 1 % по массе; б) 2 % по массе; в) 3 % по массе

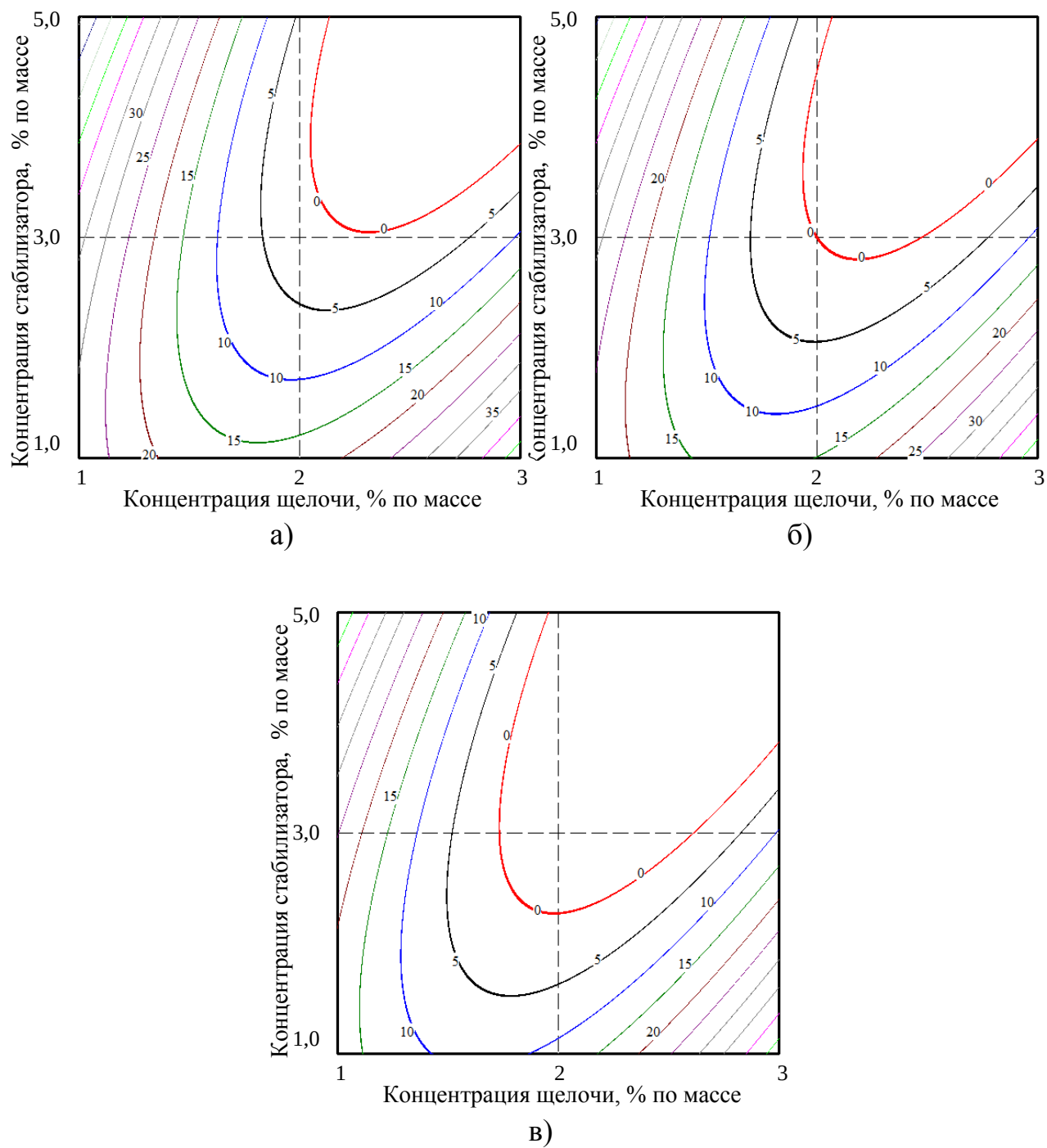


Рисунок 3.47 – Влияние концентрации пенообразователя и стабилизатора на отделение жидкости из пены за 1 час при времени вспенивания а) 1 мин.; б) 3 мин.; в) 5 мин.

3.8. Исследование стойкости пены в цементном растворе

Ключевой характеристикой, оценивающей стабильность пены в растворе, является коэффициент стойкости пены в растворе α . Для определения значения коэффициента были взяты равные количества пены и раствора. Перемешивание велось в течение 1 минуты. Затем измерялся итоговый объем пеномассы и после этого вели расчет коэффициента по формуле 3.11.

$$\alpha = \frac{(V_{\Pi} + V_{\text{р}})}{V_{\text{пм}}} \cdot 100\%, \quad (3.11)$$

где V_{Π} – объем пены, л;

$V_{\text{р}}$ – объем раствора, л;

$V_{\text{пм}}$ – объем пеномассы, л.

От стойкости пены в растворе зависит плотность получаемой пеномассы и пенобетона. Показано, что коэффициент стойкости пены в цементном растворе равен 92,2 %. Изменение условий приготовления пенобетонной массы (времени перемешивания, скорости вращения мешалки, состава раствора и иных факторов) может привести к изменению стойкости пены в растворе. В связи с этим проведены исследования влияния состава раствора на коэффициент α . Результаты исследования приведены в таблице 3.10.

Как видно из таблицы 3.10, коэффициент α нарастает при увеличении содержания наполнителя, но при увеличении плотности получаемого пенобетона достигает максимума при более низких значениях концентрации наполнителя. Так при плотности 500 кг/м³ максимальное значение коэффициента α было зафиксировано при концентрации наполнителя 50 % от количества вяжущего, а при плотности 700 кг/м³ – при 40 %. Это связано с тем, что плотность используемого раствора растет, а прочность образуемых межпоровых перегородок падает при увеличении содержания наполнителя.

Таблица 3.10 – Коэффициент α

Содержание наполнителя, % по массе	Коэффициент α пены при плотности пенобетона		
	300	500	700
10	94,2	93,0	92,3
20	95,2	93,8	92,4
30	95,7	94,2	92,7
40	96,9	95,3	93,9
50	98,1	95,9	93,3
60	98,5	95,1	92,5

Таким образом, проведенные исследования показали, что коэффициент стойкости пены в растворе для разработанного пенообразователя составляет 0,92 – 0,98. Это подтверждает высокое качество разработанного пенообразователя (согласно нормативным требованиям коэффициент стойкости пены в растворе должен быть не менее 0,9).

3.9. Выводы по главе

1. Выявлено, что наиболее эффективным продуцентом биомассы на послеспиртовой барде является штамм *Geotrichum candidum* 3С-106.

2. Установлено, что для культивирования штамма *G. candidum* 3С-106 наиболее подходит среда, содержащая 6 % послеспиртовой барды в пересчете на сухое вещество и 0,4 % нитрата натрия.

3. Выявлены оптимальные условия культивирования штамма *G. candidum* 3С-106, обеспечивающие максимальный выход биомассы. Установлено, что выращивание штамма необходимо вести в течение 5 – 6 суток при температуре 26 – 28 °С, интенсивности перемешивания равной 150 оборотов в минуту, при pH 4,5 – 7. Показано, что наиболее предпочтительным является pH, равный 4,5.

4. 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 2 часов при периодическом перемешивании. Содержание NaOH 1 моль/л. Показано, что гидролизат белоксодержащего сырья необходимо фильтровать. Выявлено, что оптимальная температура фильтрования – 35 °С.

5. 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.).

6. Исследованы основные свойства пенообразователя. Выявлено, что его плотность 1,060–1,080 г/см³; pH – 7,5–8,5; содержание сухих веществ 9,8–10,0 %, в том числе количество органического компонента 24–25 %.

7. Установлено, что максимальный выход пены наблюдается при использовании пенообразующего раствора с концентрацией сухих веществ 2 %.

8. Выявлено, что хранить пенообразователь без потери свойств можно при температуре 9 °С в течение 6 месяцев.

9. Для увеличения срока хранения при комнатной температуре до 6 месяцев необходимо использовать добавку, ингибирующую рост микроорганизмов. Выявлено, что наиболее эффективной ингибирующей добавкой является сульфат меди при содержании 0,5 %.

10. Исследовано поведение пенообразователя при замораживании. Показано, что при замораживании его происходит снижение кратности на 10,6 %, а водоотделения за 1 час не меняется.

11. Установлены оптимальные условия использования пенообразователя при производстве пенобетона. Выявлено, что температура воды разбавления должна быть 40–60 °С, pH 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.

12. Изучено поведение пены в цементном растворе. Установлено, что коэффициент её стойкости равен 92,2%.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ПЕНОБЕТОНА НА ОСНОВЕ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ ИЗ ПОСЛЕСПИРТОВОЙ БАРДЫ

4.1. Разработка составов пенобетонов

Подбор состава ячеистых бетонов неавтоклавного твердения проводился по следующему алгоритму [116]: принять плотность итогового бетона в сухом состоянии; выбрать для исследования соотношения между наполнителем и вяжущим в смеси; определить водо-твердое отношение для каждого из составов, соответствующее определенной текучести смеси; определить плотность растворной смеси; определить коэффициент стойкости пены в растворной смеси; рассчитать необходимое количество пенообразователя; рассчитать расход компонентов на замес.

Для проведения исследований были выбраны пенобетоны с плотностью 300, 500 и 700 кг/м³. В качестве наполнителя пенобетонов используют карбонатные породы, а также различные отходы производств (доменные шлаки и т.д.). Ранее проведенные различными учеными исследования показали, что в качестве наполнителя пенобетона предпочтительнее использовать мягкий мел и известняковую муку [47, 50]. В связи с высокой доступностью в качестве наполнителя была выбрана известняковая мука. Использование пород, содержащих в качестве основного компонента карбонат кальция, позволяет упрочнить структуру пенобетона, так как между частицами наполнителя и цемента образуется контактная зона гидрокарбоалюминатов кальция, формирующая каркас, который упрочняется гидросиликатами и гидросульфалюминатами кальция. Увеличение адгезии между наполнителем и цементом происходит за счет перекристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и замены группы $(\text{CO}_3)^{2-}$ на OH^- в составе наполнителя [50].

Исходя из требований СН 277–80 раствор, используемый для приготовления пенобетона, должен иметь определенную подвижность, отраженную в таблице

4.1. Исходя из этого, было определено водо-твердое отношение для принятых составов пенобетона (таблица 4.2) содержащих известняковую муку от 10 до 60% по массе. Наличие в составе раствора высокодисперсного минерального наполнителя с достаточно высокой водопотребностью приводит к возрастанию В/Т отношения с увеличением содержания наполнителя.

Таблица 4.1 – Подвижность растворной смеси

Плотность пенобетона, кг/м ³	Диаметр расплыва по Суттарду, см
300	38
500	30
700	22

Таблица 4.2 – В/Т отношение

Содержание наполнителя, % по массе	В/Т отношение при плотности пенобетона		
	300	500	700
10	0,61	0,51	0,48
20	0,64	0,55	0,50
30	0,68	0,59	0,53
40	0,71	0,62	0,55
50	0,76	0,65	0,58
60	0,80	0,68	0,60

Для определения необходимого количества высокодисперсного наполнителя была исследована осадка пенобетона. Осадка играет особо значимую роль в бетонах низкой плотности, что подтверждается полученными графическими зависимостями. Изменение осадки имеет в случае пенобетона с плотностью 300 и 500 кг/м³ более выраженные точки минимума (рисунок 4.1). Напротив, в случае пенобетона с плотностью 700 кг/м³ зависимость более пологая, минимальная точка выражена и составляет 35 % наполнителя (рисунок

4.1). Высокие значения осадки приводят к увеличению средней плотности пенобетона и объема используемых материалов при производстве. Исследование влияния количества наполнителя на стабильность пеномассы показало, что минимальную осадку имели составы с содержанием наполнителя 20–40 % по массе. Именно эта область в дальнейшем выбрана для поиска состава с максимальной прочностью. Результаты исследования осадки пенобетона показаны на рисунке 4.1.

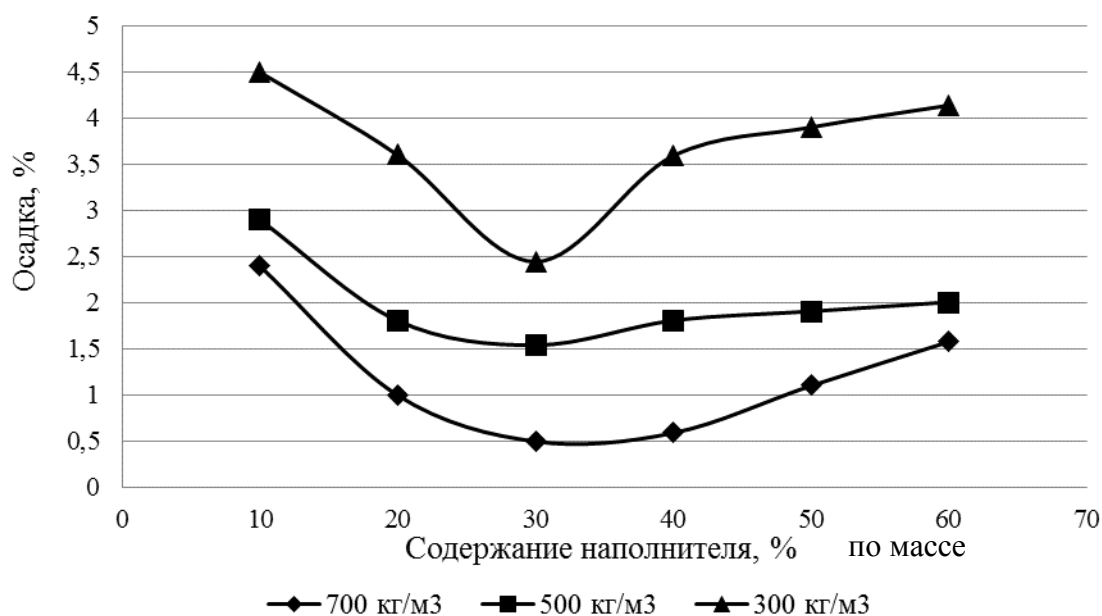


Рисунок 4.1—Зависимость осадки пеномассы в зависимости от количества наполнителя

Высокая дисперсность мела приводит к тому, что его частицы формируют каркас пеномассы, одновременно препятствуя агрегации частиц цемента за счет своих гидратных оболочек [47], но высокое содержание наполнителя снижает прочность межпоровых перегородок, что увеличивает осадку пеномассы.

На сочетание прочности и необходимой плотности оказывают влияние многие факторы, такие как: количество пенообразователя, количество

наполнителя, В/Т отношение, время приготовления пеномассы, скорость вращения смесителя.

В результате проведенных исследований установлено, что полное промешивание пеномассы достигается при скорости вращения лопастей миксера равной 100-200 об/мин (рис. 4.2). При больших значениях резко уменьшается значение коэффициента стойкости пены в растворе α . При этом возрастает плотность полученного пенобетона.

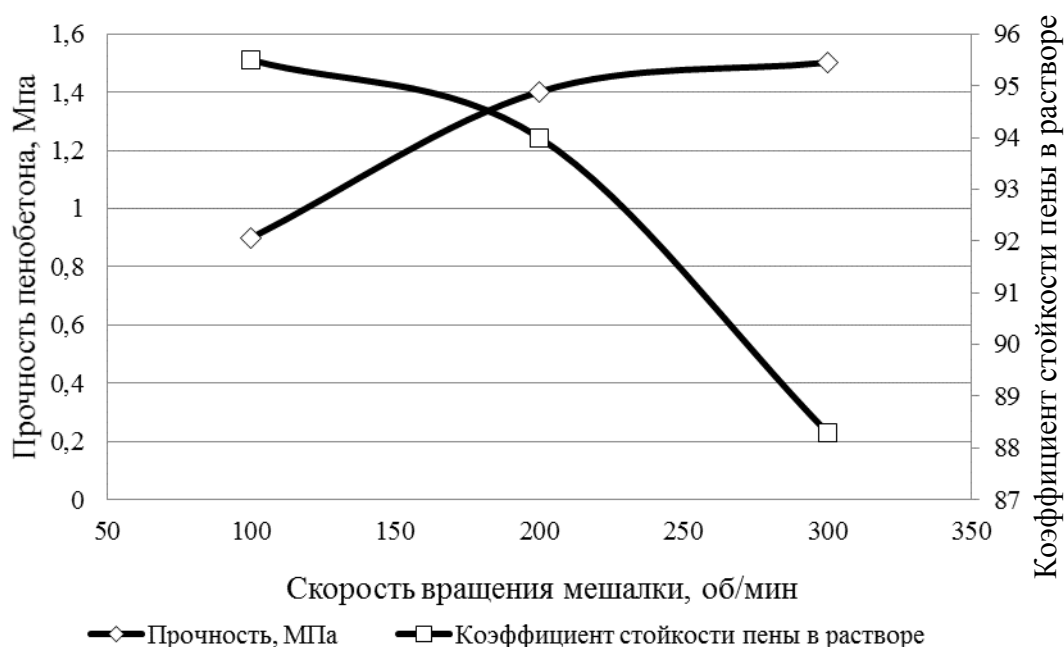


Рисунок 4.2 – Зависимость коэффициента стойкости пены в растворе и прочности пенобетона плотностью 500 кг/м^3 от скорости вращения вала смесителя при приготовлении пеномассы

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. Условия проведения эксперимента отражены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Условия проведения эксперимента

Фактор	Код	Уровни варьирования		
		–	0	+
Количество наполнителя, % по массе	X ₁	20	30	40
Время перемешивания смеси, мин	X ₂	1,5	3,0	4,5

Образцы пенобетона значительно различаются по структуре и составу. В литературе обсуждаются подходы, позволяющие сравнить прочность при сжатии образцов, различающихся по плотности [117]. Для объективной оценки прочности образцов был использован коэффициент конструктивного качества (ККК). Чем большее значение принимает ККК, тем эффективнее полученный материал.

$$ККК = R_{сж}/\rho_0^2, \quad (4.1)$$

где $R_{сж}$ – прочность при сжатии, МПа;

ρ_0 – средняя плотность, г/см³.

Матрица планирования и рабочая матрица для пенобетонов плотностью 700 кг/м³ представлены в таблице 4.4. По результатам исследований получены математические зависимости (формулы 4.2 – 4.5), описывающие изменение характеристик пенобетона от величины исследуемых факторов.

Средняя плотность

$$\begin{aligned} \rho_0 = & 711,000 + 19,000 \cdot X_1 + 6,500 \cdot X_2 + 43,000 \cdot X_1^2 + 2,250 \cdot X_1 X_2 + 9,500 \cdot X_2^2 + \\ & + 12,750 \cdot X_1^2 \cdot X_2 - 7,750 \cdot X_1 X_2^2 - 1,250 \cdot X_1^2 X_2^2 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Таблица 4.4 – Условия проведения эксперимента и свойства пенобетона (700 кг/м³)

Матрица планирования		Рабочая матрица		Свойства пенобетона			
X ₁	X ₂	Концентрация наполнителя, %	Время перемешивания, мин	Плотность, кг/м ³	Осадка, %	Прочность на сжатие, МПа	ККК
–	–	20	1,5	734	1,4	1,98	3,7
–	0	20	3,0	735	1,1	2,15	4,0
–	+	20	4,5	768	0,4	2,27	3,8
0	–	30	1,5	714	0,6	1,65	3,2
0	0	30	3,0	711	0,5	1,88	3,7
0	+	30	4,5	727	0,1	2,03	3,8
+	–	40	1,5	752	0,6	1,49	2,6
+	0	40	3,0	773	0,3	1,79	3,0
+	+	40	4,5	795	0,1	2,41	3,8

Осадка

$$Y = 0,500 - 0,400 \cdot X_1 - 0,250 \cdot X_2 + 0,200 \cdot X_1^2 + 0,125 \cdot X_1 X_2 - 0,150 \cdot X_2^2 - \\ - 0,125 \cdot X_1^2 X_2 + 0,125 \cdot X_1 X_2^2 + 0,075 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (4.3)$$

Прочность на сжатие

$$R_{сж} = 1,880 - 0,180 \cdot X_1 + 0,190 \cdot X_2 + 0,090 \cdot X_1^2 + 0,158 \cdot X_1 X_2 - 0,040 \cdot X_2^2 + \\ + 0,113 \cdot X_1^2 X_2 + 0,092 \cdot X_1 X_2^2 + 0,107 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (4.4)$$

Коэффициент конструктивного качества

$$KKK = 3,700 - 0,500 \cdot X_1 + 0,300 \cdot X_2 - 0,200 \cdot X_1^2 + 0,275 \cdot X_1 X_2 - 0,200 \cdot X_2^2 + \\ + 0,025 \cdot X_1^2 X_2 + 0,225 \cdot X_1 X_2^2 + 0,175 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (4.5)$$

Анализ полученных уравнений показывает, что на ККК оба фактора оказывают значительное влияние. При снижении содержания наполнителя и увеличении времени перемешивания ККК возрастает. Анализ изменения средней плотности показывает, что возрастание значения обоих факторов приводит к увеличению плотности. Однако увеличение содержания наполнителя оказывает в 3 раза более выраженное действие. Поэтому необходимо выбрать такое время перемешивания смеси, при котором с одной стороны обеспечивается достаточная прочность, а с другой средняя плотность сохраняет необходимое значение.

Из рисунков 4.3 – 4.6 видно, что материал имеет заданную плотность и наиболее высокое значение ККК. Выявлено, что для приготовления пеномассы заданной плотности необходимо добавлять 20 % наполнителя и перемешивать пеномассу в течение 3,0 минут.

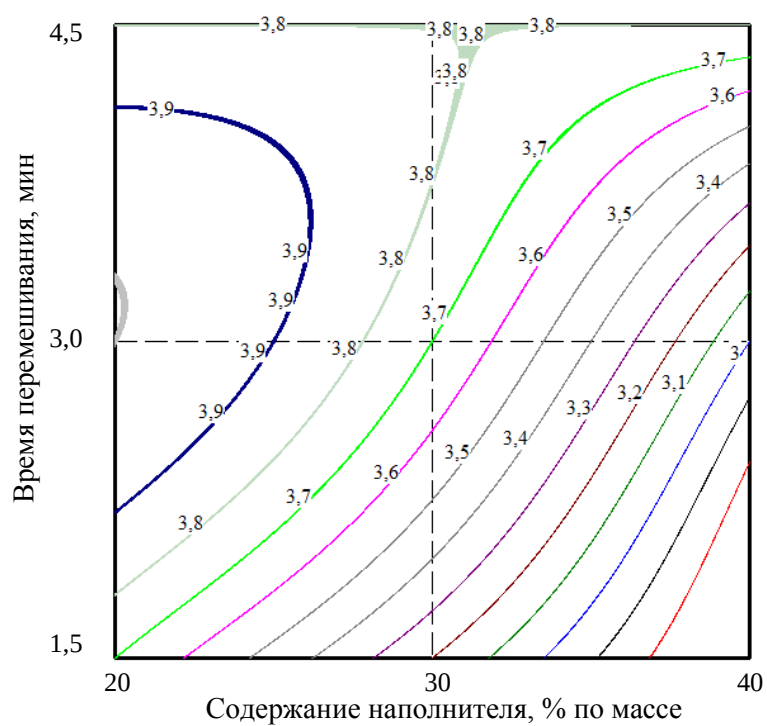


Рисунок 4.3 – Зависимость коэффициента конструктивного качества от количества наполнителя и времени перемешивания пеномассы

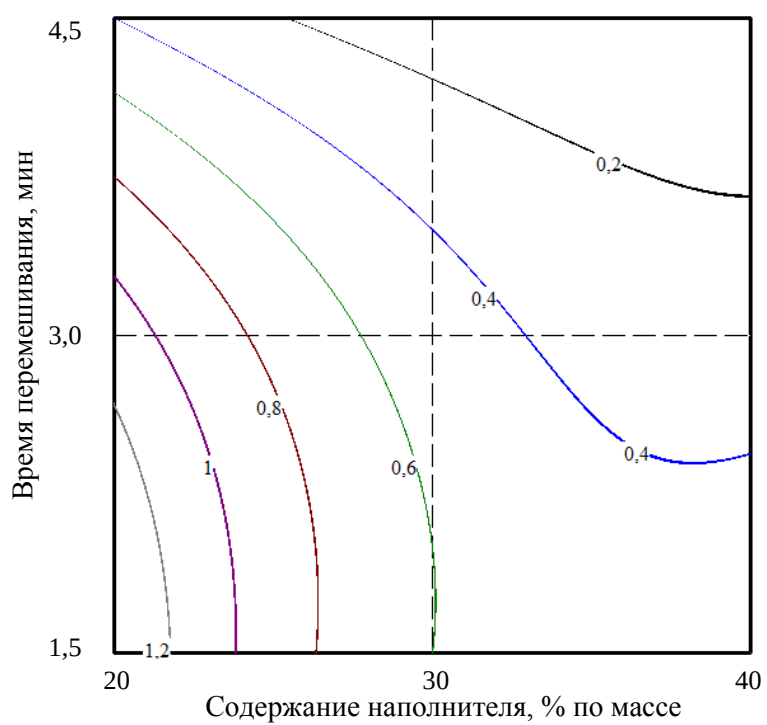


Рисунок 4.4 – Зависимость осадки от количества наполнителя и времени перемешивания пеномассы

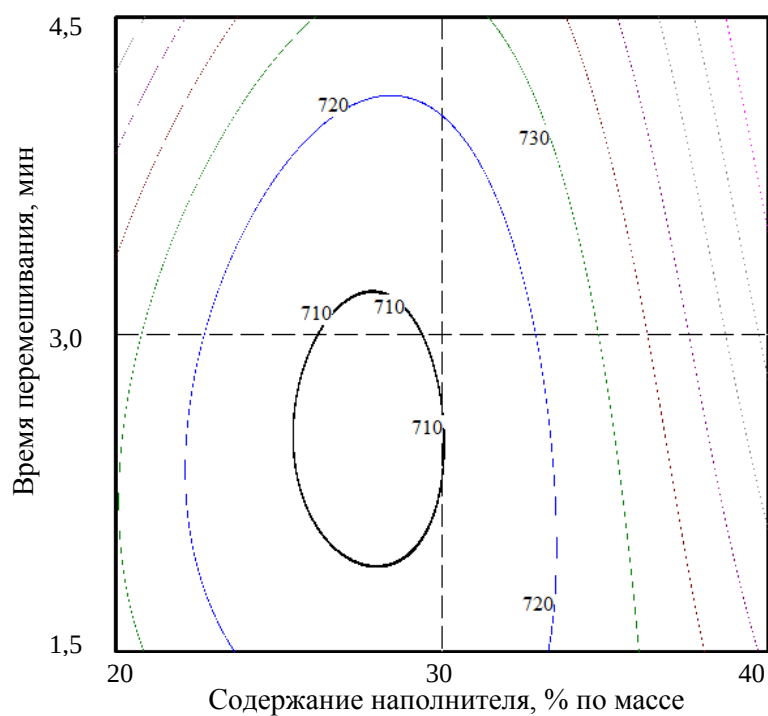


Рисунок 4.5 – Зависимость плотности от количества наполнителя и времени перемешивания пеномассы

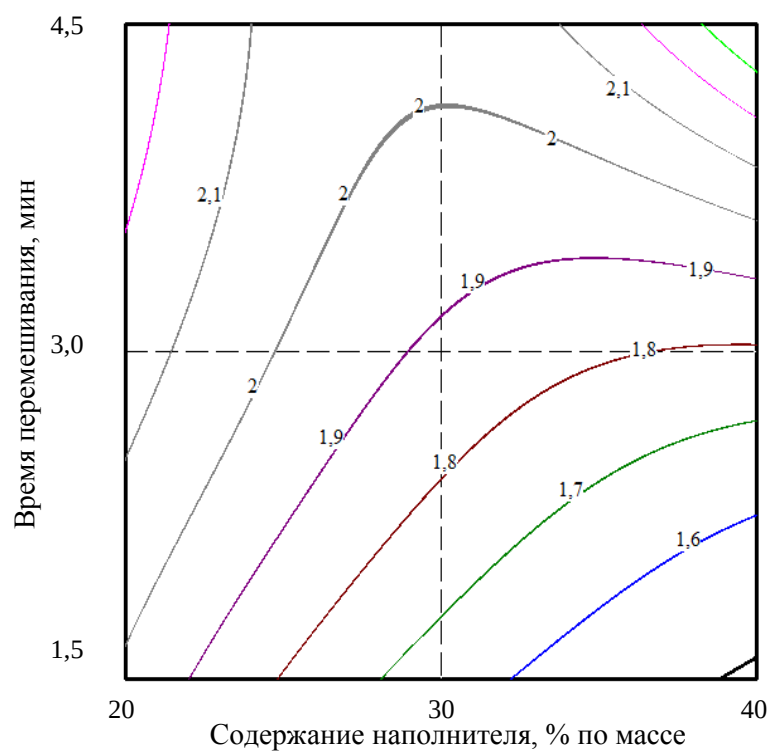


Рисунок 4.6 – Зависимость прочности на сжатие (МПа) от количества наполнителя и времени перемешивания пеномассы

Матрица планирования и рабочая матрица планирования для пенобетона с плотностью 500 кг/м³ приведены в таблице 4.5.

По результатам экспериментальных исследований установлены следующие аналитические зависимости (формулы 4.6 – 4.9):

Средняя плотность

$$\rho_0 = 521,000 - 19,500 \cdot X_1 + 9,500 \cdot X_2 - 21,500 \cdot X_1^2 - 5,750 \cdot X_1 X_2 + 3,500 \cdot X_2^2 + 2,750 \cdot X_1^2 X_2 - 11,250 \cdot X_1 X_2^2 + 14,250 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (4.6)$$

Осадка

$$Y = 1,700 - 0,100 \cdot X_2 - 0,200 \cdot X_1^2 + 0,175 \cdot X_1 X_2 - 0,100 \cdot X_2^2 - 0,325 \cdot X_1^2 X_2 - 0,325 \cdot X_1 X_2^2 + 0,375 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (4.7)$$

Прочность на сжатие

$$R_{сж} = 0,920 - 0,110 \cdot X_1 + 0,090 \cdot X_2 - 0,310 \cdot X_1^2 - 0,108 \cdot X_1 X_2 - 0,140 \cdot X_2^2 + 0,127 \cdot X_1^2 X_2 - 0,173 \cdot X_1 X_2^2 + 0,312 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (4.8)$$

Коэффициент конструктивного качества

$$KKK = 3,400 - 0,250 \cdot X_1 + 0,200 \cdot X_2 - 0,950 \cdot X_1^2 - 0,200 \cdot X_1 X_2 - 0,600 \cdot X_2^2 + 0,400 \cdot X_1^2 X_2 - 0,450 \cdot X_1 X_2^2 + 0,950 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (4.9)$$

Из полученных уравнений видно, что оба фактора оказывают значительное влияние на исследуемые характеристики пенобетона. ККК и плотность получаемого пенобетона уменьшаются с увеличением содержания наполнителя и, наоборот, возрастают с увеличением времени перемешивания пенобетонной массы (рисунки 4.7 – 4.10).

Таблица 4.5 – Условия проведения эксперимента и свойства пенобетона (500кг/м³)

Матрица планирования		Рабочая матрица		Свойства пенобетона			
X ₁	X ₂	Концентрация наполнителя, %	Время перемешивания, мин	Плотность, кг/м ³	Осадка, %	Прочность на сжатие, МПа	ККК
–	–	20	1,5	530	2,7	0,74	2,7
–	0	20	3,0	519	1,5	0,72	2,7
–	+	20	4,5	566	1,5	1,39	4,3
0	–	30	1,5	515	1,7	0,69	2,6
0	0	30	3,0	521	1,7	0,92	3,4
0	+	30	4,5	534	1,5	0,87	3,0
+	–	40	1,5	480	1,7	0,39	1,7
+	0	40	3,0	480	1,5	0,50	2,2
+	+	40	4,5	493	1,2	0,61	2,5

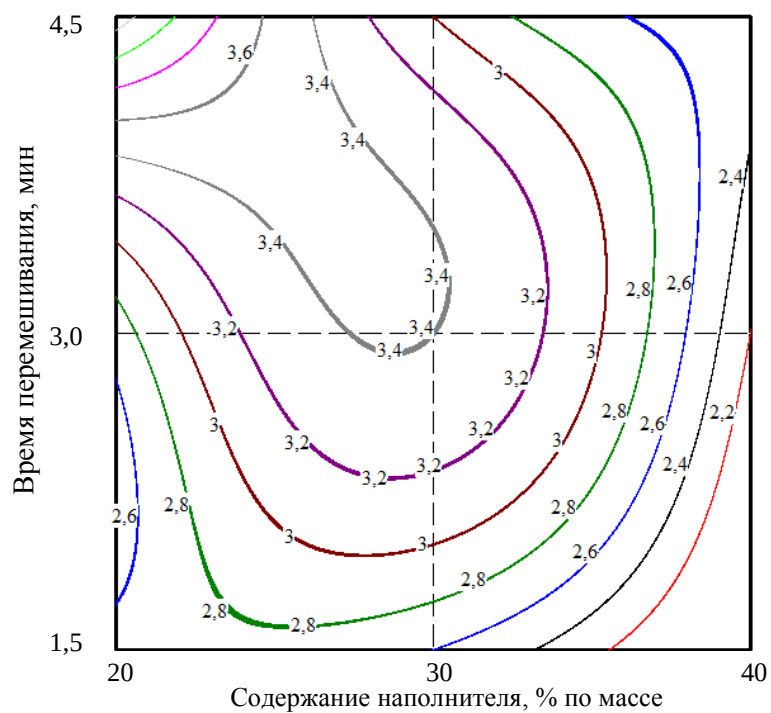


Рисунок 4.7 – Зависимость коэффициента конструктивного качества от количества наполнителя и времени перемешивания пеномассы

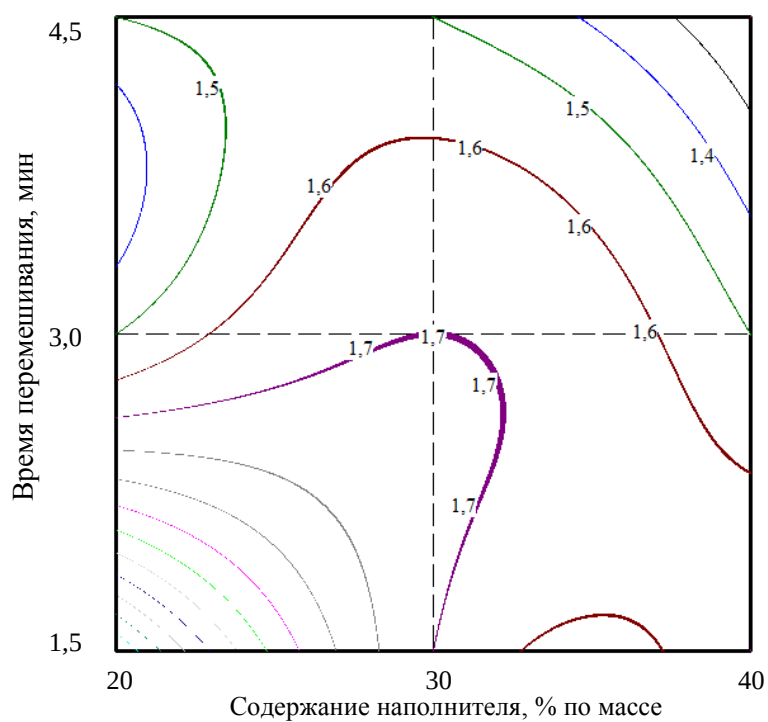


Рисунок 4.8 – Зависимость осадки от количества наполнителя и времени перемешивания пеномассы

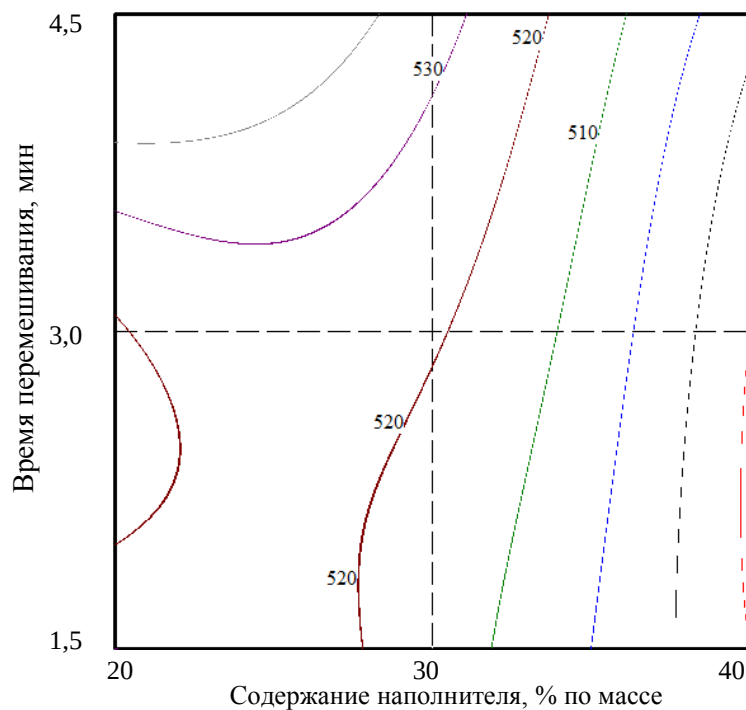


Рисунок 4.9 – Зависимость плотности от количества наполнителя и времени перемешивания пеномассы

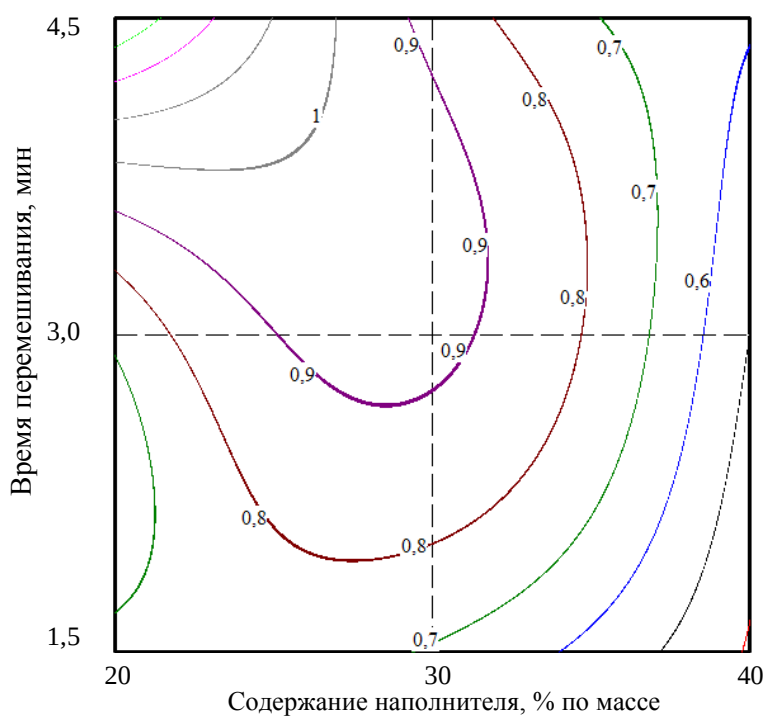


Рисунок 4.10 – Зависимость прочности на сжатие (МПа) от количества наполнителя и времени перемешивания пеномассы

Из графиков видно, что для пенобетона с плотностью 500 кг/м³ по сравнению с плотностью 700 кг/м³ время перемешивания равное 3 минутам недостаточно для достижения необходимой прочности. Для пенобетона плотностью 500 кг/м³ необходимое время перемешивания составляет 4,5 минуты, а количество наполнителя должно быть 20 % по массе.

Матрица планирования и рабочая матрица для пенобетона с плотностью 300 кг/м³ приведены в таблице 4.6.

По результатам экспериментальных исследований получены следующие аналитические зависимости (формулы 4.10 – 4.13):

Средняя плотность

$$Y=337,000+4,500 \cdot X_1+14,000 \cdot X_2-17,500 \cdot X_1^2+7,500 \cdot X_1X_2-1,000 \cdot X_2^2+ \\ +1,500 \cdot X_1^2X_2+1,000 \cdot X_1X_2^2+8,000 \cdot X_1^2X_2^2 \quad (4.10)$$

Осадка

$$Y=2,200+0,350 \cdot X_1-0,300 \cdot X_2+0,150 \cdot X_1^2+0,125 \cdot X_1X_2-0,200 \cdot X_2^2- \\ -0,025 \cdot X_1^2X_2-0,075 \cdot X_1X_2^2+0,175 \cdot X_1^2X_2^2 \quad (4.11)$$

Прочность на сжатие

$$Y=0,250-0,050 \cdot X_1+0,040 \cdot X_2-0,008 \cdot X_1X_2+0,030 \cdot X_2^2-0,003 \cdot X_1^2X_2- \\ -0,043 \cdot X_1X_2^2+0,032 \cdot X_1^2X_2^2 \quad (4.12)$$

Коэффициент конструктивного качества

$$Y=2,200-0,600 \cdot X_1+0,150 \cdot X_2+0,300 \cdot X_1^2-0,100 \cdot X_1X_2+0,250 \cdot X_2^2- \\ -0,050 \cdot X_1^2X_2-0,350 \cdot X_1X_2^2+0,200 \cdot X_1^2X_2^2 \quad (4.13)$$

Таблица 4.6 – Условия проведения эксперимента и свойства пенобетона (300 кг/м³)

Матрица планирования		Рабочая матрица		Свойства пенобетона			
X ₁	X ₂	Концентрация наполнителя, %	Время перемешивания, мин	Плотность, кг/ м ³	Осадка, %	Прочность на сжатие, МПа	ККК
–	–	20	1,5	313	2,5	0,36	3,7
–	0	20	3,0	315	2,0	0,30	3,1
–	+	20	4,5	329	1,6	0,45	4,1
0	–	30	1,5	322	2,3	0,24	2,3
0	0	30	3,0	337	2,2	0,25	2,2
0	+	30	4,5	350	1,7	0,32	2,6
+	–	40	1,5	309	2,8	0,19	2,0
+	0	40	3,0	324	2,7	0,20	1,9
+	+	40	4,5	355	2,4	0,25	2,0

Графическая интерпретация результатов двухфакторного эксперимента приведена на рисунках 4.11 – 4.14.

Наибольшее влияние на коэффициент конструктивного качества пенобетона плотностью 300 кг/м^3 оказывает концентрация наполнителя. Увеличение количества наполнителя приводит к снижению прочности и, соответственно, ККК. Меньшее влияние на прочность и ККК оказывает время перемешивания. При увеличении продолжительности перемешивания ККК растет.

Наиболее подходящими условиями получения пенобетона с плотностью 300 кг/м^3 являются: время перемешивания пеномассы 4,5 минуты; концентрация наполнителя 20 % по массе.

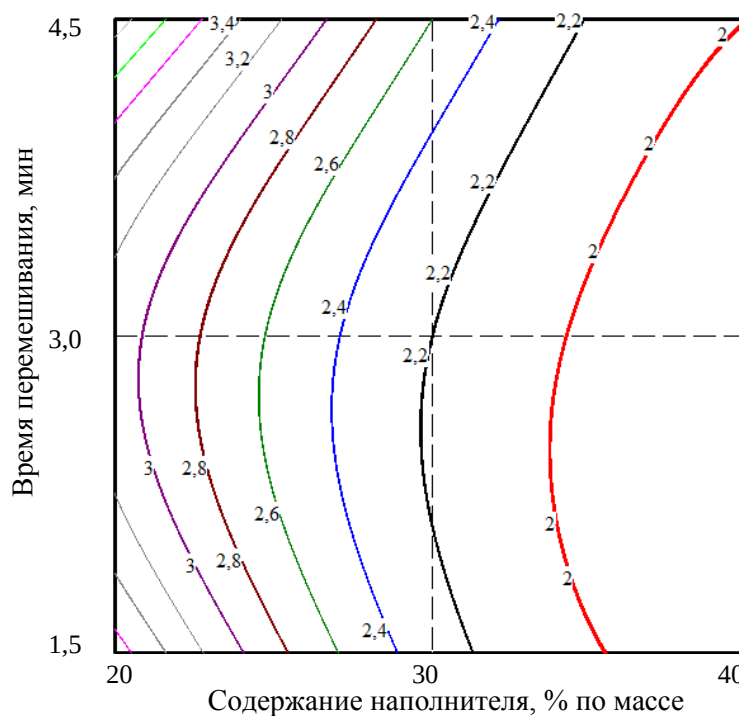


Рисунок 4.11 – Зависимость коэффициента конструктивного качества от количества наполнителя и времени перемешивания пеномассы

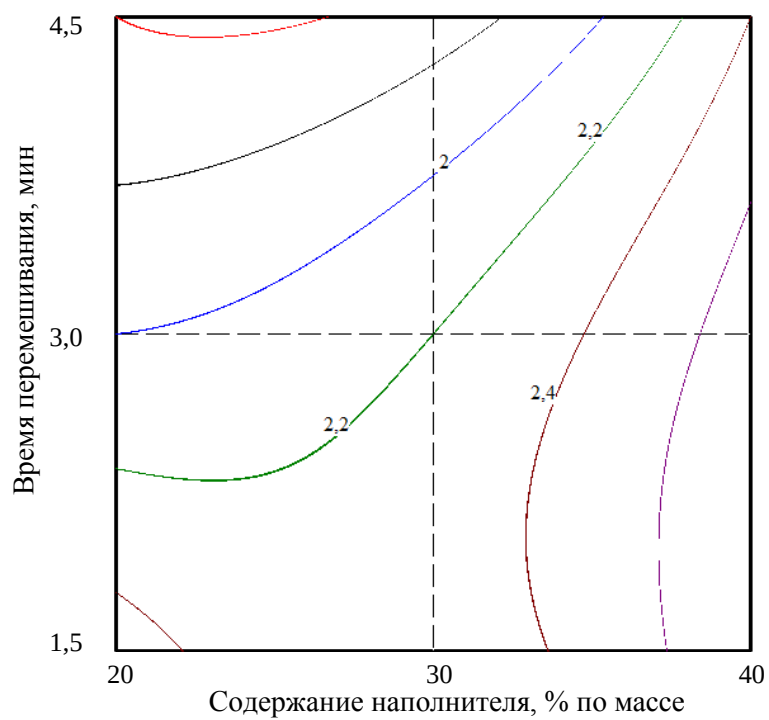


Рисунок 4.12 – Зависимость осадки от количества наполнителя и времени перемешивания пеномассы

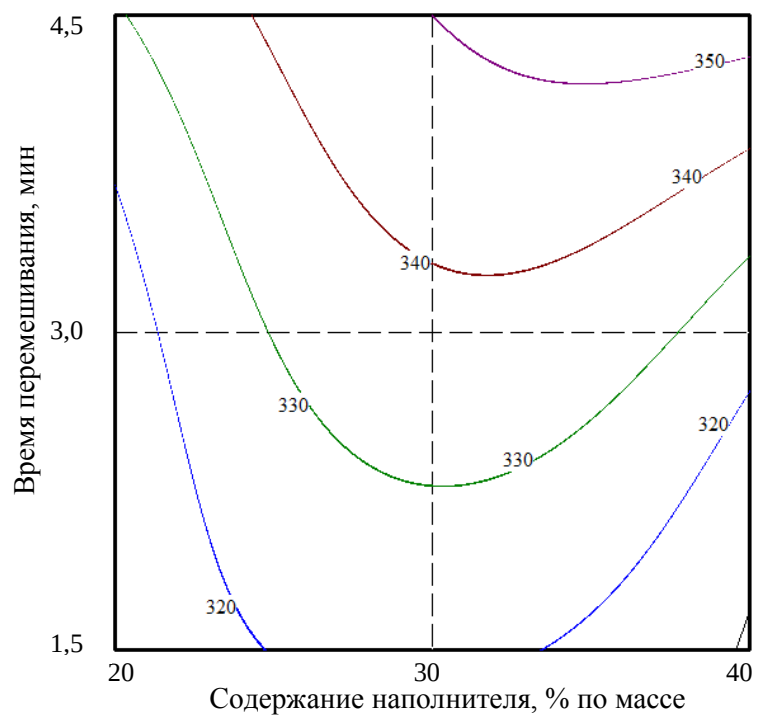


Рисунок 4.13 – Зависимость плотности от количества наполнителя и времени перемешивания пеномассы

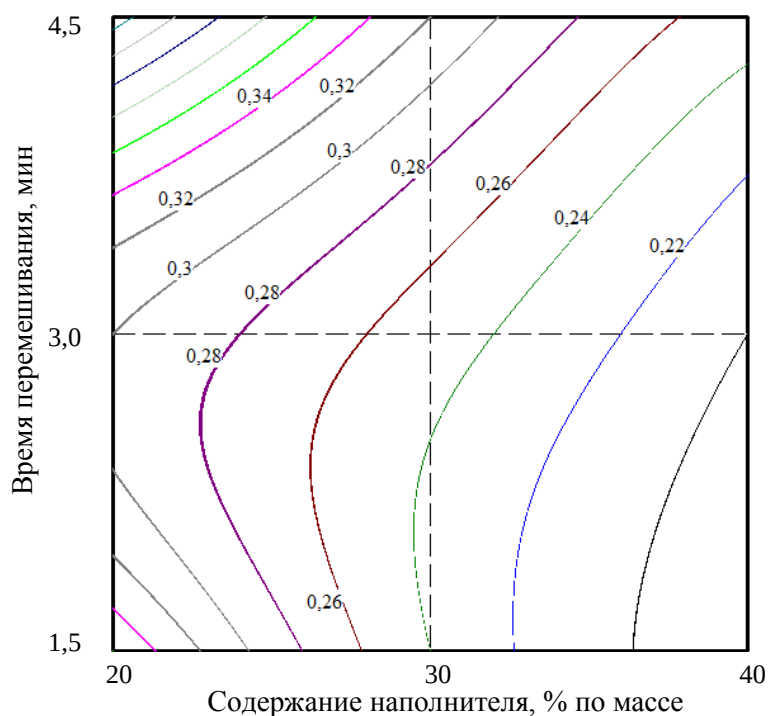


Рисунок 4.14 – Зависимость прочности на сжатие (МПа) от количества наполнителя и времени перемешивания пеномассы

Расчет составов пенобетонов производили с учетом полученных результатов эксперимента.

Составы для приготовления неавтоклавных пенобетонов с плотностью 300, 500 и 700 кг/м³ приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Состав для приготовления 1 м³ пенобетона

Материалы	Плотность пенобетона, кг/м ³		
	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

4.2. Исследование влияния пенообразователя на свойства цементного камня

Сроки схватывания цемента. Белковый пенообразователь, в начале процесса твердения адсорбируясь на поверхности частиц, снижает скорость растворения вяжущего. Образующаяся пленка из молекул ПАВ мешает образованию и объединению центров кристаллизации, что приводит к изменению сроков начала и конца схватывания. Исследование влияния гидролизата на сроки схватывания показало, что он влияет на сроки начала схватывания, однако при его концентрации в растворе до 0,45 % это влияние незначительно (рисунок 4.15).

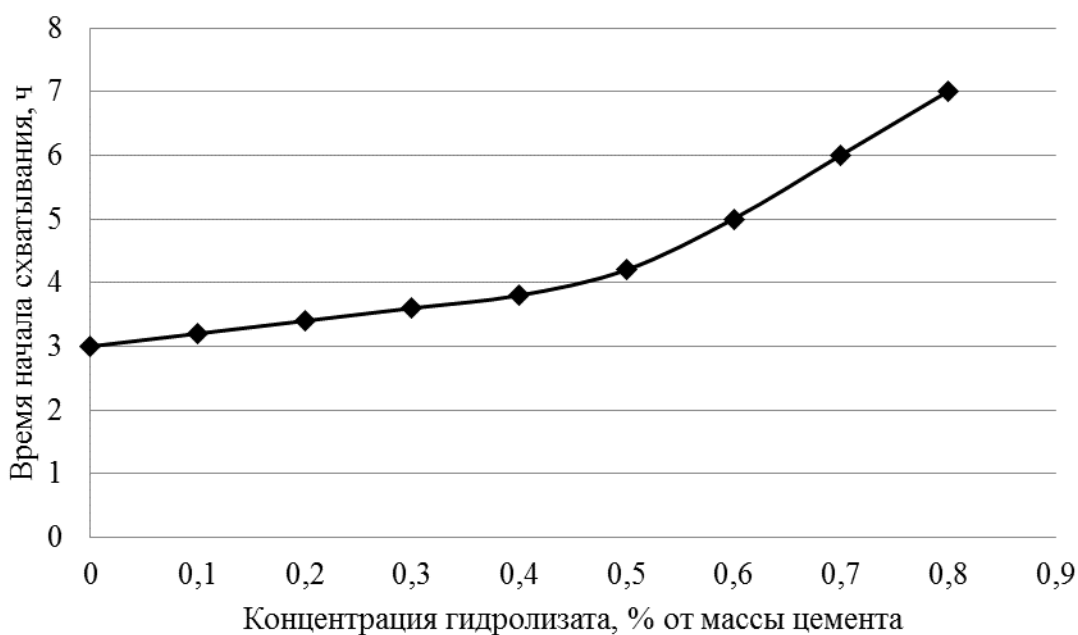


Рисунок 4.15 – Зависимость времени схватывания цемента от количества внесенного белкового гидролизата

Нормальная густота цементного теста. Исследовано влияние протеинового пенообразователя на нормальную густоту цементного теста. Установлено, что при добавлении белкового гидролизата в цементно-водную эмульсию 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. В результате чего происходит снижение водопотребности цемента.

Прочность цементного камня. Исследование прочности образцов, полученных при одинаковом В/Т отношении без внесения добавки и с добавкой позволяет оценить степень воздействия гидролизата на вяжущее. Как видно из таблицы 4.8, прочность образцов на 3-и 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, так как увеличивается воздухововлечение при приготовлении образца [47].

Таблица 4.8 – Влияние гидролизата на прочность цементного камня

Количество гидролизата, % от массы цемента	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте		
	3 сут.	7 сут.	28 сут.
0	21,3	27,5	39,8
0,3	18,6	27,8	40,6
0,6	14,5	21,6	34,7

4.3. Исследование структурообразования пенобетона на основе пенообразователя из послеспиртовой барды.

Известно, что процесс структурообразования цементных композитов определяется взаимодействиями, происходящими в контакте жидкой и твердой фаз, что зависит от количества соотношения цемента и воды, а также

количественного содержания, дисперсности и физико-химической активности наполнителя.

Процесс твердения минеральных вяжущих веществ, образующих гидратные соединения, можно разделить на три этапа. На первом этапе (начинающегося с момента смешивания связующего с водой) растворяется полугидрат и образуется его насыщенный раствор. На втором этапе идет взаимодействие воды с полуводными компонентами (в результате возникают двуводные структуры в виде высокодисперсных кристаллических частичек) и образуются коллоидные частицы двугидрата, перекристаллизуются с образованием более крупных кристаллов, что сопровождается затвердеванием системы и ростом ее прочности.

Следует отметить, что, как правило, все три этапа накладываются друг на друга, т. е. практически идут одновременно. Механизм образования гидратных соединений зависит от свойств материалов и условий, при которых идет реакция между ними и водой.

Для установления структурных изменений, происходящих в цементных композитах с добавкой пенообразователя, были проведены рентгеноструктурные исследования на рентгеновском дифрактометре «Дрон-6» с ионизационной регистрацией интенсивности рентгеновских лучей.

Идентификация фаз производилась по наиболее интенсивным линиям.

Исходный вяжущий материал был представлен портландцементом М500. В качестве добавок использовали пенообразователь из послеспиртовой барды. Снятие рентгенограмм производилось через 28 суток твердения. Полученные результаты представлены на рисунках 4.16 – 4.18.

Данные рентгенофазного анализа свидетельствуют о том, 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. В проведенных исследованиях установлено, что содержание силикатных фаз с введением протеинового пенообразователя уменьшается с 43 % до 31 % по

сравнению с контрольным (рисунки 4.17, 4.18). Учитывая, что силикатные фазы в цементном камне являются основными носителями прочности, то при введении в цементные системы протеинового пенообразователя следует избегать его чрезмерной дозировки.

Кроме этого проведенные исследования показали, что введение протеинового пенообразователя в цементные системы приводит к увеличению содержания карбоната кальция. Его количество увеличивается с 25 % до 34 % по сравнению с контрольным образцом.

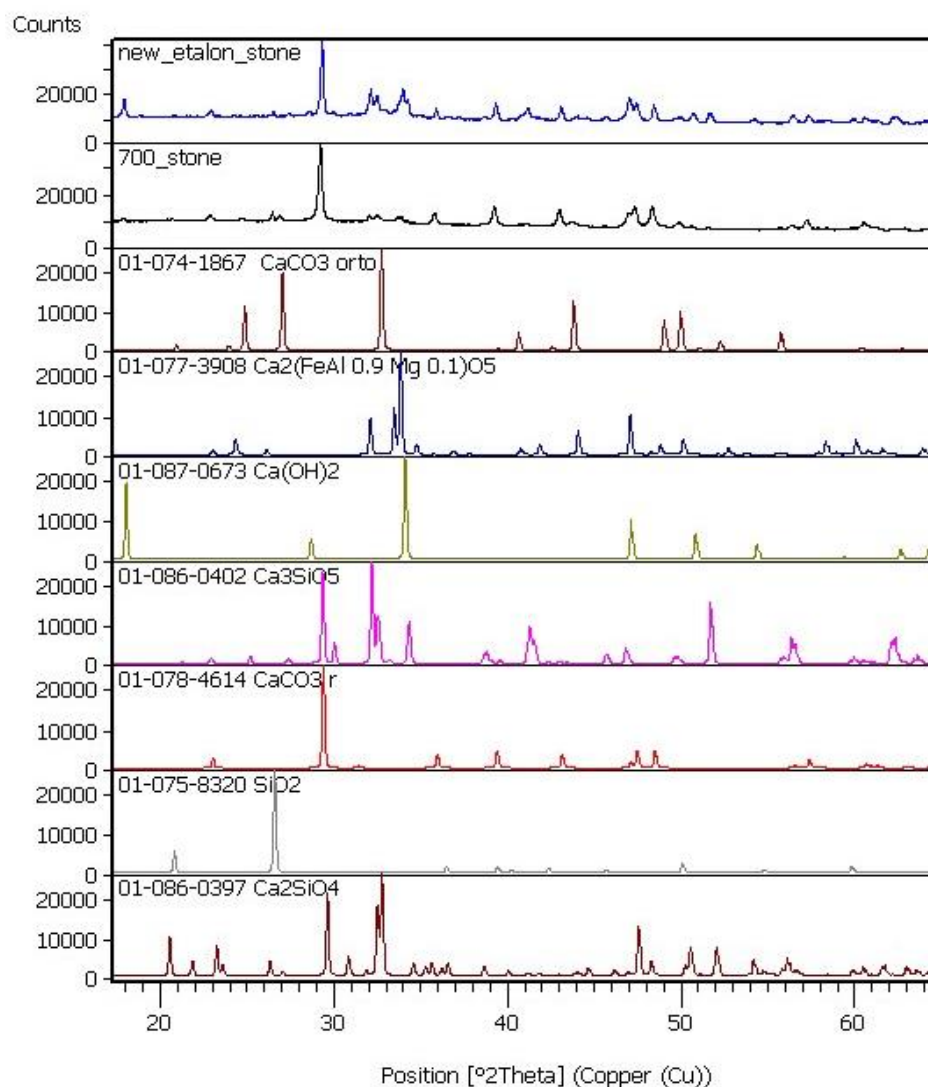


Рисунок 4.16 – Рентгенограмма контрольного образца без добавления пенообразователя и пенобетона плотностью 700 кг/м³ после 28 суток твердения

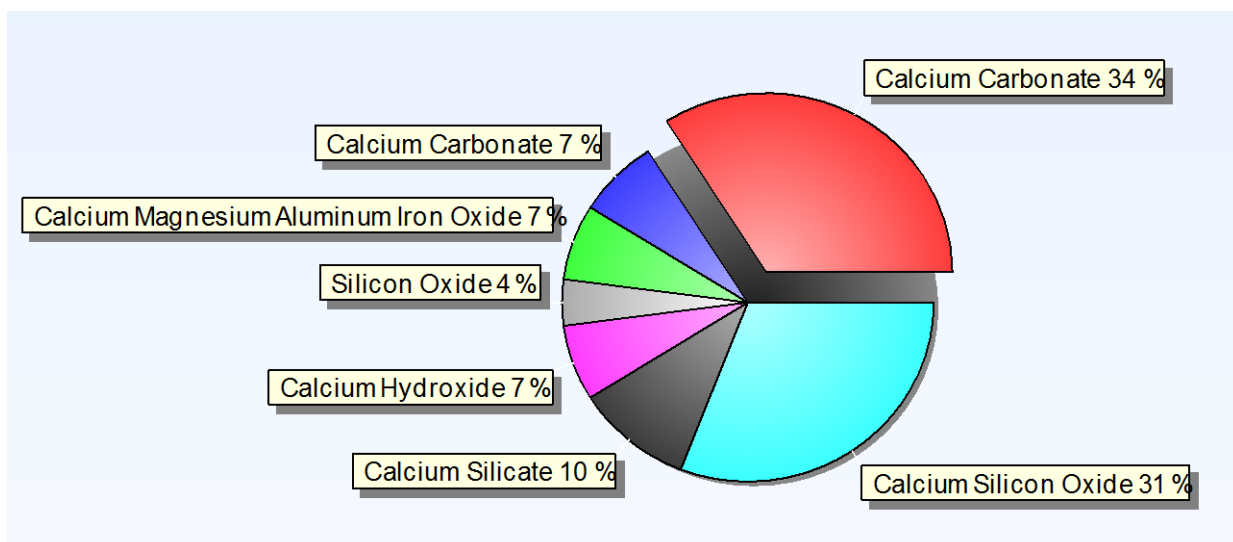


Рисунок 4.17 – Диаграмма состава пенобетона плотностью 700 кг/м³

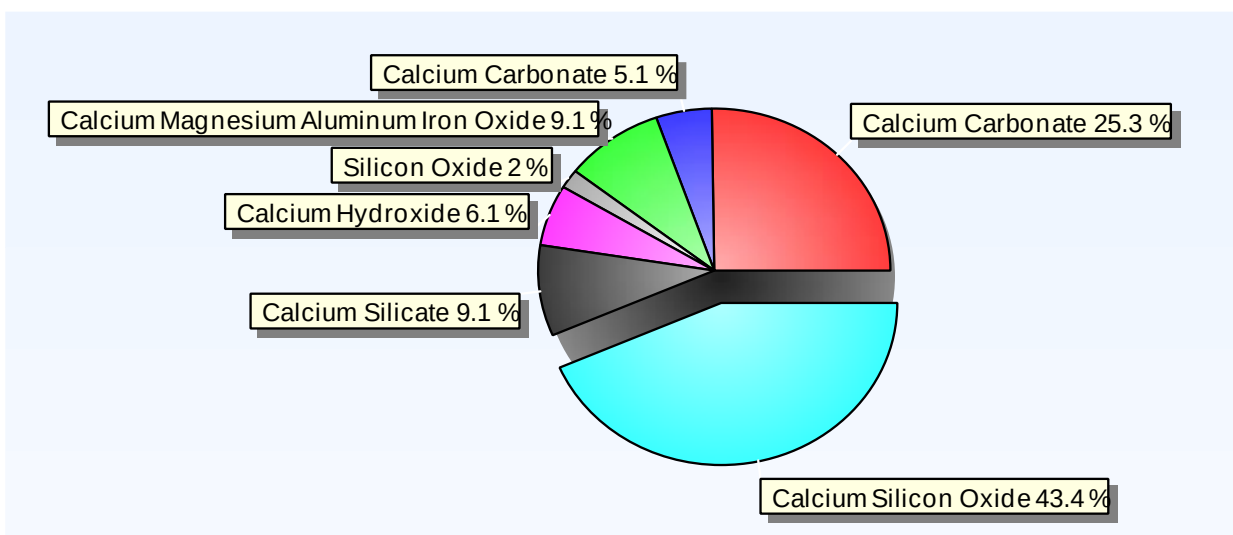


Рисунок 4.18 – Диаграмма состава контрольного образца

4.4. Исследование свойств пенобетона

Кинетика набора прочности. Установлено, что белковый пенообразователь оказывает негативное влияние на сроки схватывания цемента, и, как следствие этого, на набор прочности пенобетоном. В связи с этим исследована кинетика набора прочности пенобетона. Результаты приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Кинетика набора прочности пенобетонов

Плотность пенобетона, кг/м ³	Прочность при сжатии в возрасте, МПа		
	3 сут.	7 сут.	28 сут.
300	0,2	0,4	0,5
500	0,7	1,0	1,5
700	1,6	1,9	2,3

Из приведенных данных видно, что пенобетон к 3-м суткам достигает 40 – 69 % итоговой прочности, а к 7-м суткам твердения – 67 – 83 %. Таким образом, пенобетон наиболее интенсивно набирает прочность в течение семи суток. Исследовано влияние ускорителя твердения сульфата натрия на кинетику набора прочности. Результаты исследований приведены на рисунке 4.19.

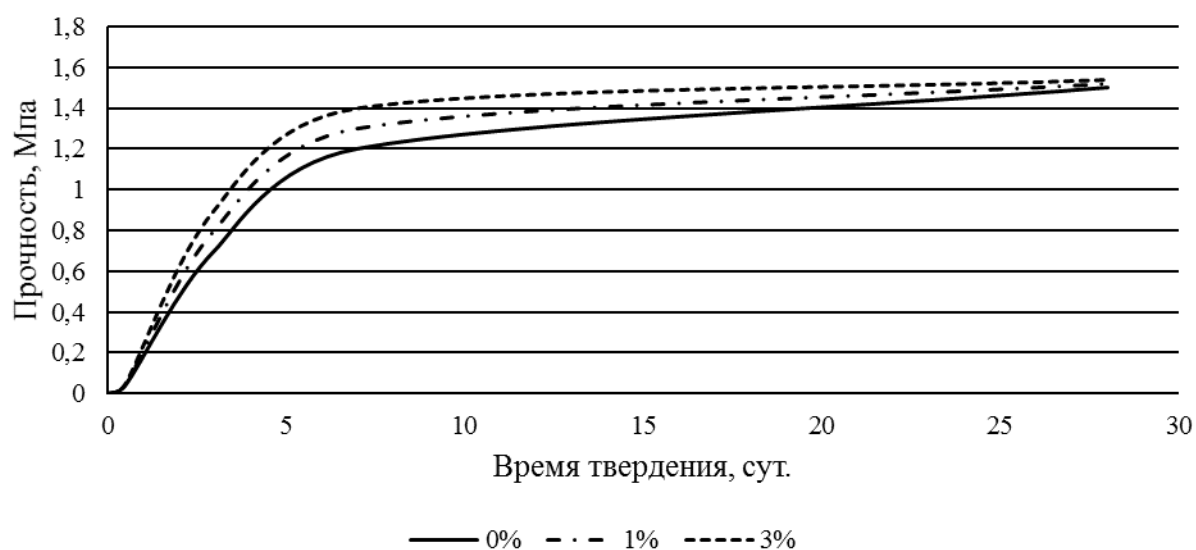


Рисунок 4.19 – Зависимость прочности на сжатие от времени твердения и количества вносимого ускорителя твердения (Na_2SO_4) в % от массы вяжущего

Исследования показали, что прочность на сжатие в начальные сроки твердения возрастают при добавлении сульфата натрия, однако конечная прочность образцов изменяется незначительно на 2,6 %. При добавлении

ускорителя в количествах, превышающих 5 %, прочность образцов снижается. Таким образом, применение сульфата натрия для ускорения твердения мало эффективно, так как при нейтрализации гидролизата серной кислотой сульфат натрия образуется в структуре пенообразователя.

Морозостойкость пенобетона. Материалы в процессе эксплуатации подвергаются воздействию низких температур, и, будучи насыщенными водой, подвергаются разрушающему воздействию за счет увеличивающегося объема воды, заполняющего поры материала. Увеличение объема воды составляет порядка 9 %.

Морозостойкость материала напрямую зависит от его пористой структуры. Чем больше в материале закрытых пор, тем выше его морозостойкость. Эти поры позволяют осуществлять перераспределение воды при постепенном замораживании материала, что снижает разрушающее давление на стенки пор. Полное же заполнение пор водой приводит к разрушению материала.

За марку по морозостойкости ячеистых бетонов принимают число циклов переменного замораживания и оттаивания, после которых прочность на сжатие ячеистых бетонов снижается не более чем на 15 %, а потеря массы составляет не более 5 % [43].

Требования к морозостойкости ячеистых бетонов отражены в ГОСТ 25485–89 [41] (таблица 4.11).

Определение морозостойкости вели на образцах, подвергнувшихся твердению в течение 28 суток в нормальных влажностных условиях. Затем производили насыщение водой, попеременное замораживание и оттаивание. Результаты испытаний приведены в таблице 4.10 и на рисунке 4.20.

Как видно из рисунка снижение прочности пенобетона с плотностью 700 кг/м^3 через 35 циклов замораживания и оттаивания составляет 14 %, что соответствует требованиям ГОСТ 31359–2007 [43] и ГОСТ 25485–89 [41].

Таблица 4.10 – Марка по морозостойкости пенобетона

Марка морозостойкости по данным	Плотность пенобетона, кг/м ³		
	300	500	700
ГОСТ 25485–89	Не нормируется	Не нормируется	От F 15 до F 50
эксперимента	F 15	F 25	F 35

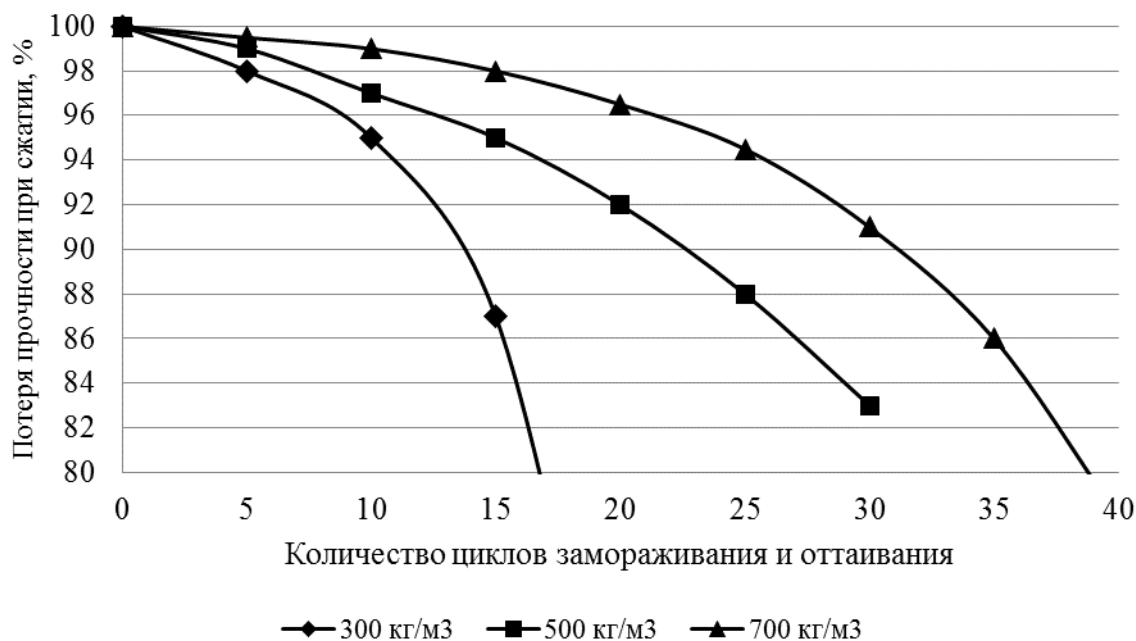


Рисунок 4.20 – Зависимость потери прочности при сжатии от количества циклов замораживания и оттаивания для пенобетонов плотностью 300, 500 и 700 кг/м³

Усадка пенобетона. Одной из ключевых проблем эксплуатации пенобетонов является его усадка. Пористый материал, находящийся в контакте с воздухом испытывает воздействие постоянно меняющихся влажностных условий, что приводит к попеременным процессам разбухания при увлажнении и усадки при высыхании. Неравномерность скорости высыхания по толщине образца, обусловленная незначительной величиной коэффициента диффузии, приводит к формированию трещин и снижению прочности и долговечности материала. Усадка представляет собой процесс, при котором уменьшаются линейные

размеры образца в связи с высыханием, контракцией, карбонизацией и иных процессов. Контракционная усадка обусловлена уменьшением объема образца при взаимодействии цементного вяжущего с водой при схватывании и твердении. Карбонизационная усадка обусловлена взаимодействием CaO с CO_2 атмосферного воздуха с образованием соли карбоната кальция. Особенно опасна усадка для изделий крупного размера. Величину усадки можно уменьшить за счет воздействия на вызывающие ее причины. Правильный выбор материалов, добавок, В/Т отношения, режимов твердения изделий (влажность воздуха, сроки твердения, наличие сквозняков и пр.) позволяет достигнуть допустимых значений усадки материала.

Усадку, согласно ГОСТ 25485–89 [41] для пенобетонов со средней плотностью меньшей чем 600 кг/м^3 , не нормируют. При плотности $600 - 1200 \text{ кг/м}^3$ она не должна превышать 3 мм/м .

Результаты исследований усадки пенобетонов приведены в таблице 4.11 и на рисунке 4.21.

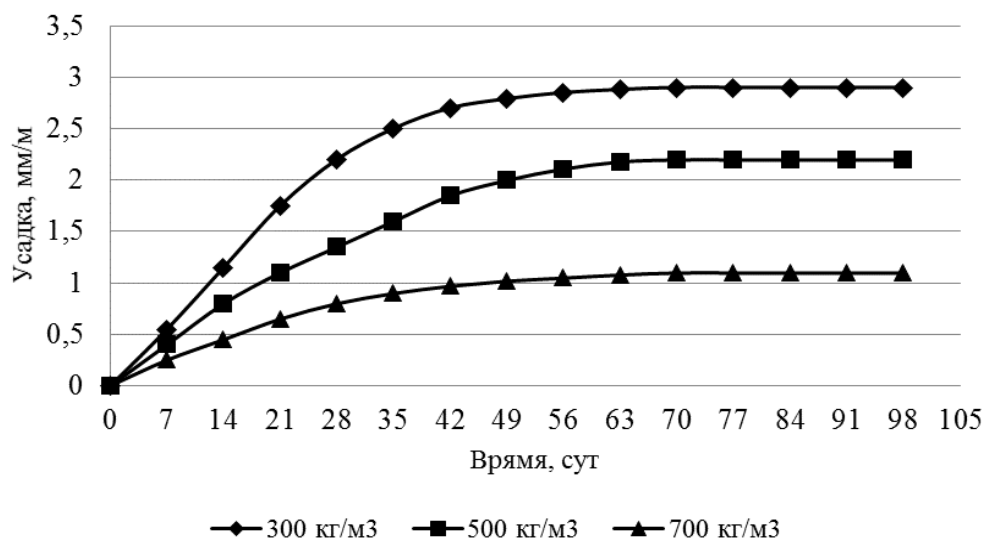


Рисунок 4.21 – Зависимость усадки пенобетона со средней плотностью 300, 500 и 700 кг/м^3 от времени

Таблица 4.11 – Усадка пенобетона

Усадка, мм/м	Плотность пенобетона, кг/м ³		
	300	500	700
По требованиям ГОСТ 2548–89	Не нормируется		3
Из эксперимента	2,9	2,2	1,1

Как видно из приведенных данных, максимальный рост усадочных деформаций приходится на первые 49 суток, после этого скорость высыхания значительно падает. При снижении средней плотности образцов значение усадки растет.

Теплопроводность пенобетона. Теплопроводность является основной характеристикой, определяющей эффективность применения материала в качестве теплоизоляционного. Теплопроводность пенобетона зависит как от его средней плотности, так и от влажности материала. Минимальную теплопроводность имеют материалы с минимальной средней плотностью. Достижение достаточной прочности пенобетона при сохранении низкого коэффициента теплопроводности является одной из важных задач материаловедения.

Проведены исследования теплопроводности пенобетона. Коэффициенты теплопроводности полученных пенобетонов приведены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Значение коэффициента теплопроводности пенобетонов в зависимости от их плотности

Плотность пенобетона, кг/м ³	Коэффициент теплопроводности, Вт/м°С
300	0,083
500	0,103
700	0,155

Водопоглощение и показатели пористости пенобетона. Определение водопоглощения проводили для образцов пенобетона с плотностью 518 кг/м^3 . Водопоглощение имеет максимальное значение в первые часы проведения опыта, затем его темпы снижаются, и график выходит на плато. Итоговое значение водопоглощения составило 38%. Динамика водопоглощения представлена на рисунке 4.22.

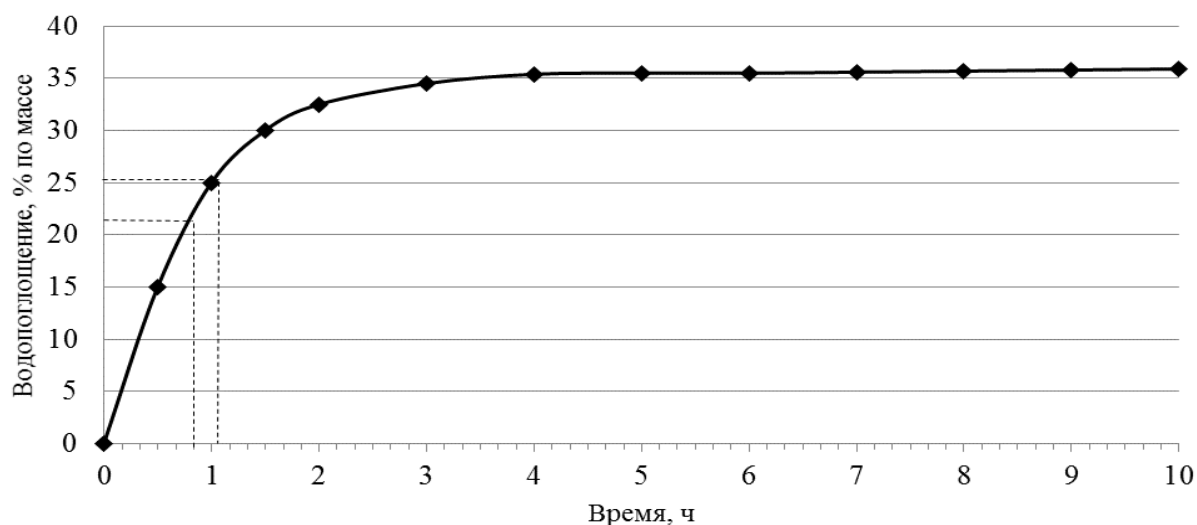


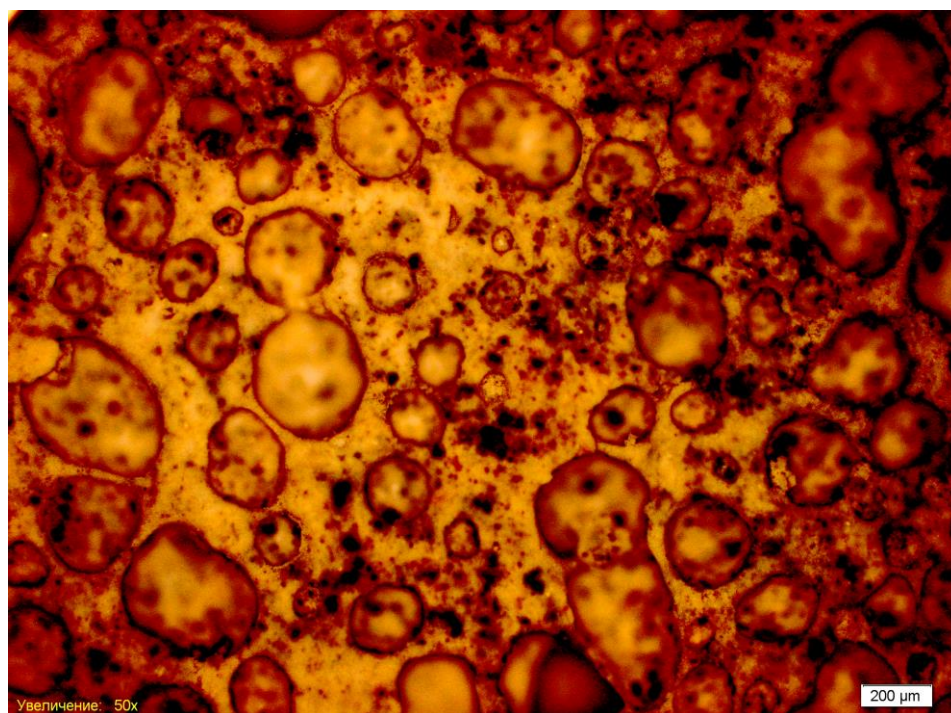
Рисунок 4.22 – Кинетика водопоглощения пенобетона плотностью 518 кг/м^3

Согласно ГОСТ 12730.4–78 [40], для расчета α и λ использовали номограмму. Предварительно по рисунку находили время (t_1 и t_2), соответствующее водопоглощению, составляющему 63,2 % и 50 % от максимального значения. Результаты определения полного объема пор, объема открытых капиллярных пор, некапиллярных пор, среднего размера пор и показателя однородности размеров пор приведены в таблице 4.13.

Из таблицы видно, что в пенобетоне преимущественно присутствуют замкнутые поры, и объем их составляет 55 %. Это подтверждаются микроснимки структуры пенобетона (рисунок 4.23). Показатель однородности пор высокий.

Таблица 4.13 – Показатели пористости пенобетона

Плотность пенобетона, кг/м ³	Показатели пористости						
	П _п , %	П _о , %	П _{мз} , %	П _з , %	П _{мк} , %	λ	α
518	78,2	19	3,6	55	0,57	1,0	1,0

Рисунок 4.23 – Фотография образца пенобетона плотностью 518 кг/м³

4.5. Выводы по главе

1. 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/м³ ее количество должно составлять 20 % по массе. Максимальная прочность достигается при перемешивании пеномассы в течение 3–4,5 мин.

2. Разработаны составы пенобетонов с плотностью 300, 500 и 700 кг/м³. Для пенобетона с плотностью 700 кг/м³ содержание цемента должно составлять 488,7

кг, наполнителя – 122 кг, пенообразователя – 41,4 л, воды – 304 кг на 1 м³; для пенобетона с плотностью 500 кг/м³ необходимо цемента 348 кг, наполнителя – 87 кг, пенообразователя – 50,3 л, воды – 239 кг на 1 м³; для пенобетона с плотностью 300 кг/м³ необходимо цемента 209 кг, наполнителя – 52 кг, пенообразователя – 59,9 л, воды – 167 кг на 1 м³.

3. 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.

4. 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.

5. Исследована кинетика набора прочности пенобетона. Установлено, что к 3-м суткам твердения пенобетон набирает 40 – 69 % прочности, а к 7-м суткам – 67 – 83 %.

6. Исследована морозостойкость пенобетонов. Для пенобетона плотностью 700 кг/м³ показана марка морозостойкости F35, что соответствует требованиям ГОСТ 10060.1–95.

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

8. Определены коэффициенты теплопроводности пенобетона плотностью 300, 500 и 700 кг/м³. Они составили 0,083, 0,103 и 0,155 Вт/м·°С соответственно.

9. Изучены водопоглощение и пористость пенобетона. Установлено, что в разработанных пенобетонах преимущественно присутствуют замкнутые поры с однородными размерами.

ГЛАВА 5. ПРОМЫШЛЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ

5.1. Разработка технологической схемы получения пенообразователя

Стоимость ячеистых бетонов сильно зависит от применяемой технологии их изготовления. Одним из главных факторов удорожания является использование автоклавного твердения, которое, с другой стороны, обеспечивает высокие физико-механические свойства получаемого материала. Исключение высокотемпературной обработки ставит перед производством ряд проблем, требующих решения [44]: снижение расхода вяжущего; обеспечение высоких прочностных показателей; повышение скорости твердения; достижение равномерной пористой структуры; снижение деформативности.

С другой стороны, пенобетоны неавтоклавного твердения имеют ряд неоспоримых преимуществ: низкие капиталовложения, сокращение энергозатрат за счет исключения процессов помола и «термосного» выдерживания изделий, возможность значительного повышения прочностных показателей во времени (в 2 раза за 2 года) [107]. Неавтоклавные пенобетоны могут производиться как на строительной площадке, так и в заводских условиях [118]. Технология с экономической точки зрения характеризуется малыми сроками окупаемости. В работе [94] описан подход к непрерывному приготовлению и транспортированию пенобетонной смеси. Для подобных технологий характерна меньшая металлоемкость, меньшие производственные площади, большая простота управления, они проще автоматизируются, поддаются контролю качества и требуют меньшего количества персонала. Подобные технологические линии могут иметь различную мощность от 3,5 до 50 тыс. м³ в год [19, 94].

Несмотря на то, что неавтоклавный пенобетон относят к усадочным материалам, в заводских условиях достигнута высокая точность геометрических

размеров, отклонения составляют $\pm 1,5$ мм. Это становится возможным за счет резки массива пенобетона непосредственно в формовочном поддоне, что снижает требования к прочности материала при резке колеблющимися витыми струнами [27]. Ускорение набора резательной прочности может быть достигнуто температурной обработкой пенобетона [19]. Резательный комплекс может быть организован иначе: рабочая часть может быть представлена пильными головками [55].

При выборе технологии изготовления пенобетона следует обращать внимание на следующие параметры [121]:

- цена, простота и надежность оборудования;
- оптимальная производительность;
- плотность итогового материала;
- требования к геометрическим параметрам изделий;
- себестоимость единицы продукции.

Пенобетон может применяться в ограждающих конструкциях зданий повышенного уровня теплозащиты, монолитных перекрытиях, теплоизоляции полов первого этажа и чердачных перекрытий, звукоизоляции перекрытий, стен и перегородок [107].

Результаты экспериментов позволили разработать технологическую схему периодического производства пенообразователя. Она включает в себя 2 основных этапа: производство грибной биомассы; переработка мицелия в пенообразователь.

Принципиальная схема производства представлена на рисунке 5.1.

На первом этапе производство 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. После этого разбавление водой рассчитывается исходя из конечной концентрации сухих веществ барды 6

% по массе и нитрата натрия 0,4 % по массе. После приготовления среды производят корректировку pH за счет добавления 20% раствора серной кислоты. Известно, что серная кислота в малых концентрациях, не оказывает отрицательного влияния на дрожжеподобные грибы в процессе их выращивания. Именно поэтому она используется при приготовлении сусла для производства спирта. Кроме того, достаточно низкое значение pH оказывает статическое действие на контаминантные культуры грибов и бактерий, замедляя их рост, что позволяет полностью избавиться, или частично смягчить режим стерилизации сред. Индикация pH ведется с помощью pH-метра, вмонтированного в конструкцию смесителя. Перемешивание ведут в течение 3–4 минут до равномерного распределения компонентов.

Поддержание культуры осуществляется при пониженной температуре в чашках Петри на картофельном агаре, содержащем 4% глюкозы.

Для приготовления инокулята культуру пересевают на скошенные среды, где выращивают в течение 3–5 суток. Затем смывают небольшим количеством стерильной среды в колбы на 250 мл, содержащие стерильную среду Сабуро. Выращивание ведут в течение 1–3 суток до получения мелких равномерно распределенных в среде белых шариков грибной культуры диаметром 0,5–1 мм. Культуру, полученную на жидких средах, переносят в биореактор небольшого объема (5–10 л) в количестве 2,5 – 5 %. Туда же подается основная среда культивирования, полученная в смесителе на спиртовой барде. Культивирование ведут 1–3 суток в том случае, если имеется биореактор большего объема или 4–5 суток в том случае, если весь процесс ведется в полупромышленных условиях в биореакторе объемом 10 л. Перенос культуры из небольшого биореактора в основной ведется по специальной трубе в количестве 0,5–1 % от конечного объема.

Культивирование ведут при температуре 26 – 28 °C при постоянном перемешивании мешалкой (150 об/мин) в течение 4 – 5 суток. По достижении

необходимой концентрации биомассы она подается на приготовление пенообразователя, а биореактор подвергается очистке.

Полученный продукт биоконверсии спиртовой барды сливается в бункер-накопитель, из которого подается по трубопроводу через дозатор в реактор, снабженный мешалкой-рамой и рубашкой для обогрева паром. В реактор вносят гидроксид натрия до концентрации равной 4 %. При перемешивании происходит саморазогрев смеси до температуры 70 – 80 °С. Для контроля температуры смеси используется термопара. Смесь выдерживают при температуре 93 °С и постоянном перемешивании в течение 2-х часов. Затем гидролизат нейтрализуют добавлением через дозатор 20% раствора серной кислоты до pH 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.

Разработана инструкция по ведению технологического процесса приготовления пенообразователя из послеспиртовой барды (приложение А). На опытно-технологической линии ООО «ЭМ-Биотех» (г. Новосибирск) было получено 5 м³ пенообразователя. Сравнение свойств добавок, полученных на заводе и в лабораторных условиях, показало, что они отличаются незначительно (таблица 5.1). Акт о внедрении приведен в приложении Б.

Таблица 5.1 – Свойства пенообразователя

Место получения добавки	Свойство	Значение
Лабораторные условия	Кратность	14,5
	Водоотделение из пены за 1 час, %	0
Опытно-промышленная линия	Кратность	17,5
	Водоотделение из пены за 1 час, %	0

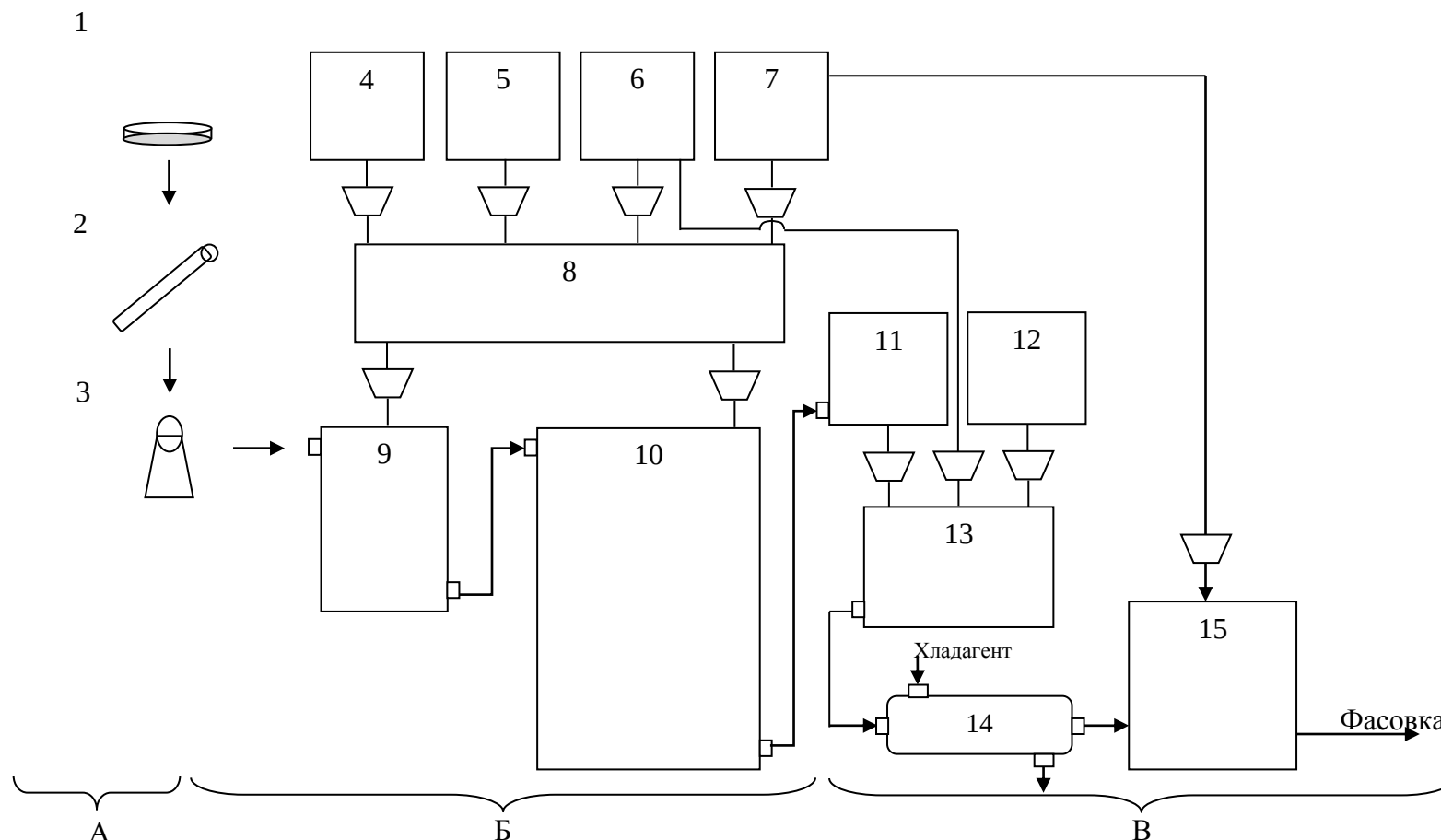


Рисунок 5.1 – Схема производства пенообразователя: А – лабораторный этап получения биомассы, Б – промышленный этап получения биомассы, В – переработка биомассы в пенообразователь; 1 – поддержание культуры на чашках Петри, 2 – выращивание на скошенных средах, 3 – приготовление инокулята в конических колбах, 4 – расходный бункер барды с дозатором, 5 – расходный бункер нитрата натрия с дозатором, 6 – расходный бункер воды с расходомером, 7 – расходный бункер кислоты с расходомером, 8 – смеситель для приготовления среды, 9 – лабораторный биореактор, 10 – промышленный биореактор, 11 – бункер-накопитель биомассы с дозатором, 12 – расходный бункер гидроксида натрия с дозатором, 13 – реактор, 14 – холодильник, 15 – нейтрализатор

Разработаны технические условия на пенообразователь ТУ 2480-002-02069964-2015 (приложение В). Испытания пенообразователя производились в соответствии с ТУ.

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

Технологическая схема производства пенобетона и изделий из него представлена на рисунке 5.2.

Хранение сырья ведут в специальных бункерах, снабженных дозаторами или расходомерами для жидких компонентов. Подача сыпучих компонентов осуществляется шнеками, а жидких – при помощи насосов. Приготовление раствора ведут в пенобетоносмесительной установке путем перемешивания в течение 2–3 минут до однородного состояния. Компоненты пены дозируются и поступают в пеногенератор. Готовая пена попадает в пенобетоносмесительную

установку, где она перемешивается с раствором в течение 3–4,5 мин.

Формование пенобетонных блоков осуществляют в стационарно установленных формах. Распалубку ведут через 18–20 часов. Готовые блоки хранят на складах. Отпускная прочность должна составлять 70 % от марки пенобетона, а влажность не более 25 %.

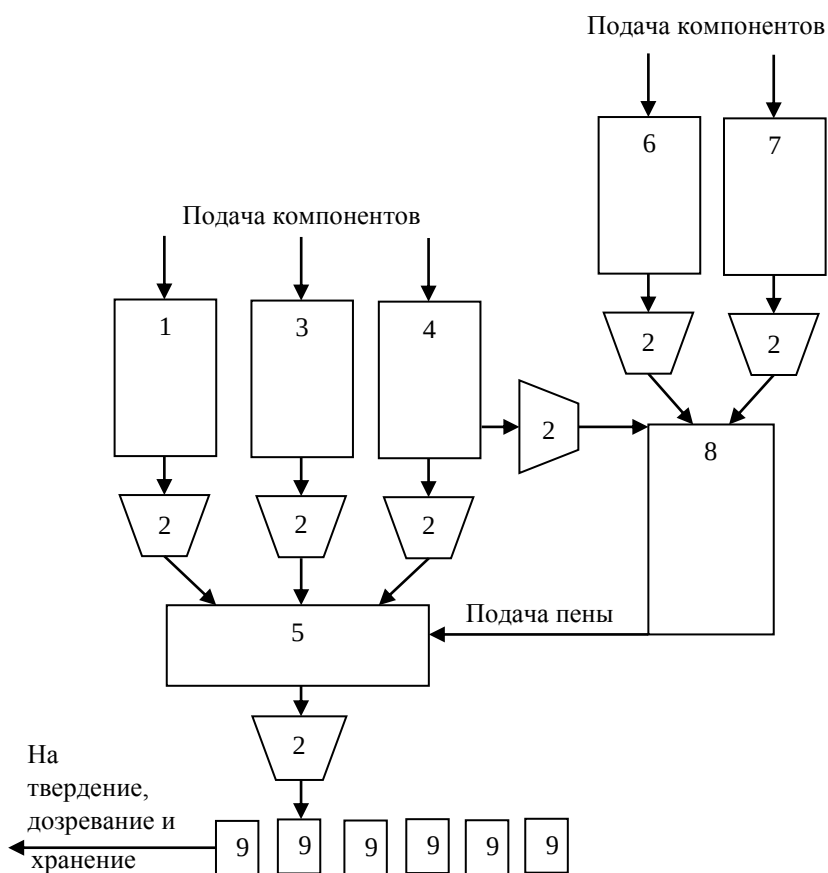


Рисунок 5.2 – Технологическая схема производства пенобетона: 1 – расходный бункер цемента, 2 – дозатор, 3 – расходный бункер известняковой муки, 4 – расходный бункер воды, 5 – пенобетоносмеситель, 6 – расходный бункер соли стабилизатора, 7 – расходный бункер пенообразователя, 8 – пеногенератор, 9 – формы.

5.3. Опытное производство пенобетона

Опытно-промышленное внедрение технологии производства пенобетона на основе пенообразователя из послеспиртовой барды осуществлялось на предприятии ООО «Промстрой» г. Саранска. Акт испытаний приведен в приложении Г. Первоначально в лабораторных условиях получили гидролизат грибной биомассы. Затем готовили пенобетон в объеме 3 м³ с использованием пенообразователя. Из полученного пенобетона изготовили блоки размером 400х400х200 мм. Блоки твердели в естественных условиях в течении 28 суток. Состав пенобетона и свойства пенобетона приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Состав и свойства полученного пенобетона

Состав						ρ _{ср} , кг/м ³	Проч- ность при изгибе, МПа	Проч- ность при сжатии, МПа
цемент, кг	известня- ковая мука, кг	вода, л	пенообразователь					
			гидро- лизат, л	стаби- лизатор, л	вода, л			
487	122	304	8,3	0,6	32,5	710	0,26	2,75

5.4. Рекомендации по подбору составов пенобетонов на основе пенообразователя из послеспиртовой барды

Расчет составов вели по формулам 5.1 – 5.12 [116]:

$$W = \frac{1 + B/T}{\rho_{p-pa}} - B/T, \quad (5.1)$$

где W – удельный объем сухой смеси, л/кг;

B/T – водотвердое отношение, принятое исходя из таблицы;

$\rho_{p-ра}$ – плотность раствора, принятая по таблице.

$$\Pi_{\Gamma} = 1 - \frac{\rho_{сух}}{1000 \cdot k_c} \cdot \left(W + \frac{B}{T} \right), \quad (5.2)$$

где Π_{Γ} – пористость;

$\rho_{сух}$ – плотность пенобетона в сухом состоянии;

k_c – коэффициент связанной воды (при пересчете составил 1,15).

$$P_{\Pi} = \frac{\Pi_{\Gamma}}{K \cdot \alpha} \cdot V \cdot 1000, \quad (5.3)$$

где P_{Π} – расход пенообразователя;

V – заданный объем одновременно формуемых изделий.

$$P_{сух} = \left(\frac{\rho_c}{k_c} \right) \cdot V, \quad (5.4)$$

где $P_{сух}$ – расход материалов на замес;

ρ_c – плотность пенобетона, высушенного до постоянной массы.

$$P_{ц} = \frac{P_{сух}}{1 + C}, \quad (5.5)$$

где $P_{ц}$ – расход цемента;

C – содержание наполнителя, % сухих веществ.

$$P_B = P_{сух} \cdot B/T, \quad (5.6)$$

где P_B – расход воды.

$$P_H = P_{\text{сух}} - P_{\text{ц}}, \quad (5.7)$$

где P_H – расход наполнителя.

$$V_{\Pi} = P_{\Pi} \cdot K, \quad (5.8)$$

где V_{Π} – объем используемого пенообразователя;

K – кратность пенообразователя.

$$V_{\Gamma} = \frac{P_{\Pi}}{C_{\text{CB}} \cdot C_{\text{P-PA}}}, \quad (5.9)$$

где V_{Γ} – расход гидролизата на приготовление пенообразователя;

C_{CB} – концентрация сухих веществ в гидролизате;

$C_{\text{P-PA}}$ – концентрация сухих веществ в пенообразователе.

$$V_C = \frac{P_{\Pi}}{64}, \quad (5.10)$$

где V_C – объем вносимого стабилизатора;

64 – расчетный коэффициент.

$$V_B = P_{\Pi} - V_{\Gamma} - V_{\text{ж}}, \quad (5.11)$$

где V_B – количество воды, необходимое для приготовления пенообразователя.

Исходные данные для расчета составов брали исходя из проведенных экспериментов.

После приготовления опытного замеса, производили формовку образцов кубов с размером ребра 100 мм. Измерение плотности и прочности вели на 28-е сутки. Корректировку составов вели до тех пор, пока фактическая плотность не отличалась от принятой менее чем на 5 %.

Полученные составы для приготовления неавтоклавных пенобетонов с плотностью 300, 500 и 700 кг/м³ приведены в таблице 4.7.

5.5. Расчет экономической эффективности внедрения пенообразователя

Расчет себестоимости пенообразователя вели на объем гидролизата, равный 10 л. Результаты расчета приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Калькуляция себестоимости 10 л пенообразователя

Материал	Цена за ед. изм., руб.	Расход на 10 л пенообразователя	Стоимость, руб.
Спиртовая барда сухая, кг	4,5	0,6	2,7
Нитрат натрия, кг	50	0,04	2,0
Серная кислота, кг	48	0,25	12,0
Гидроксид натрия, кг	32	0,2	6,4
Сульфат железа, кг	25	0,185	4,6
Потребление энергии, руб/ кВт ч	1,75	20	35,0
Заработная плата рабочих, руб	-	-	15,0-20,0
Начисления на заработную плату, руб	-	-	4,5-6,0
Аренда помещения			6,0
Оборудование			20,0
Прочие расходы			2,0
ИТОГО		110,2-116,7 руб/ 10 л	

Стоимость существующих на российском рынке белковых пенообразователей приведена в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Стоимость существующих белковых пенообразователей

Название	Страна	Стоимость
GreenFroth V	Италия	139 р/кг
GreenFroth	Италия	129 р/кг
Пионер-Био	Россия	130 р/кг
Foamcem	Италия	150 р/кг
Neopor	Италия	88 р/кг
Биопор	Россия	75 р/кг

Таким образом, сравнительный анализ показал, что полученный пенообразователь, обеспечивающий достижение пенобетоном необходимых характеристик, при отпускной цене 120-130 р/10 л способен конкурировать с аналогами.

5.6. Выводы по главе

1. Разработана технологическая схема производства пенообразователя, состоящая из участков приготовления питательной среды, инокулята, выращивания биомассы микроорганизма.
2. Разработана технологическая схема производства пенобетона на основе пенообразователя из послеспиртовой барды.
3. Разработаны технические условия на пенообразователь и рекомендации по подбору состава пенобетона.
4. Проведено промышленное внедрение разработанных технологий производства пенообразователя в ООО «ЭМ-Биотех» (г. Новосибирск) и в ООО «Промстрой» (г. Саранск) пенобетона на его основе.

5. Опытное внедрение показало экономическую эффективность использования полученного пенообразователя в промышленности строительных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность положений, полученных в работе, позволяет классифицировать их как научно-обоснованные технические решения, позволяющие внести вклад в ускорение научно-технического прогресса в области получения неавтоклавных пенобетонов.

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, 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.
3. 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 2 часов при периодическом перемешивании. Содержание NaOH 1 моль/л. Показано, что гидролизат белоксодержащего сырья необходимо фильтровать. Выявлено, что оптимальная температура фильтрования 35 °С.
4. 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.).
5. Исследованы основные свойства пенообразователя. Выявлено, что его плотность 1,060–1,080 г/см³; 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 %.
6. Выявлено, что хранить пенообразователь без потери свойств можно при температуре 9 °С в течение 6 месяцев. Для увеличения срока хранения при комнатной температуре до 6 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 1 час не меняется.
 7. 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%.
 8. 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/м³ ее количество должно составлять 20 % по массе. Максимальная прочность достигается при перемешивании пеномассы в течение 3–4,5 мин.
 9. Разработаны составы пенобетонов с плотностью 300, 500 и 700 кг/м³. Для пенобетона с плотностью 700 кг/м³ содержание цемента должно составлять 488,7 кг, наполнителя – 122 кг, пенообразователя – 41,4 л, воды – 304 кг на 1 м³; для пенобетона с плотностью 500 кг/м³ необходимо цемента 348 кг, наполнителя – 87 кг, пенообразователя – 50,3 л, воды – 239 кг на 1 м³; для

пенобетона с плотностью 300 кг/м^3 необходимо цемента 209 кг, наполнителя – 52 кг, пенообразователя – 59,9 л, воды – 167 кг на 1 м^3 .

10. 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 к 3-м суткам твердения пенобетон набирает 40–69 % прочности, а к 7-м суткам – 67–83 %.
11. 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.
12. Исследована морозостойкость пенобетонов. Для пенобетона плотностью 700 кг/м^3 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^3 соответственно равны 0,083, 0,103 и 0,155 Вт/м·°С. Установлено, что в разработанных пенобетонах преимущественно присутствуют замкнутые поры с однородными размерами.
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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества : Свойства и применение / А. А. Абрамзон – 2-е изд., стер. – Л. : Химия, 1981. – 304 с.
2. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества : справочник / А. А. Абрамзон, В. В. Бочаров, Г. М. Гаева. – Л. : Химия, 1979. – 376 с.
3. А.с. 65399 СССР, А1, МПК⁶, С12Р7/64, Кл. 53k,3. Способ получения жиробелкового концентрата из барды / В. В. Вяткин, Д. Н. Климовский, А. Ф. Жихарева и др. (СССР). – № 3689 (319287) ; заявл. 23.11.43 ; опубл. 01.01.45.
4. А. с. 1125247 СССР, А1, МПК⁵, С12N9/42, С12N15/00, С12R1/645, Штамм гриба *Geotrichum candidum* СЗ–106 – продуцент целлюлазы / А. М. Безбородов, Ю. А. Бартошевич, Н. А. Загустина и др. (СССР). – № 3551484/28-13 ; заявл. 11.02.83 ; опубл. 23.11.84.
5. А. с. 614784 СССР, А1, МПК⁵, А23К1/06. Способ получения белково-витаминных добавок из отходов ацетонобутилового спиртового производства / Ф. Л. Бабаков, Ф. М. Пухилевич, Я. А. Клименко (СССР). – № 1458370 ; заявл. 07.07.1970 ; опубл. 15.07.1978.
6. А. с. 1216167 СССР, А1, МПК⁵, С04В28/14. Способ приготовления пеномассы / А. П. Меркин, Б. М. Румянцев, Л. Э. Вительс и др. (СССР). – № 3728677 ; заявл. 23.04.1984 ; опубл. 07.03.1986.
7. А. с. 1024052 СССР, А1, МПК⁵, А23К1/06, С12N1/16. Способ получения кормовой добавок для животных / Б. Х. Кайтмесов, Ф. М. Пухилевич, К. Р. Женетль (СССР). – № 3212277 ; заявл. 21.08.1980 ; опубл. 23.06.1983.
8. Адельсон С. В. Технология нефтехимического синтеза / С. В. Адельсон, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин. – М. : Химия, 1985. – 608 с.
9. Алейникова Т. Л. Руководство к практическим занятиям по биохимии / Т. Л. Алейникова, Г. В. Рубцова, Н. А. Павлова ; под ред. Е. С. Северина. – М. : Медицина, 2000 – 128 с.

- 10.Балезин С. А. Лабораторные работы по неорганической химии / С. А. Балезин, Г. С. Разумовский, А. И. Филько. – Л. : Химиздат, 1948. – 276 с.
- 11.Балмасов Г. Ф. Влияние химикатов на фазовые превращения при твердении цементного камня / Г. Ф. Балмасов, П. И. Мешков // Строительные материалы. – 2007. – № 3. – С. 56-57.
- 12.Балмасов Г. Ф. Пенообразователь FoamСem для ячеистого бетона / Г. Ф. Балмасов, П. И. Мешков // Строительные материалы. – 2006. – № 6. – С. 20–21.
- 13.Баранов И. М. Прочность неавтоклавного пенобетона и возможные пути ее повышения / И. М. Баранов // Строительные материалы. – 2008. – № 1. – С. 26–30.
- 14.Баратов А. Н. Пожарная опасность строительных материалов / А. Н. Баратов, Р. А. Андрианов, А. Я. Корольченко. – М. : Стройиздат, 1988. – 380 с.
- 15.Баталин Б. С. Исследование влияния белкового пенообразователя на агрегативную устойчивость портландцемента / Б. С. Баталин, Д. Р. Газетдинов // Известия Вузов. Строительство. – 2008. – № 6. – С. 38–40.
- 16.Бузулуков В. И. Белковый пенообразователь для бетонов / В. И. Бузулуков, В. Д. Черкасов, А. И. Емельянов и др. // Известия вузов. Строительство. – 2013. – № 7. – С. 23–27.
- 17.Биохимия человека : в 2. т. / [Р. Марри, Д. Греннер, П. Мейс и др.]. – М. : Мир, 2004. – Т. 1. – 381 с.
- 18.Бобыльова О. А. Вопросы безопасности для здоровья человека товаров бытовой химии при проведении государственной санитарно-эпидемиологической экспертизы / О. А. Бобыльова, В. Г. Герасимова, С. В. Сноз // Современные проблемы токсикологии. – 2006. – № 4. – С. 38–43.
- 19.Бутельский С. И. Об опыте производства ячеистого бетона / С. И. Бутельский, И. Д. Жбадинский, Н. А. Свирипа // Строительные материалы. – 2005. – № 1. – С. 36.
- 20.Валеева Р. Т. Интенсификация производства кормовых дрожжей на основе спиртовой барды : автореф. дис. ... канд. техн. наук 03.00.23 /

- Р. Т. Валеева ; М-во образования РФ, Казанский государственный технологический университет. – Казань, 2007. – 28 с.
21. Веденов А. А. Физика растворов / А. А. Веденов. – М. : Наука, 1984. – 109 с.
 22. Величко Н. А. Химический состав плодового тела гриба *Pleurotus ostreatus* / Н. А. Величко, З. Н. Берикашвили // Вестник КрасГАУ. – 2008. – № 4 – С. 274–278.
 23. Вернигова В. Н. Химия загрязняющих веществ и экология / В. Н. Вернигова, Н. И. Макридин, Ю. А. Соколова. – М. : Изд-во «Палеотип», 2005. – 240 с.
 24. Все о пенобетоне / С. Ружинский, А. Портник, А. Савиных. – СПб. : ООО «Строй-бетон», 2006. – 630 с.
 25. Гельфанд Е. Д. Утилизация послеспиртовой барды / Е. Д. Гельфанд // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2008. – № 1. – С. 34–35.
 26. Гельфанд Е. Д. Эффективность использования послеспиртовой барды при производстве кормовых дрожжей / Е. Д. Гельфанд // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2008. – № 2. – С. 19.
 27. Гиндин М. Н. Технологическая линия по производству мелких стеновых блоков из неавтоклавного пенобетона / М. Н. Гиндин, А. С. Сорокин, Р. Е. Ковалев // Строительные материалы. – 2005. – № 12. – С. 34–35.
 28. ГОСТ Р 50595–93 Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде. – М. : Госстандарт России, 1993. – 27 с.
 29. ГОСТ 13496.4–93 Корма. Комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содержания азота и сырого протеина / Изд. официальное. – М. : Стандартинформ, 2011. – 55 с.
 30. ГОСТ 13496.2–91 Корма. Комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения сырой клетчатки / Изд. официальное. – М. : Стандартинформ, 2011. – 23 с.
 31. ГОСТ 13496.3–92 Комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения влаги / Изд. официальное. – М. : Стандартинформ, 2011. – 38 с.
 32. ГОСТ 30561–2013 Меласса свекловичная. Технические условия. / Изд. официальное. – М. : Стандартинформ, 2014. – 23 с.

- 33.ГОСТ 6948–81 Пенообразователь ПО-1. Технические условия / Госстандарт СССР. Изд. официальное. – М. : Гос. ком. СССР по стандартам, 1982. – 6 с.
- 34.ГОСТ 22567.1–77 Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности. / Госстандарт СССР. Изд. официальное. – М. : Гос. ком. СССР по стандартам, 1986. – 6 с.
- 35.ГОСТ 310.3–76 Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема / Госстандарт СССР. Изд. официальное. – М. : Гос. ком. СССР по стандартам, 1980. – 8 с.
- 36.ГОСТ 10180–90 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам / Госстандарт СССР. Изд. официальное. – М. : Гос. ком. СССР по стандартам, 1990. – 35 с.
- 37.ГОСТ 17623–87 Бетоны. Радиоизотопный метод определения средней плотности / Госстандарт СССР. Изд. официальное. – М. : Гос. ком. СССР по стандартам, 1989. – 11 с.
- 38.ГОСТ 10060.1–95 Бетоны. Базовый метод определения морозостойкости. Межгосударственный стандарт / Изд. официальное. – М. : [б. и.], 1990. – 3 с.
- 39.ГОСТ 7076–99 Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме / Межгосударственный стандарт. Изд. официальное. – М. : [б. и.], 2000. – 12 с.
- 40.ГОСТ 12730.3–78, ГОСТ 12730.4–78, ГОСТ 12730.5–84 Бетоны. Методы определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водопроницаемости / Госстандарт СССР. Изд. официальное. – М. : Гос. ком. СССР по стандартам, 1985. – 32 с.
- 41.ГОСТ 25485–89 Бетоны ячеистые. Технические условия / Госстандарт СССР. Изд. официальное. – М. : Гос. ком. СССР по стандартам, 1990. – 19 с.
- 42.ГОСТ 22685–89 Формы для изготовления контрольных образцов бетона. Технические условия / Госстандарт СССР. Изд. официальное. – М. : Гос. ком. СССР по стандартам, 1990. – 10 с.

43. ГОСТ 31359–2007 Бетоны ячеистые автоклавного твердения. Технические условия / Межгосударственный стандарт. Изд. официальное. – М. : [б. и.], 2008. – 11с.
44. Дашицыренов Д. Д. Эффективный пенобетон на основе эффузивных пород / Д. Д. Дашицыренов, М. Е. Заяханов, Л. А. Урханова // Строительные материалы. – 2007. – № 4. – С. 50–51.
45. Дудынов С. В. Строительные материалы с добавками природных модификаторов / С. В. Дудынов // Строительные материалы. – 2002. – № 10. – С. 18–19.
46. Дудынов С. В. Композиционные материалы с экологически чистыми добавками / С. В. Дудынов. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2003. – 136 с.
47. Емельянов А. И. Разработка составов сухих смесей и технологии получения на их основе неавтоклавных пенобетонов : диссертация ... канд. техн. наук / А. И. Емельянов. – Пенза, 2005. – 180 с.
48. Елисеев С. А. Поверхностно-активные вещества и биотехнология / С. А. Елисеев, Р. В. Кучер. – Киев : Наук. думка, 1991. – 116 с.
49. Золотарева Н. Л. Устойчивость газовой фазы и структура поризованного бетона / Н. Л. Золотарева, Е. И. Шмитько, Т. Н. Пояркова // Строительные материалы. – 2007. – № 4. – С. 20–21.
50. Измалкова Е. В. Структурообразование и свойства мелопенобетона с одностадийной поризацией смеси в турбулентных смесителях : диссертация. ... канд. техн. наук 05.23.05 / Е. В. Измалкова. – Ростов-на-Дону, 2000. – 186 с.
51. Исидоров В. А. Экологическая химия / В. А. Исидоров. – СПб. : Химиздат, 2001. – 304 с.
52. Кайшев А. Ш. Экологические аспекты переработки послеспиртовой зерновой барды / А. Ш. Кайшев, Н. Ш. Кайшева, В. А. Челомбитко // Экология и промышленность России. – 2012. – № 1. – С. 23–25.
53. Кайшев А. Ш. Изучение биологически активных веществ, содержащихся в отходах спиртового производства / А. Ш. Кайшев, А. Ю. Айрапетова, Л. С. Ушакова // Фармацев. – 2011. – № 7. – С. 7-10.

- 54.Касторных Л. И. Добавки в бетоны и строительные растворы : учебно-справочное пособие / Л. И. Касторных. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2005. – 221 с.
- 55.Киселев Д. А. Автоматизированное производство изделий из неавтоклавного пенобетона с резательным комплексом / Д. А. Киселев // Строительные материалы. – 2007. – № 10. – С. 2–3.
- 56.Киселев Е. В. Разработка пенобетонов низкой плотности на белковом пенообразователе : диссертация ... канд. техн. наук / Е. В. Киселев. – Пенза, 2000. – 185 с.
57. Кобидзе Т. Е. Взаимосвязь структуры пены, технологии и свойств получаемого пенобетона / Т. Е. Кобидзе, А. Ю. Киселев, С. В. Листов // Строительные материалы. – 2005. – № 1. – С. 26–29.
- 58.Кругляков П. М. Пены и пенные пленки / П. М. Кругляков, Д. Р. Ексерова. – М. : Химия, 1990. – 432 с.
- 59.Лавров И. С. Практикум по коллоидной химии : учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / И. С. Лавров. – М. : Высш. шк., 1983. – 216 с.
- 60.Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества : синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге. – СПб. : Профессия, 2007. – 240 с.
- 61.Лесовик В. С. Актуальные вопросы развития производства пенобетона в России / В. С. Лесовик, А. С. Коломацкий // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2005. – № 4. – С. 60–62.
- 62.Макушин Б. И. Разработка ресурсосберегающей технологии получения белково-витаминного кормопродукта на основе обогащенной послеспиртовой барды : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Б. И. Макушин ; М-во образования РФ, Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии Российской академии сельскохозяйственных наук. – М., 2006. – 26 с.
- 63.Мандреа А. Г. Спиртовая барда. Технология утилизации / А. Г. Мандреа // Пищевая промышленность. – 2004. – № 3. – С. 54–55.

64. Мартынов В. И. Анализ структурообразования и свойств неавтоклавно пенобетона / В. И. Мартынов, В. Н. Выровой, Д. А. Орлов // Строительные материалы. – 2005. – № 1. – С. 48–49.
65. Моргун Л. В. Влияние дисперсного армирования на агрегативную устойчивость пенобетонных смесей / Л. В. Моргун, В. Н. Моргун // Строительные материалы. – 2003. – № 1. – С. 33–35.
66. Моргун В. Н. Влияние формы композитов на интенсивность межчастичных взаимодействий в бетонных смесях / В. Н. Моргун // Строительные материалы. – 2007. – № 4. – С. 29–31.
67. Моргун В. Н. Особенности эволюции ПАВ в пенобетонных смесях / В. Н. Моргун // Строительные материалы. – 2007. – № 9. – С. 20–21.
68. Мордвинова Е. М. Биоконверсия послеспиртовой барды в белковый кормовой продукт : диссертация ... канд. биол. наук / Е. М. Мордвинова. – М., 2009. – 146 с.
69. Неволин Ф. В. Химия и технология синтетических моющих средств / Ф. В. Неволин. – М. : Пищевая промышленность, 1971 – 423 с.
70. Нельсон Д. Основы биохимии Ленинджера : в 3 т. / Д. Нельсон, М. Кокс. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2012 – Т. 1. – 694 с.
71. Новиков В. Б. Барда в законе / В. Б. Новиков, С. В. Зверев // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2007. – № 2. – С. 20–23.
72. Официальный сайт ОАО «Мордовцемент» [Электронный ресурс]. – Саранск, [199–]. – Режим доступа: <http://www.mordovcement.ru/assets/images/price/3.jpg>. – Загл. с экрана.
73. Паспорт штамма *Geotrichum candidum* : тип F, номер 220, имя 3С-106 [Электронный ресурс] : Всесоюзная коллекция промышленных организмов, ФГУП «Гос. НИИ генетика» 2009–2015. – М., [199–]. – Режим доступа: <http://www.genetika.ru>. – Загл. с экрана.
74. Паспорт штамма *Pleurotus ostreatus* 813 : тип F, номер 813, имя 135 [Электронный ресурс] : Всесоюзная коллекция промышленных организмов,

- ФГУП «Гос. НИИ генетика» 2009–2015. – М., [199–]. – Режим доступа: <http://www.genetika.ru>. – Загл. с экрана.
75. Пенообразователь «Laston» [Электронный ресурс] : Строй-Бетон – М., [199–]. – Режим доступа: <http://www.ibeton.ru/category/stati/foam>. – Загл. с экрана.
76. Пенообразователь «Биопор». Технические условия. ТУ 2482-001-49136478-2002.
77. Пат. 2127237 Российская Федерация, С1, МПК⁶, С04В38/10. Способ получения пенобетона с использованием белкового пенообразователя / А. Ю. Винаров, Д. П. Соколов, Е. А. Соколова и др. ; заявитель и патентообладатель А. Ю. Винаров. – № 98109910/03 ; заявл. 29.05.1984 ; опубл. 07.03.1986.
78. Пат. 2495003 Российская Федерация, С1, МПК, С04В38/10, С04В24/14. Способ приготовления белкового пенообразователя / В. Д. Черкасов, В. И. Бузулуков, А. И. Емельянов и др. ; заявитель и патентообладатель Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева. – № 2012112459/03; заявл. 30.03.2012; опубл. 10.10.2013.
79. Пат. 2141930 Российская Федерация, С1, МПК⁶, С04В38/10, С04В24/14. Способ приготовления белкового пенообразователя / В. И. Соломатов, В. Д. Черкасов, В. И. Бузулуков и др. ; заявитель и патентообладатель Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева. – № 98107689/03 ; заявл. 21.04.1998 ; опубл. 27.11.1999.
80. Пат. 2041945 Российская Федерация, С1, МПК⁶, С12Н1/16, А23К1/06. Способ производства кормовых дрожжей из спиртовой барды / В. Д. Калугин, В. Н. Зотов, С. С. Верхотуров, Н. А. Порохова ; заявитель и патентообладатель Мариинский спиртовой комбинат. – № 93041110/13 ; заявл. 18.08.1993; опубл. 20.08.1995.
81. Пат. 2093042 Российская Федерация, С1, МПК⁶, А23К1/00, С12Р21/00, С12Н1/14. Способ получения кормовой добавки / С. М. Репях, Н. А. Величко ; заявитель и патентообладатель Красноярская государственная технологическая академия. – № 5046212/13 ; заявл. 05.06.1992 ; опубл. 20.10.1997.

82. Пат. 2212390 Российская Федерация, С1, МПК⁷, С04В38/10. Способ получения пенообразователя и пенообразователь, полученный данным способом / С. В. Лупандин, А. А. Ким, И. В. Жуков ; заявитель и патентообладатель ООО «Анкор-Челябинск». – № 2002115226/13 ; заявл. 06.06.2002 ; опубл. 20.09.2003.
83. Пат. 2180689 Российская Федерация, С2, МПК⁷, С12Р21/00, С12N1/20, С12N1/16, С12Р21/00 С12R1:01, С12R1:645. Консорциум штаммов бактерий *Rhodococcus erythropolis* дрожжей *Saccharomyces fibuligera* – продуцент белка на питательной среде, содержащей спиртовую барду и зерносырье / А. Ю. Винаров, Т. Е. Сидоренко, В. Н. Смирнов ; заявитель и патентообладатель А. Ю. Винаров. – № 2000112824/13 ; заявл. 24.05.2000 ; опубл. 20.03.2002.
84. Пат. 2205162 Российская Федерация, С2, МПК⁷, С04В38/10. Способ получения пенобетона с использованием белкового пенообразователя / А. Ю. Винаров, Д. П. Соколов, Е. С. Шитиков, Б. В. Бурмистров ; заявитель и патентообладатель А. Ю. Винаров. – № 2001131576/13 ; заявл. 23.11.2001 ; опубл. 27.05.2003.
85. Пат. 2206543 Российская Федерация, С2, МПК⁷, С04В38/10. Пенообразователь / В. В. Ушаков, В. А. Попов, Е. В. Гурова, Н. Н. Данилевская ; заявитель и патентообладатель Сибирская государственная автомобильно-дорожная академия. – № 2001113216/03 ; заявл. 14.05.2001 ; опубл. 20.06.2003.
86. Пат. 2243950 Российская Федерация, С1, МПК⁷, С04В28/00, С04В28/00 С04В24:18, С04В103:30. Способ приготовления пластификаторов к бетонам из спиртовой барды / Е. С. Шитиков, А. Ю. Винаров, Н. Ф. Бирагова и др. ; заявители и патентообладатели Е. С. Шитиков, А. Ю. Винаров. – № 2003135504/03 ; заявл. 09.12.2003 ; опубл. 10.01.2005.
87. Пат. 2244001 Российская Федерация, С1, МПК⁷, С12N1/20, С12Р21/00, С12N1/20 С12R1:25. Штамм *Lactobacillus plantarum* – продуцент кормового белка / Г. В. Галкина, В. И. Илларионова, Е. В. Куксова, и др. ; заявитель и патентообладатель ООО «Биотех-Инжиниринг». – № 2003115716/13 ; заявл. 28.05.2003 ; опубл. 10.01.2005.

88. Пат. 2250265 Российская Федерация, С2, МПК⁷, С12Р7/06, С12R1:225. Способ производства кормопродукта / Г. В. Галкина, В. И. Илларионова, Е. В. Куксова и др. ; заявитель и патентообладатель ООО «Биотех-Инжиниринг». – № 2003118985/13 ; заявл. 27.06.2003 ; опубл. 27.12.2004.
89. Пат. 2284308 Российская Федерация, МПК, С04В28/10, С04В24/14, С04В103/42, С04В103/48. Способ получения пенообразователя и пенообразователь, полученный данным способом / Б. С. Баталин, И. П. Пряхин, И. А. Козлов ; заявитель и патентообладатель ООО «БаЕр» – № 2005104378/03 ; заявл. 17.02.2005 ; опубл. 27.09.2006.
90. Пат. 2288203 Российская Федерация, С1, МПК, С04В38/10, С04В24/14, С04В103/42. Пенообразователь для теплоизоляционного бетона БГ-20 / П. Г. Кудрявцев, Б. С. Баталин, В. В. Тетенов и др. ; заявитель и патентообладатель ООО «Химтехпром». – № 2005112094/03 ; заявл. 25.04.2005 ; опубл. 27.11.2006.
91. Пат. 2354620 Российская Федерация, С2, МПК, С04В24/14, С04В38/10, С04В103/42. Способ получения белкового пенообразователя и пенообразователь, полученный данным способом / И. А. Иванов, В. М. Жмыхов ; заявитель и патентообладатель И. А. Иванов. – № 2007122041/03 ; заявл. 13.06.2007 ; опубл. 20.12.2008.
92. Пат. 2368582 Российская Федерация, С2, МПК, С04В24/14, С04В103/42. Способ получения пенообразователя и пенообразователь, полученный данным способом / Н. Ф. Доровских, В. В. Ушаков, Т. В. Кравченко ; заявитель и патентообладатель ООО «Завод стройконструкций». – № 2007149054/03 ; заявл. 28.12.2007 ; опубл. 27.09.2009.
93. Пат. 2384203 Российская Федерация, С2, МПК, А23К1/06, С12N1/20. Способ переработки барды в кормопродукт / Т. В. Тулякова, А. В. Сергеева, А. В. Пасхин и др. ; заявитель и патентообладатель Т. В. Тулякова – № 2008110796/13 ; заявл. 24.03.2008 ; опубл. 20.03.2010.

94. Пылаев А. Я. Технологии непрерывного приготовления и транспортирования пенобетонной смеси / А. Я. Пылаев // Строительные материалы. – 2005. – № 12. – С. 28-30.
95. Рамачандран В. С. Добавки в бетон / В. С. Рамачандран, Р. Ф. Фельдман, В. М. Мальхотра и др. – М. : Стройиздат, 1988. – 575 с.
96. Рахимбаев Ш. М. Теоретические аспекты улучшения теплотехнических характеристик пористых систем / Ш. М. Рахимбаев, Т. В. Аникова // Строительные материалы. – 2007. – № 4. – С. 26–28.
97. Рахимбаев Ш. М. Закономерности влияния твердой фазы на свойства пенобетонов / Ш. М. Рахимбаев, В. Н. Тарасенко, Т. В. Аниканова // Известия Вузов. Строительство. – 2004. – № 8. – С. 53–57.
98. Римарева Л. В. Микробная конверсия растительного сырья и вторичных сырьевых ресурсов АПК в высокоэффективный лизино-белковый препарат / Л. В. Римарева, М. Б. Оверченко, Н. И. Игнетова // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2008. – № 12. – С. 48–51.
99. Сахаров Г. П. Потенциальные возможности неавтоклавных поробетонов в повышении эффективности энергосберегающих конструкций / Г. П. Сахаров, Р. А. Курнышев // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2005. – № 4. – С. 22–24.
100. Сахаров Г. П. Поробетону – современное производство и широкое применение в строительстве / Г. П. Сахаров // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2005. – № 7. – С. 26–27.
101. Семенов С. М. Лабораторные среды для актиномицетов и грибов : справочник / С. М. Семенов. – М. : Агропромиздат, 1990. – 239 с.
102. Сумм Б. Д. Основы коллоидной химии / Б. Д. Сумм. – М. : Академия, 2007 – 239 с.
103. Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений : справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. – М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2012. – 54 с.

104. Тарасов А. С. Гидратация клинкерных минералов и цемента с добавками пенообразователей / А. С. Тарасов, В. С. Лесовик, А. С. Коломацкий // Строительные материалы. – 2007. – № 4. – С. 22–23.
105. Тихомиров В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения / В. К. Тихомиров. – М. : Химия, 1983. – 265 с.
106. Урханова Л. А. Использование вторичного сырья для производства пенобетона / Л. А. Урханова, С. А. Щербин, А. И. Савенков, П. С. Горбач // Строительные материалы. – 2008. – № 1. – С. 34–35.
107. Ухова Т. А. Перспективы развития производства и применения ячеистых бетонов / Т. А. Ухова // Строительные материалы – 2005. – № 1. – С. 18–20.
108. Федякова В. А. Разработка кормопродукта повышенной усвояемости из послеспиртовой барды : автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. А. Федякова ; М-во образования РФ, Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет пищевых производств». – М., 2007. – 24 с.
109. Черкасов В. Д. Пенобетоны на основе пенообразователя из белков микробного синтеза. Получение и применение в строительстве / В. Д. Черкасов, В. И. Бузулуков, А. И. Емельянов. – Саранск. : Изд-во Мордов. ун-та, 2011. – 100 с.
110. Черкасов В. Д. Свойства пенобетонов на основе сухих смесей / В. Д. Черкасов, В. И. Бузулуков, Е. В. Киселев, А. И. Емельянов // Известия вузов. Поволжский регион. Естественные науки. – 2006. – № 5. – С. 249–252.
111. Черкасов В. Д. Ячеистые бетоны на основе пенообразователя из белков микробного синтеза [Электронный ресурс] : научно-образовательный курс / В. Д. Черкасов, Е. В. Киселев. – Электрон. дан. – Саранск : Изд-во Мордов. Ун-та, 2012. – 1 Электрон. опт. диск (CD-R).
112. Шахова Л. Д. Модели образования пеноцементоминеральных систем / Л. Д. Шахова, В. С. Лесовик // Строительные материалы. – 2008. – № 1. – С. 31–33.
113. Шахова Л. Д. Роль пенообразователей в технологии пенобетонов / Л. Д. Шахова // Строительные материалы. – 2007. – № 4. – С. 16–19.

114. Шахова Л. Д. Особенности получения теплоизоляционного пенобетона на синтетических пенообразователях / Л. Д. Шахова, В. С. Лесовик. // Известия Вузов. Строительство. – 2008. – № 3. – С. 51–56.
115. Шахова Л. Д. Сопоставление расчетных экспериментальных значений теплопроводности пенобетонов / Л. Д. Шахова, Е. С. Чернослитова, В. Д. Гончаров // Строительные материалы. – 2007. – № 8. – С. 36–37.
116. Шейкин А. Е. Строительные материалы / А. Е. Шейкин. – М. : Стройиздат, 1978. – 432 с.
117. Шлегель И. Ф. Повышение эффективности производства пенобетонов неавтоклавного твердения / И. Ф. Шлегель, Г. Я. Шаевич, Л. А. Карабут, В. М. Бескоровайный // Строительные материалы. – 2008. – № 1. – С. 24–25.
118. Шлегель И. Ф. К вопросу оценки качества ячеистых бетонов / И. Ф. Шлегель, А. Н. Булгаков, Ю. Г. Афанасьев // Строительные материалы. – 2003. – № 6. – С. 13–15.
119. Щепелева О. В. Пенообразователь ПБ-Люкс – гарантия успеха вашего бизнеса / О. В. Щепелева // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2006. – № 7. – С. 45.
120. Щербина Н. А. Исследование свойств пенообразователей физико-химическими методами / Н. А. Щербина, П. С. Горбач // Современные технологии и научно-технический прогресс. – 2013. – № 1. – С. 51.
121. Юмашева Е. И. Как выбрать технологию для производства пенобетона и повысить его качество / Е. И. Юмашева // Строительные материалы. – 2007. – № 8. – С. 38–39.
122. A Review on Biosurfactants : Fermentation, Current Developments and Perspectives / B. S. Saharan, R. K. Sahu, D. Sharma // Genetic Engineering and Biotechnology Journal. – 2011. – Vol. 7. – P. 1–14.
123. Al-Araji L. Minireview Microbial Surfactant / L. Al-Araji, R. N. Z. R. A. Rahman, M. Basri, A. B. Sallen // Asia Pacific Journal of Molecular Biology and Biotechnology. – 2007. – № 15. – P. 99–105.

124. Friedrich J. Bioconversion of Distillery Waste / J. Friedrich // Fungal Biotechnology in Agricultural, Food, and Environmental Applications / Ed. by D. K. Arora. – NY., Basel : Marcel Dekker, Inc. – 2003. – P. 430–442.
125. Guerra-Santos L. H. Dependence of Pseudomonas Aeruginosa Continuous Culture Biosurfactant Production on Nutritional and Environmental Factors / L. H. Guerra-Santos, O. Kappeli, A. Flechter // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 1986. – Vol. 24. P. 443–448.
126. Middendorf B. Nanoscience and Nanotechnology in Cementitious Materials / B. Middendorf, N. B. Singh // Cement International. – 2006. – № 4. – P. 80–86.
127. Okoliegbe I. N. Application of Microbial Surfactant (a Review) / I. N. Okoliegbe, O. O. Agarry // Scholarly Journals of Biotechnology. – 2012. – № 1. – P. 15–23.
128. Patent GB 2251857 INT CL5, C08L89/00, C07K3/10 // C 04 B 24/14 38/10. Stabilised Foamable Protein Hydrolysate / W. T. Williams ; заявитель и патентообладатель Brandcaster Limited. – № 9100921.7 ; заявл. 16.01.1991 ; опубл. 22.07.1992.
129. Patent US 3966554. Process for the Production of a Protein-Vitamin Concentrate by Using Yeasts from Animal or Vegetable Fats and for Transformation into a Product / K. Vass, G. Karpati, E. Srechenyi-Marton, F. Simek ; заявитель и патентообладатель Novex RT. – US № 05/371, 706 ; заявл. 20.06.1972 ; опубл. 29.06.1976.
130. Sineriz F. Production of Biosurfactants / F. Sineriz, R. K. Hommel, H. P. Kleber // Biotechnology. – 2001. – № 5.
131. Tomczak-Wandzel R. Anaerobic Treatment of Distillery Wastewater [Электронный ресурс] / R. Tomczak-Wandzel, J. Gorniaczyk, K. Medrzycka. – Режим доступа: <http://www2.lwr.kth.se/forskningsprojekt/Polishproject/rep17/Wandzel.pdf> p 11-20. – Загл. с экрана.

ОКП 248000

Приложение А Утверждаю

Декан

Архитектурно-строительного

факультета ФГБОУ ВПО

«МГУ им. Н. П. Огарева»

В. Т. Ерофеев

«21» декабря 2015 г.

**ИНСТРУКЦИЯ**

по введению технологического
процесса приготовления
пенообразователя из послеспиртовой барды

2480-003-02069964-2015

Согласовано:

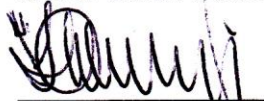
Разработано:

Директор

ФГБОУ ВПО

ООО «ЭМ-Биотех»

«МГУ им. Н. П. Огарева»

 М. С. Нерсисян В. Д. Черкасов

«21» декабря 2015 г.

«23» ноября 2015 г.

САРАНСК, 2015 г.

1. Применяемые материалы

- послеспиртовая барда ;
- нитрат натрия ;
- щелочь NaOH ;
- серная кислота ;
- штамм G. candidum 3C – 106.

2. Технологический процесс приготовления пенообразователя.

Процесс приготовления пенообразователя производится в две стадии. На первой стадии производится приготовление культуральной жидкости, а на второй стадии производят гидролиз культуральной жидкости.

Для приготовления культуральной жидкости используют мицелий гриба G. candidum 3C – 106. Выращивание мицелия производится на среде содержащей 6% послеспиртовой барды в пересчете на сухое вещество и 0,4 % нитрата натрия при температуре 26-28 °С, интенсивности перемешивания 150 оборотов в минуту при pH 4,5 – 7 в течение 5 – 6 суток. Наиболее предпочтительным является pH среды равный 4,5. После этого полученную жидкость подвергают гидролизу при температуре 93 °С в течении 2 часов при периодическом перемешивании. В качестве гидролизующего агента используют щелочь NaOH. Щелочь вносится в концентрации 1 моль/л.

По завершению гидролиза гидролизат охлаждают до температуры 35 °С и фильтруют.

В отфильтрованный гидролизат добавляют серную кислоту в количестве необходимом для доведения pH среды 7,5 – 8,5. Хранить пенообразователь необходимо при температуре 9 °С в течении 6 месяцев. При более высоких температурах хранения в пеноконцентрат необходимо добавлять сульфат меди в количестве 0,5 %.

Инв. № подл.	Подп. и дата	Взаим. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата	2480-003-02069964-2015											
Инв. № подл.	Подп. и дата	Взаим. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата	Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Инструкция	Лит	Лист	Листов			
					Разраб.	Ушкина В.В.										
					Пров.	Бузулуков В.И.										
					Н.контр.	Черкасов В.Д.										
					Утв.	Черкасов В.Д.										
											ФГБОУ ВПО «МГУ им. Н. П. Огарёва»					

При использовании пеноконцентрата для приготовления пены его необходимо разбавить водой до концентрации сухих веществ 2% и выдерживать раствор в течении 30 минут. После этого производить приготовление пены. Оптимальная температура воды для разбавления пеноконцентрата 40-60 °С. Допускается применение воды разбавления с температурой 20°С. Приготовление пены производится со стабилизатором. В качестве стабилизатора используют сульфат железа (III). Количество сульфата железа в растворе должно быть 0,3%. Пена готовится в пеногенераторах. Готовую пену затем добавляют в раствор.

3. Приготовление пенобетона.

Пенобетон готовится в следующей последовательности. Первоначально готовится цементный раствор согласно рецептуре. Затем в готовый раствор добавляется готовая пена и производится перемешивание пены с раствором в течении 3 – 4,5 мин. Готовую пеномассу разливают в герметичные формы. Твердение изделий производится в естественных условиях в течении 28 суток или в сухих пропарочных камерах при температуре 50 °С в течении 8 часов. Для приготовления пенобетона используют бездобавочный портландцемент марки 400 и 500.

Составы пенобетона приведены в таблице .

Таблица – Состав приготовления 1 м³ пенобетона

Материалы	Плотность пенобетона, кг/м ³		
	300	500	700
Цемент, кг	209	348	487
Известковая 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

Инд. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инд. № дубл.	Подп. и дата

Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	2480-003-02069964-2015	Лист
						3

Приложение Б



УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «ЭМ – Биотех»

М.С. Нерсисян

21.01.2016

АКТ

Настоящим актом подтверждается то, что по разработанным аспирантом кафедры прикладной механики Мордовского государственного университета им. Н.П.Огарева Ушкиной В.В. технологическим режимам приготовления пенообразователя из послеспиртовой барды выпущена опытная партия пенообразователя в ООО «ЭМ – Биотех» в объеме 5 м³ (пять кубических метров). Пенообразователь имел следующие свойства:

Внешний вид – жидкость коричневого цвета

Содержание сухих

веществ, % – 9,5

Плотность, г/см³ – 1,062

Водородный показатель (pH)

пеноконцентрата – 7,8

Кратность пены

водного раствора – 17,5

Водоотделение

за 1 час, % – 0

Главный инженер ООО «ЭМ-Биотех»

М.М. Папаян

Зав. лабораториями кафедры прикладной механики Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева

С.А. Еремеев

Аспирант кафедры прикладной механики Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева

В.В. Ушкина

Утверждаю

Ректор ФГБОУ ВПО

«МГУ им. Н. П. Огарева»

С. М. Вдовин

«24» декабря 2015 г.

ПЕНОКОНЦЕНТРАТ «БИОПОР»

Технические условия

ТУ 2480-002-02069964-2015

Согласовано:

Разработано:

Директор

ФГБОУ ВПО

ООО «ЭМ-Биотех»

«МГУ им. Н. П. Огарева»

 М. С. Нерсисян В. Д. Черкасов

«21» декабря 2015 г.

«23» декабря 2015 г.

Саранск, 2015 г.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие технические условия распространяются на белковый пенообразователь «БИОПОР», предназначенный для производства ячеистых бетонов.

1. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1 Белковый пенообразователь «БИОПОР» должен соответствовать требованиям настоящих технических условий.

1.2 Пенообразователь «БИОПОР» должен обладать следующими техническими свойствами (табл. 1).

Таблица 1

№ п.п.	Наименование показателя	Норма
1.	Внешний вид	Жидкость коричневого цвета, без посторонних включений
2.	Наличие осадка, %, не более	5
3.	Содержание сухих веществ, %, не менее	8
4.	Плотность при 20°C, г/см ³ , не менее	1,061
5.	Водородный показатель (рН) концентрата	7-8
6.	Кратность пены водного раствора, не менее	10
7.	Водоотделение за 1 час, %	0

ТУ 2480-002-02069964-2015

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
Разраб.		Ушкина В.В.		
Пров.		Бузулуков В.И.		
Н.контр.		Черкасов В.Д.		
Утв.		Черкасов В.Д.		

БИОПОР

Лит	Лист	Листов
	2	7
ФГБОУ ВПО «МГУ им. Н. П. Огарёва»		

Инв. № подл.	Подп. и дата	Взаим. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата

№ п.п.	Наименование показателя	Норма
8.	Температура застывания, °С, не выше	-8
9.	Минимальная температура пенообразователя при применении, °С, не выше	-2

1.3. Для приготовления пеноконцентрата «БИОПОР» должны использоваться послеспиртовая барда, щелочь NaOH, водопроводная вода, штамм гриба G. Candidum 3C-100, серная кислота.

1.4. Материалы для приготовления пеноконцентрата должны удовлетворять требованиям: щелочь NaOH – ГОСТ 4328-77, серная кислота – ГОСТ 4204-77.

2. ПРАВИЛА ПРИЕМКИ

2.1. Пенообразователь «БИОПОР» принимают партиями. Партией считается любое количество пенообразователя единовременного изготовления, однородное по своим показателям качества, сопровождаемое одним документом о качестве.

2.2. Объем выборки – по ГОСТ 2517-98.

При получении неудовлетворительных результатов испытаний хотя бы по одному из показателей по нему проводят повторные испытания пенообразователя на удвоенной выборке. Результаты повторных испытаний распространяются на всю партию.

Инв. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ТУ 2480-002-02069964-2015	Лист
						3

3. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

3.1. Отбор проб

Пробы пенообразователя «БИОПОР» отбирают по ГОСТ 2517-98. Для объединенной пробы отбирают 0,5 дм³ пенообразователя.

3.2. Определение внешнего вида

Внешний вид пенообразователя определяют визуально в стеклянной пробирке, типа П-1-30-250ХС по ГОСТ 25336-90.

3.3. Определение количества осадка

Предварительно отфильтрованный под вакуумом через стеклоткань при 20-40°C пенообразователь заливают в цилиндр вместимостью 250-500 см³ (ГОСТ 1770-74) и выдерживают при (3±2)°C в течение 24 часов.

3.4. Определение кратности и устойчивости пены

3.4.1. Аппаратура, реактивы

Прибор «Размельчитель тканей» (РТ-1). На стакан прибора должна быть нанесена градуировка с ценой деления 50 см³.

Цилиндр измерительный по ГОСТ 1770-74.

Часы.

Вода дисциплированная по ГОСТ 6709-72.

Проведение испытания.

Инв. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

ТУ 2480-002-02069964-2015

Лист
4

Раствор пенообразователя с содержанием сухих веществ 2,0 % объемом 100 см³ при температуре (20°C±2) помещают в стакан прибора, устанавливают переключатель оборотов в положение 1500 мин-1, затем одновременно включают электродвигатель и часы. Раствор перемешивают в течение 2 минут, выключают электродвигатель и фиксируют объем полученной пены в стакане.

Кратность пены вычислять пены вычисляют, как отношение полученного объема пены к 100 см³ раствора пенообразователя, взятого для испытания.

Устойчивость пены определяется временем выделения из полученной пены 50% (50 см³) раствора пенообразователя или осадкой столба пены на 10 мм.

За результат испытания принимают среднее арифметическое трех определений кратности и устойчивости пены.

3.5. Определение водородного показателя (рН) концентрата.

рН концентрата определяют рН-метром любого типа.

3.6. Определение температуры застывания

3.6.1. Аппаратура.

Пробирка внутренним диаметром (15±1) мм, высотой (160±10) мм.

Пробирка внутренним диаметром (40±2) мм, высотой (130±10) мм.

Термометр ртутный, типа ТН-6 по ГОСТ 400-80.

Сосуд с охлажденной смесью.

Инов. № подл.	Подп. и дата	Взаим. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

3.6.2. Проведение испытания.

Чистую сухую стеклянную пробирку диаметром (15 ± 1) мм наполняют пенообразователем до высоты 30 мм. Пробирку закрывают пробкой со вставленным в нее ртутным термометром и помещают в муфту-пробирку диаметром $(40-2)$ мм так, чтобы стенки пробирки находились на одинаковом расстоянии от стенок муфты. Собранный прибор помещают в сосуд с охлаждающей смесью, температура которой должна быть на 5° ниже предполагаемой температуры застывания.

За температуру застывания продукта принимают температуру, при которой ртуть термометра, погруженного в пенообразователь, начинает подниматься.

3.7. Определение минимальной температуры пенообразователя при применении.

За минимальную температуру пенообразователя при применении принимают температуру, при которой вязкость достигает $200 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

Вязкость определяют по ГОСТ 33-94.

4. ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

4.1. Транспортирование пенообразователя осуществляется любым видом транспорта в закрытых емкостях.

4.2. Пенообразователь должен храниться в закрытых емкостях при температуре не выше 9°C и не ниже -10°C .

4.3. При длительном хранении в пенообразователь необходимо добавить

Инд. № подл.	Подп. и дата	Инв. № дубл.	Взам. инв. №	Подп. и дата	Инв. № подл.

Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ТУ 2480-002-02069964-2015	Лист
						6

биоцидную добавку: сульфат меди в количестве 0,5 %.

4.4 Пенообразователь должен храниться не более шести месяцев.

5. УКАЗАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ

5.1 Перед употреблением пеноконцентрат «БИОПОР» надо разбавлять водой до содержания сухих веществ 1,5 %.

5.2 Применять раствор пенообразователя только со стабилизатором.

6. ГАРАНТИИ ПОСТАВЩИКА

6.1 Поставщик гарантирует соответствие пеноконцентрата «БИОПОР» требованиям настоящих технических условий при соблюдении потребителем условий применения, транспортирования и хранения, установленных техническими условиями.

6.2 Срок гарантии устанавливается 6 месяцев со дня выпуска партии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ НОРМАТИВОВ

1. ГОСТ 2517-98 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб.
2. ГОСТ 6948-87 Пенообразователь ПО-1. Технические условия.

Инв. № подл.	Подп. и дата	Взаим. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата
Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
ТУ 2480-002-02069964-2015				Лист
				7

Приложение Г



Комиссия в составе: аспирант кафедры прикладной механики Ушкина В.В., зав. лабораториями кафедры прикладной механики Еремеев С.А., доцент кафедры прикладной механики Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева Емельянов А.И., гл. инженер ООО «Промстрой» Солодовников В.Г. составили настоящий акт о том, что 23 сентября 2015 года в цехе ячеистых бетонов выпущена опытная партия блоков из ячеистого бетона на основе пенообразователя из послеспиртовой барды плотностью 700 кг/м^3 в объеме 3 (трех) кубических метров.

Состав ячеистого бетона приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав ячеистого бетона

N п/п	Наименование материала	Количество
1	Цемент, кг	487
2	Известковая мука, кг	122
3	Вода, л	304
4	Гидролизат, л	8,3
5	Стабилизатор (раствор сульфата железа III 20%), л	0,6
6	Вода для приготовления пенообразователя, л	32,5

Твердение блоков происходило в естественных условиях в течение 28 суток. После твердения блоки подвергали испытанию. Результаты испытания приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты испытания блоков

N п/п	Наименование	Показатель
1	Плотность кг/м^3	710
2	Прочность при изгибе, МПа	0,26
3	Прочность на сжатие, МПа	2,75

Члены комиссии

В.В. Ушкина
С.А. Еремеев
А.И. Емельянов
В.Г. Солодовников