

УДК 666.9.035+579.222.2

ВЛИЯНИЕ БЕЛКОВОГО ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОТХОДОВ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА, НА ПРОЦЕСС ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

Старостина И.В.¹, Кузина Е.М.¹, Овчарова И.В.¹, Дауд Р.¹

¹ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Белгород, Россия (308012, Белгород, ул. Костюкова, 46), e-mail: starostinairinav@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования влияния белковых пенообразователей различного состава, полученных в результате щелочного гидролиза отработанной биомассы гриба *Aspergillus niger* с использованием цементной пыли, на сроки схватывания цементного теста и кинетику набора прочности цементных растворов в нормальных условиях. Щелочной гидролиз осуществляли в условиях СВЧ-поля. Показано, что увеличение содержания цементной пыли способствует повышению концентрации растворимых солей в составе белкового пенообразователя, проявляющих роль добавок-ускорителей первого и второго класса, что отражается на сокращении начала и продолжительности схватывания цементных растворов и является предпосылкой получения устойчивой пенно-цементной массы при изготовлении поризованных бетонов. Использование раствора сульфата меди в качестве стабилизатора технической пены увеличивает концентрацию электролитов-ускорителей, что способствует ускорению схватывания и некоторому повышению прочности материала. Определено оптимальное количество цементной пыли в сырьевой шихте пенообразователя.

Ключевые слова: белковый пенообразователь, сроки схватывания, гидратация, цемент, раствор, прочность.

THE INFLUENCE OF PROTEIN FOAMING AGENT DERIVED FROM MICROBIOLOGICAL WASTE PRODUCTION, THE PROCESS OF HARDENING OF CEMENT SYSTEMS

Starostina I.V.¹, Kuzina E.M.¹, Ovcharova I.V.¹, Daud R.¹

¹Belgorod Shukhov State Technological University, Belgorod, Russia (308012, Belgorod, street Kostjukova, 46), e-mail: starostinairinav@yandex.ru

In work results of research of influence of protein foam concentrates of different composition obtained by alkaline gyrolite waste biomass of *Aspergillus niger* using cement dust, on the setting time of the cement paste and the kinetics of strength development of cement mortars under normal conditions. Alkaline hydrolysis was carried out in the conditions of the microwave field. It is shown that the increase in the content of cement dust enhances the concentration of soluble salts in the protein composition of the foaming agent, showing the role of additives accelerators first and second class, which is reflected in the reduction of the beginning and duration of the curing cement and is a prerequisite for sustainable weight foam cement in the manufacture of porous concrete. The use of copper sulfate solution as a stabilizer technical foam increases the concentration of electrolytes accelerator to accelerate hardening and a slight increase in strength of the material. The optimum amount of cement dust in the commodity charge of the foaming agent.

Keywords: proteinaceous foaming agent, setting time, hydration, cement, mortar, strength properties.

Основными проблемами получения пенобетонов пониженной плотности, использующиеся в качестве теплоизоляционных материалов, является правильный подбор оборудования и сырьевых компонентов [1, 6, 9]. Среди пенообразующих добавок для ячеистых бетонов хорошо зарекомендовали себя пенообразователи на основе протеинсодержащих отходов растительного и животного происхождения, полученные в результате гидролиза технической крови животных или зернопродуктов. Белковые пенообразователи, полученные из

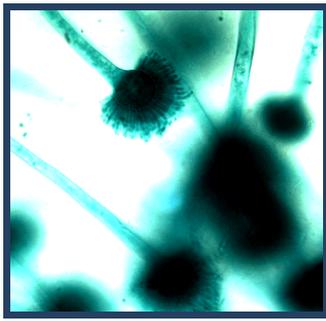
отходов, характеризуются порой некоторыми колебаниями химического состава, имеют ограниченный срок хранения, однако относятся к экологически чистым и дешёвым качественным препаратам. В отличие от синтетических использование пенообразователей белковой природы позволяет увеличить объем вовлеченного воздуха в пенобетонную смесь до 80-90% [8], получать устойчивую пеномассу, предотвращать расслоение пенно-цементных систем, что обеспечивает высокие прочностные свойства ячеистым бетонам при плотности 300 кг/м³ и ниже. Это обусловлено тем, что белковые пенообразователи, благодаря особому трехмерному строению белковых ПАВ, образуют подвижные, но очень прочные адсорбционные слои, формирующие пенные пленки, что придает ячеистой структуре повышенную устойчивость, способность противостоять некоторым механическим воздействиям, например, перемешиванию с цементным раствором. В результате пенобетон характеризуется более равномерным распределением пор по размерам, формированием ячеек с меньшим средне статистическим размером [4].

Поэтому разработка новых эффективных видов пенообразователей белковой природы, изучение их основных характеристик, а также их влияние на свойства вяжущих систем, является актуальной задачей.

Цель исследования. Ранее проведенные исследования показали возможность получения белковых пенообразователей на основе промышленных отходов – шламовых образований микробиологических производств и пыли обжиговых печей цементных заводов [5, 7]. Целью данного исследования было изучение влияния разработанных белковых ПАВ на основные свойства цементных систем. Для решения поставленной цели решали следующие задачи:

- изучение влияния содержания цементной пыли в сырьевой смеси, а также различных стабилизирующих добавок - растворов солей тяжелых металлов в составе белковых пенообразователей на сроки схватывания цемента и прочностные свойства цементных растворов, твердеющих в нормальных условиях.

Объекты и методы исследования. Белковые пенообразователи получали в результате щелочного гидролиза отработанной биомассы гриба *Aspergillus niger* производства лимонной кислоты ЗАО «Цитробел», г.Белгород (рис.1). Оптимальные соотношения основных компонентов сырьевой смеси – вода : мицелий : щелочной компонент = 500 : 100: 28 по массе и условия щелочного гидролиза – мощность СВЧ-поля 700 Вт, длительность процесса – 20 минут, определены ранее [6, 7] и были использованы в данных исследованиях.



а



б

Рис. 1. Отработанная биомасса гриба *Aspergillus niger*: а – конидии гриба; б - общий вид

В качестве щелочного компонента (Щ.К.) использовали смесь гашеной извести и цементной пыли, образующейся при очистке отходящих газов обжиговых печей цементного производства (ЗАО «Белгородский цемент»). Согласно химическому составу, который представлен в табл. 1, основным компонентом цементной пыли является оксид кальция, необходимо отметить значительное содержание сульфатов и хлоридов.

Таблица 1

Химический состав пыли стадии обжига сырьевой смеси, масс. %

Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	хлориды
2,35 – 7,11	38,49 – 53,54	13,00 – 14,27	3,13 – 6,20	0,50 – 6,32	5,25 – 10,23	0,25 – 0,77	2,13 – 2,30	2,24 – 3,26

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 2), основными минералами цементной пыли являются карбонат кальция, обожженная глина, соединения калия (сульфаты и карбонаты калия), клинкерные минералы и гидроксид кальция, что обеспечивает щелочной уровень рН водной вытяжки пыли – 12,57.

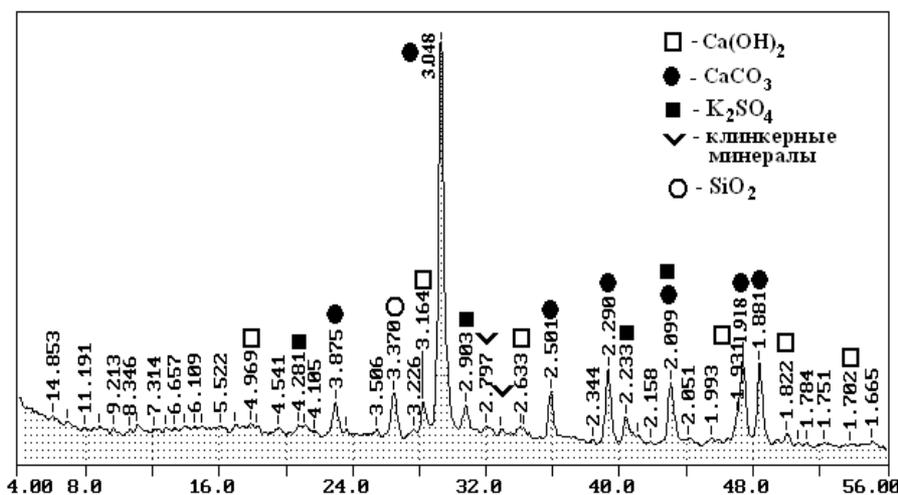


Рис. 2. Рентгенограмма цементной пыли ЗАО «Белгородский цемент», смешанная проба

Это и предопределило использование цементной пыли обжиговых печей в качестве щелочного компонента взамен извести в составе сырьевой смеси при получении пенообразователя. Основные свойства полученных пенообразователей представлены в табл. 2.

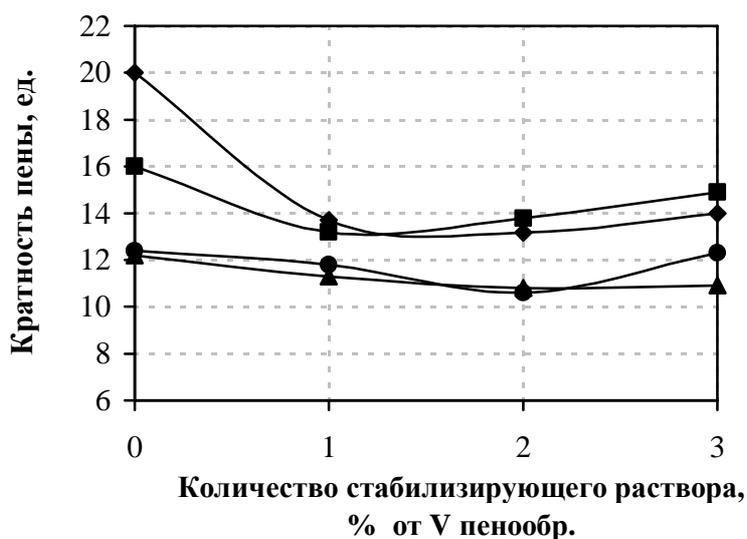
Таблица 2

Изменение основных характеристик пены при частичной замене гашеной извести на цементную пыль без использования стабилизирующих добавок

№ п/п	Содержание цементной пыли в составе Щ.К., %	Диапазон ККМ, %	Кратность пены, ед.	Стабильность пены, мин.
1	0	1,0 – 1,75	20,0	10,0
2	5	1,75 – 2,0	12,2	7,0
3	10	1,75 – 2,0	16,0	4,0
4	15	1,75 – 2,0	12,4	10,0

Для проведения экспериментальных исследований использовали портландцемент марки ПЦ400ДО ГОСТ 30515-97 ОАО «Осколцемент», г. Старый Оскол.

Результаты исследования и их обсуждение. Одним из важных свойств пенообразователя, используемого в производстве ячеистых строительных материалов, является возможность получения на его основе устойчивой во времени пены, позволяющей в дальнейшем предотвратить расслоение и осадку пеномассы, а, следовательно, и разрушение ячеистой структуры готовых изделий. Для повышения устойчивости пены используются различные стабилизирующие добавки, переводящие пенку в псевдотвердое – структурированное состояние, которые могут быть твердыми веществами и растворами. Наиболее распространенными и технологичными являются жидкие системы – растворы солей тяжелых металлов – сульфаты железа, меди, алюминия и др. В процессе получения пены из водного раствора белкового пенообразователя образуются воздушные ячейки, адсорбционный слой которых содержит производные белка и ионы тяжелых металлов. В щелочной среде происходит образование гидроксидов металлов, которые увеличивают вязкость системы и замедляют истечение жидкости из пен. В данных исследованиях в качестве стабилизирующей добавки пенообразующих препаратов, полученных с различным содержанием цементной пыли в составе щелочного компонента использовали, 15%-раствор сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), который вводили в количестве от 0,5 до 3% от объема пенообразователя.



Содержание цементной пыли в составе Щ.К.: —◆— 0 —▲— 5 —■— 10 —●— 15

Рис. 3. Зависимость кратности технической пены от количества стабилизирующего раствора ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Результаты, представленные на рис.3 и в табл. 2 и 3, показали, что увеличение содержания цементной пыли в составе щелочного компонента приводит к снижению кратности получаемой технической пены, но введение раствора сульфата меди несколько компенсирует это влияние. Наиболее эффективное стабилизирующее действие наблюдается для пенообразователя, содержащего 5% цементной пыли, что можно рекомендовать для использования.

Таблица 3

Влияние количества стабилизирующего раствора ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) на устойчивость технической пены, мин.

№ п/п	Содержание цем. пыли в составе Щ.К., %	Содержание стабилизирующего раствора, % от V пенообразователя			
		0	1	2	3
1	0	10	10	10	10
2	5	7	13	23	50
3	10	4	3	5	7
4	15	10	6	3	7

Далее было изучено влияние разработанных белковых пенообразователей на сроки схватывания цементного теста и динамику набора прочности цементных растворов. Из портландцемента с кварцевым песком (вольским) готовили растворы в соотношении 1:3, пенообразователи вводили в состав воды затворения. Образцы-балочки твердели в условиях,

предусмотренных ГОСТ 310-87. Результаты исследований, приведенные в табл. 4, показали, что компоненты белковых пенообразующих препаратов не только не замедляют схватывание цементного теста, а наоборот ускоряют процессы гидратации клинкерных минералов, что хорошо согласуется с исследованиями [2].

Учитывая технологию получения белковых пенообразователей можно предположить

следующее. Процесс гидролиза белковых составляющих мицелия гриба *Aspergillus niger* осуществляется в щелочной среде, представляющей смесь гашеной извести и цементной пыли, т.е. соединений кальция, калия и натрия.

Таблица 4

Влияние пенообразователей различного состава на сроки схватывания цементного теста

№ п/п	Содержание цементной пыли в составе Щ.К., %	Начало схватывания, час : мин.	Конец схватывания, час : мин.	Прочность при сжатии через 28 суток твердения, МПа
1	Контроль, без пенообразователя	1:25	3: 50	32
Без стабилизатора				
2	0	1 : 19	3 : 50	26
3	5	1 : 13	2 : 47	25
4	10	1 : 08	2 : 45	23
5	15	0 : 53	2 : 25	21
6	20	0 : 55	2 : 25	20
Использование 15%-ного раствора стабилизатора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3% от объема пенообразователя				
7	0	0 : 45	2 : 25	30,4
8	5	0: 35	2 : 11	39,5
9	10	0 :29	2 : 09	28,1
10	15	0 : 15	2 : 08	38,0
11	20	0 : 12	2 : 00	29,6

Следовательно, в результате гидролиза возможно образование растворимых солей этих катионов и накопление их в жидкой фазе, представляющей собой пенообразователь. Согласно литературным данным [3] образовавшиеся соли можно классифицировать как добавки-ускорители схватывания и твердения бетона и раствора на цементных вяжущих.

Действие добавок-ускорителей заключается в активизации процесса гидратации цемента, приводящей к ускоренному образованию гелей, которые захватывают в свои ячейки большое количество жидкой фазы и вследствие этого вызывают быстрое схватывание и последующее интенсивное упрочнение цементного камня. По механизму действия добавки-ускорители разделяют на два класса. Соединения кальция – электролиты первого класса, натрия и калия – электролиты второго класса.

Добавки электролитов первого класса (хлориды, нитраты, нитрит-нитраты кальция), содержащие одноименные с вяжущими веществами кальций-ионы, повышают их растворимость и ускоряют процессы гидратации и твердения преимущественно на ранней стадии,

интенсифицируя образование трехмерных зародышей новой фазы и увеличивая дисперсность продуктов гидратации.

Добавки электролитов второго класса (сульфаты, хлориды натрия, карбонат калия и другие), реагируя с минеральными вяжущими материалами, образуют трудно растворимые или малодиссоциированные комплексные соединения. По характеру реакций с составляющими цемента и продуктами их гидратации эти добавки разделены на две группы: вступающие в реакции присоединения и участвующие в основном в обменных реакциях.

В реакциях присоединения может участвовать и гидроксид кальция, поставляемый за счет гидратации алита. При этом в зависимости от концентрации добавки и температуры выкристаллизовываются гидроксисоли, такие как гидроксихлориды, гидроксинитраты и гидроксинитриты кальция разной основности и другие: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $m = 0,5.. .3$.

В результате реакций присоединения составляющих цемента и добавок второго класса наблюдается повышение прочности структур твердения и непроницаемости бетона. Это, главным образом, обусловлено тем, что в соответствии с механизмом действия добавок, происходит быстрое образование первичного структурного каркаса из двойных солей гидратов и гидроксисолей, обрастающего затем гидросиликатами кальция. Наличие структурного каркаса облегчает выкристаллизовывание на матричной фазе из двойных солей основных — силикатных составляющих цементного камня, что способствует ускорению схватывания и повышению прочности материала.

Выводы. Таким образом, увеличение содержания цементной пыли в составе сырьевой шихты получения белковых пенообразователей и количества стабилизирующего раствора ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) способствуют повышению концентрации растворимых солей — смеси электролитов-ускорителей первого и второго класса в составе готовых пенообразователей, что отражается на сокращении начала и продолжительности схватывания цемента, увеличению прочности цементных растворов и является предпосылкой получения устойчивой пенно-цементной массы при изготовлении поризованных бетонов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012-2016 гг. (№ 2011-ПР-146).

Список литературы

1. Баев М.Н., Щукина Ю.В. Теплоизоляционный неавтоклавный пенобетон с повышенными характеристиками // Ползуновский Вестник, 2011. № 1. С. 35-37.
2. Баталин Б.С. Исследование влияния белкового пенообразователя на процесс твердения портландцемента // Исследовано в России, 2010. (Электронный научный журнал) URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articies/2010/054.pdf> (дата обращения 27.09.2013 г.).
3. Добавки – ускорители схватывания и твердения // URL: http://www.baurum.ru/_library/?cat=additives_adjusting_firm&id=322 (дата обращения 12.05.2015г.).
4. Кругляков П.М., Ескерова Д.Р. Пена и пенные пленки. М.: Химия, 1990. – 432 с.
5. Овчарова И.В., Старостина И.В. Получение пенообразователя из протеинсодержащих шламовых отходов в условиях электромагнитного поля высокой частоты // Современные проблемы науки и образования, 2012. № 6 (Электронный журнал) URL: <http://www.science-education.ru/106-7978> (дата обращения: 27.12.2012).
6. Палалане Ж.А., Бурдюгов А.В., Шахова Л.Д. Армирование и микроармирование пенобетонов // Вестник БГТУ им. В.Г.Шухова, 2009. № 3. С. 20-24.
7. Старостина И.В., Овчарова И.В., Пендюрин Е.А., Кузина Е.М., Беседина И.Н. Белковый пенообразователь и способ его получения // Патент РФ № 2552396. 2014 г.
8. Шахова Л.Д., Бурдюгов А.В., Палалане Ж.А. Деформационные свойства пенобетона на ранних стадиях // Вестник БГТУ им. В.Г.Шухова, 2009. № 3. С. 50-54.
9. Шахова Л.Д. Повышение эффективности производства неавтоклавных пенобетонов с заданными свойствами. Автореф. дис. докт. техн. наук. - Белгород, 2007. – 43 с.

Рецензенты:

Лопанов А.Н., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Безопасность жизнедеятельности» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород;

Тарасова Г.И., д.т.н., профессор Института строительного материаловедения и техносферной безопасности Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород.