

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ



УДК 691.327:666.973.6

В.Д. ЧЕРКАСОВ, А.И. ЕМЕЛЬЯНОВ

ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЬ ИЗ ПРОДУКТОВ МИКРОБНОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОБЕТОНОВ

Проведены исследования по получению белкового пенообразователя строительного назначения из продуктов микробного синтеза. В качестве исходного сырья использована молочная сыворотка, предварительно обработанная микробиологическим способом. Установлены оптимальные условия получения пенообразователя из сыворотки путем ее гидролиза. Изучена динамика основных свойств гидролизата сыворотки в ходе брожения в присутствии ряда микроорганизмов. Получены зависимости прочности и плотности пенобетона от таких факторов, как количество наполнителя и продолжительность перемешивания растворной смеси. Разработаны составы пенобетон, позволяющие получить ячеистый композит с высокими физико-техническими свойствами.

Ключевые слова: пенобетон, гидролизат, молочная сыворотка, пенообразующие свойства, прочность, плотность.

DOI 10.32683/0536-1052-2019-732-12-24-31

В последние годы появилось большое разнообразие рецептурных композиций и различных добавок, технологических приемов и оборудования, позволяющих совершенствовать производство пенобетонных изделий [1–3]. Возможности получения пенобетонных изделий с заданными свойствами во многом определяются качеством используемого пенообразователя. Основные требования, предъявляемые к пенообразователям, – это высокая кратность и стойкость получаемой пены в растворе, а также отсутствие негативного влияния на свойства конечного продукта. В настоящее время выпускается широкий ассортимент пенообразующих веществ и накоплен большой объем экспериментальных данных по применению их растворов [4–6]. Наиболее приемлемыми, исходя из технико-экономических и экологических требований, предъявляемых к пенообразователям строительного назначения, остаются пенообразователи на основе белоксодержащих веществ животного происхождения. Следует отметить, что сырьевая база таких пенообразователей весьма ограничена.

В настоящей работе приведены результаты исследований по получению белкового пенообразователя из продуктов микробного синтеза. В качестве

© Черкасов В.Д., Емельянов А.И., 2019

исходного сырья использована молочная сыворотка, предварительно обработанная микробиологическим способом. Молочная сыворотка является побочным продуктом при производстве сыров, творога, молочно-белковых концентратов и относится к вторичным сырьевым ресурсам молочного комплекса АПК. В настоящее время молочная сыворотка не всегда подвергается дальнейшей переработке. Состав и свойства молочной сыворотки обусловлены видом основного продукта, особенностями технологии ее получения, а также аппаратным оформлением процесса. Содержание сухих веществ в сыворотке колеблется в пределах 4–7 %, а на долю белковых веществ приходится около 1 %. Пенообразующая способность сыворотки невелика и зависит в основном от содержания в ней белковых веществ.

Логично предположить, что повышение содержания этих веществ в сыворотке позволит улучшить качество получаемой пены. Увеличить массу белковых веществ в сыворотке возможно при переработке молочной сыворотки методом микробной биотехнологии. Как известно, в основе получения продуктов путем микробной биотехнологии лежат или анаэробные процессы (брожение), или процессы окислительные. В первом случае мы имеем дело с продуктами энергетического распада лактозы (кислоты, спирты), во втором – с процессами интенсивного нарастания клеточного материала и синтезом микроорганизмом-продуцентом сложных органических соединений (белки, жиры, витамины и т.д.) [7]. В процессе обработки вторым способом происходит нарастание биомассы, а поскольку тела микроорганизмов в основном состоят из белков, содержание белковых веществ в сыворотке повысится. Помимо белковых веществ в сыворотке содержится большое количество лактозы. Обладая слабой поверхностной активностью, лактоза и ее производные не вносят существенного вклада в пенообразующие свойства сыворотки и ее гидролизата, поэтому остаются фактически неиспользованными. Наряду с этим, лактоза может выступать в качестве питательного компонента для сбраживающих сыворотку микроорганизмов с последующим преобразованием лактозы в вещества белковой природы.

В использованной нами подсырной и творожной сыворотке, в зависимости от степени использования компонентов молока в основном продукте, содержание сухих веществ составляло от 4 до 6 %, а белковых веществ колебалось в пределах 0,7–1,0 %. Первоначально были установлены наиболее оптимальные условия получения пенообразователя из сыворотки путем ее гидролиза. Варьировались продолжительность процесса гидролиза, температура и концентрация гидролизующего вещества. Качество пены оценивалось по таким свойствам, как кратность и стабильность. Опыты по гидролизу растворами серной, азотной и соляной кислот показали малую пенообразующую способность полученного гидролизата.

Гидролиз сыворотки растворами гидроксидов калия, натрия и кальция оказался более эффективным, чем кислотный. При этом гидролизат, полученный при использовании гидроксида натрия, имел лучшие поверхностно-активные свойства. Были выявлены следующие оптимальные условия гидролиза сыворотки: весовое соотношение гидроксид натрия : сухие вещества в сыворотке – 1 : 2, продолжительность гидролиза 50 мин при температуре среды 95 °С. В качестве стабилизатора пены использован раствор сульфата

железа (II). Пена имела кратность, равную 15, стойкость – около 5 %. Стабильность пены определялась по количеству жидкости, выделившейся из пены в течение одного часа (в процентах к исходному количеству взятого для испытания раствора пенообразователя).

Экспериментально установлено, что гидролиз сыворотки можно проводить и при более низких температурах без ухудшения пенообразующих свойств гидролизата, но при этом продолжительность процесса гидролиза необходимо увеличить. Так, при 60 °С потребуется 2 ч, а при 24 °С – 3 сут. В последнем случае кратность пены возрастает до 18 без ухудшения ее стабильности. Остаток щелочи в гидролизате нейтрализовывали 20%-м раствором серной кислоты, доводя рН среды до 8,5. Выбор серной кислоты обусловлен тем, что образующийся при этом сульфат натрия, как известно, является ускорителем схватывания цементных систем, в то время как соли других кислот в основном негативно влияют на свойства конечной продукции.

Изучение влияния содержания сухих веществ на пенообразующие свойства гидролизата показало, что с повышением их концентрации пенообразующая активность возрастает и достигает своего максимального значения при 20–25 г/л. Следует отметить, что в этой же области находится и экспериментально определенное значение ККМ раствора гидролизата. Исследования по выявлению веществ, ответственных за пенообразующие свойства гидролизата молочной сыворотки, показали, что таковыми являются только продукты гидролиза белковой составляющей сыворотки. Как предположено выше, повышение белковой массы в сыворотке, например, микробиологическим путем, улучшит ее пенообразующие свойства. По нашему мнению, наиболее простой путь реализации данной идеи – это самосквашивание молочной сыворотки.

Для изучения динамики пенообразующих свойств сыворотки в ходе самосквашивания были выбраны подсырная и творожная сыворотки, которые были подвержены брожению микрофлорой, внесенной в момент ее получения. Процесс осуществлялся при 25 °С. Сравнивались два пути брожения сыворотки: анаэробное и окислительное. Анаэробный процесс проводился в закрытых емкостях с периодическим сбросом образующихся газообразных продуктов. Окислительное брожение проходило в открытых емкостях при барботировании воздуха через раствор. Поскольку пенообразующие свойства сыворотки в первом методе самосквашивания оказались немного выше, чем во втором, в дальнейшем брожение сыворотки проводилось только путем анаэробного брожения. Динамика основных свойств гидролизата сыворотки в ходе брожения представлена в табл. 1.

Увеличение массовой доли белковых веществ и уменьшение массовой доли лактозы в сухих веществах в ходе брожения сыворотки до определенного времени может свидетельствовать о частичной переработке лактозы микроорганизмами в белковую массу. Изменение состава сыворотки по мере брожения влечет за собой изменение свойств самой сыворотки и ее гидролизата. Оптимальной можно считать следующую продолжительность самосквашивания сыворотки в выбранных условиях: творожная сыворотка 29–30 сут, а подсырная – 40–42 сут. Разницу в оптимальных сроках брожения можно объяснить тем, что при производстве творога происхо-

Таблица 1. Свойства творожной и подсырной сыворотки и их гидролизатов

Свойство	Продолжительность брожения, сут					
	0	7	14	22	29	36
<i>Творожная сыворотка и ее гидролизат</i>						
Содержание сухих веществ, г/л	63,0	60,3	56,6	50,9	30,8	28,2
Масс. доля белковых веществ в сухих веществах, %	16,3	16,8	19,5	22,3	31,8	41,7
Масс. доля лактозы в сухих веществах, %	83,7	83,2	80,2	77,7	68,2	58,4
Кратность 2 % раствора (рН = 8,5)	8	10	12	15	20	10
Стабильность 2 % раствора (рН = 8,5)	10	7	6	0	0	0
<i>Подсырная сыворотка и ее гидролизат</i>						
Содержание сухих веществ, г/л	62,0	57,5	56,6	55,0	45,0	37,6
Масс. доля белковых веществ в сухих веществах, %	22,8	18,0	18,5	19,3	22,4	27,4
Масс. доля лактозы в сухих веществах, %	77,2	81,8	81,2	80,9	77,6	72,6
Кратность 2 % раствора гидролизата (рН = 8,5)	10	10	11	12	16	21
Стабильность 2 % раствора гидролизата (рН = 8,5)	15	13	12	10	0	0

дит более интенсивный гидролиз белков, чем при производстве сыра, поэтому творожная сыворотка на начальном этапе уже частично гидролизована.

С целью сокращения продолжительности брожения и дальнейшего улучшения качества получаемой пены было проведено сбраживание творожной сыворотки в присутствии микроорганизмов *Candida utilis*, *Penicillium chrysogenum*, *Xanthomonas campestris*, *Saccharomyces cerevisiae* (дрожжи пекарские). Исследования показали, что кратность и стабильность пены раствора гидролизата сыворотки в ходе брожения возрастали и достигали максимального значения, примерно на 3–4-е сутки, независимо от использованных микроорганизмов, а затем уменьшались. Наиболее хорошие пенообразующие свойства показал гидролизат сыворотки, сбраживание которой производилось в присутствии *Candida utilis* при 27 °С. Использование данного микроорганизма позволило сократить процесс сбраживания сыворотки до трех суток, без ухудшения пенообразующих свойств гидролизата (рисунок).

Лабораторные испытания показали, что применение данного пенообразователя позволяет получить устойчивую пеномассу, с коэффициентом стойкости в цементном тесте, равным 0,92, что подтверждает возможность его использования в производстве пенобетонных композитов. При этом необходимо придерживаться оптимальных условий использования пенообразователя: рН – 8,5; концентрация сухих веществ в пенообразующем растворе – 2 %, содержание стабилизатора в растворе – 0,3 %, время вспенивания – 3 мин.

При разработке составов пенобетонов на основе полученного пенообразователя в качестве минеральной составляющей применяли портландцемент ЦЕМ I42,5 Б, выпускаемый ОАО «Мордовцемент», и наполнитель – известковая мука с содержанием карбоната кальция 91–92 % Атемарского место-



Зависимость свойств гидролизата творожной сыворотки после ее брожения в присутствии *Candida utilis* (концентрация раствора гидролизата – 2 %, рН = 8,5)

рождения Республики Мордовия. Пенобетонную смесь готовили по двухстадийной технологии [8]. Отформованные образцы выдерживали в нормальных условиях в течение 28 сут, после чего проводили испытания.

На начальном этапе исследований было выявлено влияние состава пенобетонной смеси и продолжительности перемешивания на прочность пенобетона с расчетной средней плотностью 500 кг/м^3 с применением метода математического планирования эксперимента [9, 10]. Была принята математическая модель в виде двухфакторного плана второго порядка, в качестве варьируемых факторов выбраны количество наполнителя и продолжительность перемешивания. Параметрами оптимизации были средняя плотность, прочность материала. Для сравнения прочностных свойств пенобетонов различной плотности применялась такая характеристика, как коэффициент конструктивного качества (ККК) [11].

Анализ полученных данных показал, что на ККК оба фактора оказывают значительное влияние. При снижении содержания наполнителя и увеличении времени перемешивания ККК возрастает (табл. 2). Таким образом, получение пенобетона с максимальным значением ККК (прочностью при сжатии 1,42 МПа) возможно при содержании наполнителя в количестве 25 % от массы вяжущего и продолжительности перемешивания 4 мин.

С учетом полученных результатов эксперимента произведен расчет состава для приготовления 1 м^3 пенобетона плотностью 500 кг/м^3 : цемент – 344 кг; известковая мука – 86 кг; вода – 236 л; гидролизат – 10 л; стабилизатор (раствор сульфата железа (III) 20 %) – 0,8 л; вода для приготовления пенообразователя – 39 л.

Физико-технические свойства пенобетонных образцов определяли в возрасте 28 сут после твердения в нормальных условиях. Было установлено, что пенобетоны плотностью 500 кг/м^3 , полученные на основе разработанного белкового пенообразователя из продуктов микробного синтеза, по морозостойкости и теплопроводности соответствуют требованиям ГОСТ для ячеистых бетонов. Так, прочность образцов после 30 циклов попеременного замораживания и оттаивания снизилась на 10 %. К важным показателям свойств

Таблица 2. Зависимость свойств пенобетона от количества наполнителя и продолжительности перемешивания растворной смеси

Факторы, влияющие на свойства пенобетона		Свойства пенобетона		
количество наполнителя, % от массы вяжущего	время перемешивания, мин	плотность, кг/м ³	прочность, МПа	ККК
25	2	510	0,76	2,9
	3	520	0,8	3,0
	4	535	1,42	5,0
30	2	510	0,72	2,8
	3	515	0,9	3,4
	4	532	1,05	3,7
35	2	485	0,42	1,8
	3	490	0,55	2,3
	4	498	0,68	2,7

пенобетонов относится деформация усадки. Снижение усадки – наиболее сложная задача совершенствования технологии пенобетона естественного твердения. Изучение деформации усадки пенобетонов из сухих смесей в течение 98 сут показало, что наиболее интенсивно процесс усадки происходит в течение первых 30 сут. Согласно полученным данным, величина усадки пенобетона плотностью 500 кг/м³ составляет 2,4 мм/м.

Вывод. Результаты исследований свидетельствуют, что путем гидролиза отходов молочной промышленности можно получить эффективный и экологически безопасный пенообразователь для производства пенобетонов. На основе разработанного белкового пенообразователя получены ячеистые композиты с высокими физико-техническими показателями.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Славчева Г.С., Чернышов Е.М., Новиков М.В. Теплоэффективные пенобетоны нового поколения для малоэтажного строительства // Строит. материалы. 2017. № 7. С. 20–24.
2. Леонович С.Н., Свиридов Д.В., Беланович А.Л., Савенко В.П., Карпушенко С.А. Сухая смесь для получения жаростойкого пенобетона // Строит. материалы. 2017. № 7. С. 25–29.
3. Бартењева Е.А., Машкин Н.А. Исследование свойств модифицированного пенобетона // Строит. материалы. 2017. № 10. С. 36–40.
4. Иванов И.А., Жмыхов В.М. Оценка свойств синтетических пенообразователей для пенобетона // Строит. материалы. 2007. № 7. С. 33–34.
5. Безбородов В.Г., Завадский В.Ф., Никулина Т.Ю. К вопросу об устойчивости минерализованных пен для получения материалов ячеистой структуры // Изв. вузов. Строительство. 2002. № 12. С. 29–33.
6. Бузулуков В.И., Черкасов В.Д., Емельянов А.И., Сыркина Н.П., Гарцева С.О. Белковый преобразователь для пенобетонов // Изв. вузов. Строительство. 2013. № 7. С. 23–27.
7. Залашко М.В. Биотехнология переработки молочной сыворотки. М.: Агропромиздат, 1990. 192 с.

8. Завадский В.Ф. Технология изоляционных строительных материалов и изделий. Ч. I: Стеновые материалы и изделия. М.: Академия, 2012. 189 с.
9. Красовский В.А., Филаретов Г.Ф. Планирование эксперимента. Минск: Изд-во БГУ им. В.И. Ленина, 1982. 302 с.
10. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В., Огарков Б.Л. Методические указания по построению математических моделей / ОИСИ. Одесса, 1982. 94 с.
11. Воробьев В.А., Комар А.Г. Строительные материалы. М.: Стройиздат, 1976. 475 с.

Черкасов Василий Дмитриевич, чл.-кор. РААСН, д-р техн. наук, проф.; E-mail: cherkasov-vd@yandex.ru

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, г. Саранск

Емельянов Алексей Иванович, канд. техн. наук, доц.; E-mail: emeljanovai@list.ru

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, г. Саранск

Получено 18.11.2019

Cherkasov Vasilii Dmitriyevich, Member of RAASN, DSc, Professor;

E-mail: cherkasov-vd@yandex.ru

N.P. Ogarev's Mordovian State University, Saransk, Russia

Emelyanov Aleksey Ivanovich, PhD, Ass. Professor; E-mail: emeljanovai@list.ru

N.P. Ogarev's Mordovian State University, Saransk, Russia

FOAMING AGENT FROM MICROBIAL SYNTHESIS PRODUCTS FOR PRODUCING FOAM CONCRETE

Research has been carried out to obtain a protein foaming agent for construction purposes from microbial synthesis products. The raw material used is whey, pre-treated with a microbiological method. Optimal conditions for obtaining a foaming agent from serum by hydrolysis have been established. The dynamics of the main properties of serum hydrolysate during fermentation in the presence of a number of microorganisms was studied. The dependences of the strength and density of foam concrete on factors such as the amount of filler and the duration of mixing of the mortar mixture were obtained. Foam concrete compositions have been developed to produce a cellular composite with high physical and technical properties.

Key words: foam concrete, hydrolysate, milk whey, foaming properties, strength, density.

REFERENCES

1. Slavcheva G.S., Chernyshov E.M., Novikov M.V. Teploeffektivnyye penobetony novogo pokoleniya dlya maloetazhnogo stroitel'stva [Thermal efficient foam concrete of new generation for low-rise construction]. Stroitel'nye materialy [Building materials]. 2017. No. 7. Pp. 20–24. (in Russian)
2. Leonovich S.N., Sviridov D.V., Belanovich A.L., Savenko V.P., Karpushenkov S.A. Sukhaya smes' dlya polucheniya zharostoykogo penobetona [Dry mixture to obtain a heat-resistant foam]. Stroitel'nye materialy [Building materials]. 2017. No. 7. Pp. 25–29. (in Russian)
3. Barten'eva E.A., Mashkin N.A. Issledovanie svoystv modifitsirovannogo penobetona [Investigation of the properties of modified foam concrete]. Stroitel'nye materialy [Building materials]. 2017. No. 10. Pp. 36–40. (in Russian)

4. Ivanov I.A., Zhmykhov V.M. Otsenka svoystv sinteticheskikh penoobrazovateley dlya penobetona [Evaluation of the properties of synthetic foamers for foam concrete]. Stroitel'nye materialy [Building materials]. 2007. No. 7. Pp. 33–34. (in Russian)
5. Bezborodov V.G., Zavadskiy V.F., Nikulina T.Yu. K voprosu ob ustoychivosti mineralizovannykh pen dlya polucheniya materialov yacheistoy struktury [On the stability of mineralized foams for the production of cellular materials]. Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2002. No. 12. Pp. 29–33. (in Russian)
6. Buzulukov V.I., Cherkasov V.D., Emel'yanov A.I., Syrkina N.P., Gartseva S.O. Belkovyy penoobrazovatel' dlya penobetonov [Protein Converter for foam concrete]. Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2013. No. 7. Pp. 23–27. (in Russian)
7. Zalashko M.V. Biotekhnologiya pererabotki molochnoy syvorotki [Biotechnology of whey processing]. Moscow, Agropromizdat, 1990. 192 p. (in Russian)
8. Zavadskiy V.F. Tekhnologiya izolyatsionnykh stroitel'nykh materialov i izdeliy [Technology of insulating building materials and products]. Moscow: Akademiya, 2012. 189 p. (in Russian)
9. Krasovskiy V.A., Filaretov G.F. Planirovanie eksperimenta [Experiment Planning]. Minsk, 1982. 302 p. (in Russian)
10. Voznesenskiy V.A., Lyashenko T.V., Ogarkov B.L. Metodicheskie ukazaniya po postroeniyu matematicheskikh modeley [Guidelines for the construction of mathematical models]. Odessa, 1982. 94 p. (in Russian)
11. Vorobiev V.A., Komar A.G. Stroitel'nye materialy [Building materials]. Moscow, Stroyizdat, 1976. 475 p. (in Russian)