

УДК691.54:66.022.3:615.33.002.2

Кузнецов Ю.С. – кандидат технических наук, профессор**Кувшинова О.А.** – старший преподавательE-mail: oly791702@rambler.ru**Пензенский государственный университет архитектуры и строительства**

Адрес организации: 440028, Россия, Пенза, ул. Г. Титова, д. 28

Исследование побочных продуктов производства антибиотиков в качестве модифицирующих добавок в цементных композитах

Аннотация

Производство современных высокоэффективных бетонов возможно только за счет различных модификаторов цементных систем. Отсутствие производства в России конкурентно способных дорогим импортным добавкам можно компенсировать внедрением модификаторов на основе техногенных отходов.

Ключевые слова: цементные композиты, побочные продукты, антибиотики.

Исследования, выполненные в области строительного материаловедения, в течение последних десятилетий показали, что значительная часть отходов и побочных продуктов промышленности может быть успешно использована в производстве строительных материалов и изделий и, в частности, в производстве растворов и бетонов. К подобным отходам относятся известные и широко используемые в строительстве побочные продукты после переработки древесины (лигносульфонаты и др.), а также отработанные нативные растворы от производства антибиотиков.

Поверхностный слой жидкости обладает особыми свойствами. Молекулы жидкости в этом слое находятся в непосредственной близости от другой фазы – газа. Молекула, расположенная вблизи границы раздела жидкость – газ, имеет ближайших соседей только с одной стороны, поэтому сложение всех сил, действующих на эту молекулу, дает равнодействующую, направленную внутрь жидкости. Следовательно, любая молекула жидкости, находящаяся вблизи свободной поверхности, имеет избыток потенциальной энергии, по сравнению с молекулами, находящимися внутри [1].

Для того чтобы перевести молекулу из объема жидкости на поверхность, необходимо совершить работу. При увеличении поверхности определенного объема жидкости внутренняя энергия жидкости увеличивается. Эта составляющая внутренней энергии пропорциональна площади поверхности жидкости и называется поверхностной энергией. Величина поверхностной энергии зависит от сил молекулярного взаимодействия и количества ближайших соседних молекул.

Обе эти категории сил, действующих на молекулы, которые находятся на различных расстояниях от поверхности раздела фаз, неодинаковы по величине: они монотонно убывают в обоих направлениях по нормали к границе раздела фаз [2].

Один из самых распространенных методов определения поверхностного натяжения – это метод наибольшего давления образования пузырьков (прибор Ребиндера) (рис. 1).

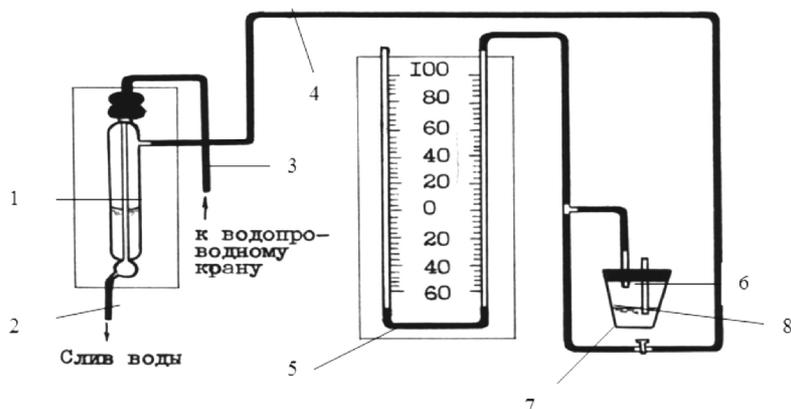


Рис. 1. Прибор для определения поверхностного натяжения

Прибор состоит из водоструйного насоса (1) с присоединенными к нему резиновыми трубками. Трубку (3) надевают на водопроводный кран, трубку (2) помещают в раковину для стока воды. Трубка (4) соединена с водяным манометром (5). В мензурку (6) с исследуемой жидкостью (7) вставляют стеклянную трубку, заканчивающуюся капилляром (8), внутренний диаметр которого равен 0,1 мм. Нижний срез капилляра погружают в исследуемую жидкость на глубину около 1 мм. Если внутри трубки постепенно повысить давление, то на конце капилляра начнет выдуваться все увеличивающийся пузырек воздуха. Давление будет повышаться до тех пор, пока радиус пузырька не станет равным радиусу капилляра. После этого давление немного уменьшится, и пузырек воздуха сорвется с капилляра. Он выплывет через слой жидкости вверх, а на конце капилляра начнется выдуваться новый пузырек. Так как росту пузырька препятствуют силы поверхностного натяжения, то измеряя максимальное давление $P(\text{Па})$, при котором происходит проскакивание пузырька через жидкость, можно определить величину поверхностного натяжения. По закону Лапласа следует:

$$P = \frac{2s}{r},$$

откуда:

$$s = P \frac{r}{2}. \quad (1)$$

Поверхностное натяжение можно выразить и так:

$$\sigma = AP, \quad (2)$$

где A – постоянная, зависящая от радиуса и длины капилляра. Чтобы экспериментально не устанавливать величину константы A , надо найти, чему равно наибольшее давление образования пузырьков воздухе в чистой воде (P_0), затем в исследуемой жидкости (P_x):

$$s_x = \frac{s_0 P_x}{P_0}, \quad (3)$$

σ_0 – поверхностное натяжение воды (Н/м).

Исследования проводились на отходах микробиологического синтеза, так называемых отработанных нативных растворов (ОНР). Побочные продукты и отходы от производства антибиотиков, получаемые методами биосинтеза, являются сложными многокомпонентными системами, содержащими большое многообразие органических и неорганических веществ. Состав их в определенной степени может колебаться в зависимости от глубины биосинтеза и завершенности процесса ферментации, замены источников питания. Поэтому использование побочных продуктов возможно лишь при контроле их состава, выявлении содержания редуцирующих веществ, которые при избытке могут существенно замедлить твердения цементных растворов.

Отходы от производства антибиотиков биосинтезом можно классифицировать по физическому состоянию на 3 группы:

- 1) жидкие маточные и отработанные нативные растворы;
- 2) полужидкие (пастообразные) мицелиальные отходы;
- 3) твердые отходы.

Нас интересуют побочные продукты 1 группы – это, как правило, низкоконцентрированные водные растворы органических соединений. Так, концентрация отработанных нативных растворов (по содержанию органических соединений) колеблется в пределах 0,5-5 %.

Отходы от производства антибиотиков были представлены отработанными нативными растворами от производства олендомецина (ОНРО) и леворина (ОНРЛ). По условиям содержания активного компонента и концентрации растворов в пересчете на сухое вещество их можно считать наиболее эффективными в качестве добавки к бетонам.

Сказанное выше дает основание оценить пластифицирующее действие ОНРО и ОНРЛ, исходя из степени снижения ими поверхностного натяжения воды, и могут быть отнесены к категории поверхностно-активных веществ (ПАВ). Отработанные нативные растворы представляют собой смесь ПАВ с различным характером диссоциации и их целесообразно отнести к амфолитным с примесью высокомолекулярных ПАВ.

В таблице приводятся данные опытов, в которых определение поверхностного натяжения проводилось по методу П.А. Ребиндера, в сопоставлении с дистиллированной водой. Опыты проводились при температуре окружающего воздуха 17 °С.

Таблица

Поверхностное натяжение воды и отработанных нативных растворов

№ п/п	Наименование жидкости	Поверхностное натяжение, 10 ⁻³ н/м	
		Начальное	Через 11 месяцев
1	Дистиллированная вода	73,19	73,19
2	ОНРО	57,91	60,24
3	ОНРЛ	56,51	61,64

При длительном хранении (11 месяцев) происходит некоторое снижение их активности, у ОНРЛ в большей степени, чем у ОНРО.

Степень снижения поверхностного натяжения жидкости зависит от концентрации растворенного в ней вещества. На рис. 2 приводятся показатели поверхностного натяжения воды, в зависимости от изменения концентрации в ней (на сухое вещество) исходного антибиотика.

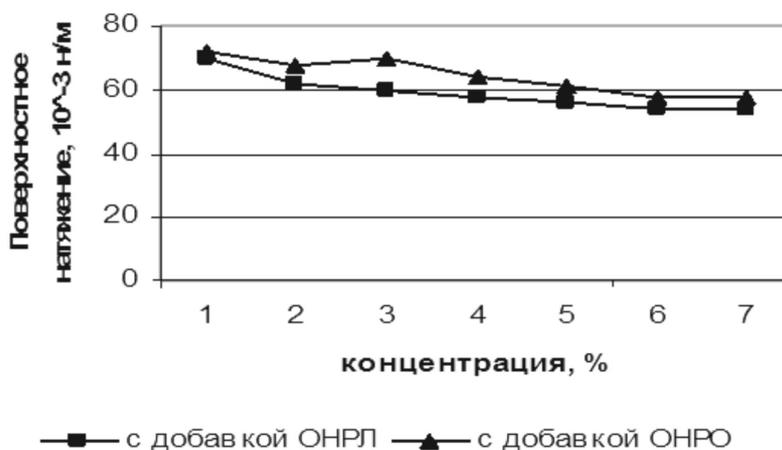


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения в зависимости от концентрации водных растворов ОНРО и ОНРЛ

Если отработанный нативный раствор леворина имеет явно аномальный характер изменения адсорбции в зависимости от концентрации на границе раздела раствор – газ, то отработанный нативный раствор олеандомецина имеет классический характер изотермы поверхностного натяжения. Наличие экстремума на изотерме поверхностного натяжения нативного раствора леворина объясняется многокомпонентностью активных составляющих побочного продукта, либо его критической концентрацией мицеллообразования.

По Ребиндеру [3], гидрофильные адсорбционные пленки, образующиеся на поверхности частиц цемента заполнителя, играют пластифицирующую роль в том случае, когда они имеют определенную толщину и предотвращают сцепление между частицами и уменьшают трение между ними. Установлено [4], что реологические характеристики начинают резко возрастать при уменьшении расстояния между частицами менее 1,5-2,0 мкм.

Так, уменьшение в два раза приводит к возрастанию τ_0 (предельного напряжения сдвига) на порядок и более.

Жидкие побочные продукты микробиологического синтеза обладают свойствами поверхностно-активных веществ, о чем свидетельствует понижение поверхностного натяжения на границе раздела жидкой фазы с воздухом.

Учитывая адсорбционный принцип механизма действия пластифицирующих добавок, следует рекомендовать побочные продукты производства антибиотиков в качестве эффективных модифицирующих добавок в бетон.

Водоредуцирующий эффект добавок позволяет снизить количество воды затвердения при сохранении требуемых реологических характеристик, что дает возможность повысить физико-механические характеристики цементных композитов (рис. 3).

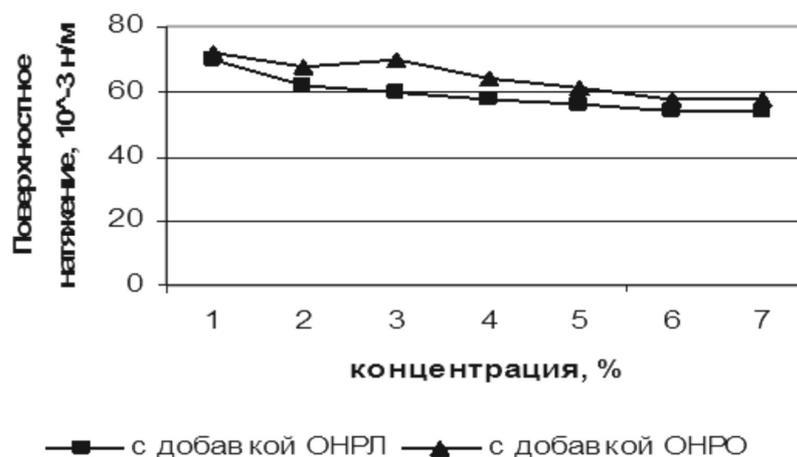


Рис. 3. Влияние расхода добавок на пластификацию цементных суспензий

Список литературы

1. Енохович А.С. Справочник по физике. – М.: Просвещение, 1990.
2. Перцов А.В. Разработка коллоидной химии. 6-ое изд. – М., 1999.
3. Ребиндер П.А.. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. – М., 1978.
4. Иванов И.А., Калашников В.И. Развитие структурно-механических представлений о дисперсных системах в зависимости от характера деформирования. Труды I национальной конференции по механике композиционных материалов. Изд. ВАН. – София, 1977.

Kuznetsov Iu.S. – candidate of technical science, professor

Kuvshinova O.A. – senior lecturer

E-mail: oly791702@rambler.ru

Penza State University of Architecture and Construction

The organization address: Russia, 440028, Penza, Titov st., 28

Research of by-products from manufacture of antibiotics as modifying additives in cement composites

Resume

Low level of chemicalization of building of Russia in comparison with the developed capitalist countries, the severe shortage and dearness of multifunctional modifying additives and fillers for building materials, solutions and concrete define a problem of search and working out

of new effective modifiers as one of the major problems of increase of building manufacture efficiency.

Scientific interest is represented by a liquid waste from manufacture of antibiotics. By results of the chemical analysis it is possible to draw a conclusion that waste can be attributed to groups to surface-active substances (SAS). Isotherms of adsorption represent the typical combined systems consisting of several (SAS). Here peptides, lipids, proteins, purine acid at which molecules are present both unpolar hydrocarbonic chains and polar groupings concern (COOH, -OH, -NH).

Keywords: cement composites, by-products, antibiotics.

References

1. Enoxovich A.S. Directory on the physicist. – M.: Prosveshenie, 1990.
2. Pertsov A.V. Working out of colloidal chemistry, 6 izdat. – M., 1999.
3. Rebinder P.A. The selected works. The superficial phenomena in disperse systems. Colloidal chemistry. – M., 1978.
4. Ivanov I.A., Kalashnikov V.I. Development of structurally-mechanical representations about disperse systems depending on character of deformation. Works of I national conference on mechanics of composite materials. Izdat. VAN. – Sofia, 1978.