



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 31674
(51) C04B 24/14 (2006.01)
C04B 38/10 (2006.01)
C04B 103/42 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2015/0901.1

(22) 24.07.2015

(45) 30.11.2016, бюл. №16

(76) Утепов Дархан Кенесович; Юн Вячеслав Анатольевич

(74) Тусупова Меруерт Кырыкбаевна; Дюсенов Еркебулан Рамазанович

(56) RU2092072C1, 10/10/1997

KZ29958A4, 15.06.2015

GB2251857 A, 22.07.1992

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
КЕРАТИНСОДЕРЖАЩЕГО
ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ**

(57) Изобретение относится к способу получения кератинсодержащих пенообразователей и может быть использовано в производстве ячеистых бетонов.

Техническим результатом настоящего изобретения является повышение кратности и устойчивости рабочих пен пенообразователей, получаемых на основе кератинсодержащих гидролизатов, стабилизированных солями

переходных металлов, при сохранении высокой прочности изготавливаемых с их использованием ячеистых бетонов, в частности, пенобетона.

Это достигается тем, что способ получения кератинсодержащего пенообразователя путем щелочного гидролиза кератинсодержащего сырья животного происхождения, включающий неполный гидролиз щелочью кератинсодержащего сырья, фильтрацию щелочного гидролизата и нейтрализацию гидролизата, согласно изобретению, неполный гидролиз щелочью кератинсодержащего сырья проводят при температуре 80-85°C, массовом соотношении Т:Ж=1:3 и непрерывном перемешивании в течение 1 часа,

нейтрализацию гидролизата проводят смесью, содержащую, по меньшей мере, две органических кислот при массовом соотношении 1:1 при температуре 80-85°C до pH 8,5,

стабилизацию полученного гидролизата сернокислыми солями переходных металлов проводят при температуре 75-85°C до pH 7.

(19) KZ (13) B (11) 31674

Изобретение относится к способу получения кератинсодержащих пенообразователей и может быть использовано в производстве ячеистых бетонов.

Известен состав пенообразователя, включающий белковый гидролизат биомассы микроорганизмов, стабилизированный омыленной абиединовой смолой /SU 850094 A1, 30.07.1981 г./.

Недостатком данного аналога является низкая кратность пен (в среднем - от 3,3 до 5,0), а также низкая устойчивость пен, исчисляемая минутами.

Известен пенообразователь, получаемый путем смешения продуктов гидролиза белков с сульфанолам, обеспечивающим получение высокой кратности пен при низкой концентрации пенообразователя в рабочем растворе, а белковый гидролизат повышает устойчивость пен /SU 1308601 A1, 07.05.1987 г./.

Недостатком данного аналога является то, что с таким составом прочность пенобетона оказывается в 1,3-1,5 раза более низкой, чем прочность пенобетона той же плотности, но полученного с белковым пенообразователем, не содержащим в своем составе синтетических поверхностно-активных веществ.

Существует ряд пенообразователей, получаемых путем стабилизации белковых гидролизатов солями переходных металлов.

Известен пенообразователь на основе щелочного гидролизата белков крови животных, стабилизированного серноокислым железом (II) /Пенообразователь ПО-6, Файвишевский М.Л. «Переработка крови убойных животных», М.: Агропромиздат, 1988, с.212-214/.

Недостатком данного аналога является низкая устойчивость полученной с его использованием пены в цементном тесте, что делает невозможным получение с этим пенообразователем пенобетона плотностью ниже 500 кг/м³.

Известен пенообразователь на основе щелочного гидролизата протеинсодержащего вещества микробного синтеза, стабилизированного серноокислым железом (III) /RU 2141930 C1, 27.11.1999 г./.

Недостатком способа является то, что пены кратностью 10-17 получают только из высококонцентрированного (10%-ного) раствора пенообразователя, что свидетельствует о его невысокой пенообразующей способности.

Известен способ получения белкового пенообразователя посредством щелочного гидролиза пера птицы и стабилизации свойств гидролизата сульфатами ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта и цинка /RU 2284308 C1, 27.09.2006 г./.

Недостатком данного аналога являются высокая продолжительность процесса гидролиза пера, достигающая 12 часов, высокий расход для получения 1 м³ пенобетона, достигающий 10-20 кг против 0,9-1,5 кг для других белковых пенообразователей.

Общим недостатком пенообразователей на основе белковых гидролизатов, стабилизированных солями металлов, является то, что вводимые в

состав пенообразователей соли хоть и повышают устойчивость пен во времени, но практически не влияют на их кратность, которая остается достаточно низкой и делает эти пенообразователи малопригодными для получения ячеистых бетонов плотностью менее 600 кг/м³.

Известен способ получения пенообразователя на основе щелочного гидролизата рогакопытного сырья, выбранный в качестве наиболее близкого аналога, включающий гидролиз высушенного рогакопытного сырья путем разварки в водном растворе едкого натра при температуре 85°C в течение 6 часов с последующим добавлением фтористого натрия, при этом после окончания гидролиза щелочный гидролизат охлаждают до комнатной температуры и фильтруют для определения нерастворенных остатков, полученный раствор нейтрализуют хлористым аммонием до pH 7,5 и стабилизируют серноокислым железом (II) /RU 2206543 C2, 20.06.2003 г./.

Недостатком данного аналога является то, что с указанным пенообразователем можно получить только низкократные пены (не более 7,5 согласно приведенным в патенте примерам при концентрации пенообразователя в пенообразующем растворе 5%).

Задачей изобретения является разработка способа получения кератинсодержащего пенообразователя из природного сырья животного происхождения с высокими показателями кратности и устойчивости пены.

Техническим результатом настоящего изобретения является повышение кратности и устойчивости рабочих пен пенообразователей, получаемых на основе кератинсодержащих гидролизатов, стабилизированных солями переходных металлов, при сохранении высокой прочности изготавливаемых с их использованием ячеистых бетонов, в частности, пенобетона.

Это достигается тем, что способ получения кератинсодержащего пенообразователя путем щелочного гидролиза кератинсодержащего сырья животного происхождения, включающий неполный гидролиз щелочью кератинсодержащего сырья, фильтрацию щелочного гидролизата и нейтрализацию гидролизата, согласно изобретению, неполный гидролиз щелочью кератинсодержащего сырья проводят при температуре 80-85°C, массовом соотношении Т:Ж=1:3 и непрерывном перемешивании в течение 1 часа,

нейтрализацию гидролизата проводят смесью, содержащую, по меньшей мере, две органических кислот при массовом соотношении 1:1 при температуре 80-85°C до pH 8,5,

стабилизацию полученного гидролизата серноокислыми солями переходных металлов проводят при температуре 75-85°C до pH 7.

В качестве кератинсодержащего сырья используют, по меньшей мере, одно сырье, выбранной из группы: измельченные до фракции менее 1 мм шерсть, рога, копыта крупного и мелкого рогатого скота, остиное перо птиц, рыбная

чешуя, белковые отходы пищевых перерабатывающих заводов.

В качестве щелочи используют 4% раствор каустической соды, а в качестве смеси органических кислот используют смесь, содержащую, по меньшей мере, две органические кислоты, выбранной из группы: лимонная кислота, уксусная кислота, стеариновая кислота, олеиновая кислота, пальмитиновая кислота.

В качестве сернокислых солей переходных металлов используют, по меньшей мере, одну сернокислую соль переходных металлов, выбранной из группы: сульфат железа (II), сульфат цинка (II), сульфат алюминия (III).

Это позволяет с большей отдачей реализовать потенциальные возможности ресурсов Казахстана, обладающего богатым запасом кератинсодержащего сырья-шерсти, измельченного до фракции менее 1 мм рог и копыт крупного и мелкого рогатого скота, острого пера птиц, белковых отходов пищевых перерабатывающих заводов, рыбной чешуи и других отходов производств на промышленных дробилках ударно-молоткового типа комбинированного с вибрационной мельницей или дезинтегратором Хинта, и увеличивать производства без дополнительных затрат на сырье и реагенты.

Способ осуществляется следующим образом.

Кератинсодержащее сырье подвергают неполному щелочному гидролизу в водной среде с Т:Ж=1:3 при температуре 80-85°C и непрерывным перемешиванием в течение 1 часа. Затем раствор щелочного гидролизата отделяют от нерастворимого остатка фильтрацией.

Сущность заявляемого изобретения проиллюстрирована следующими примерами.

Пример 1. Раствор гидролизата нейтрализуют смесью лимонной и стеариновой кислот в соотношении 1:1 по массе при температуре 80-85°C в течение 10 минут. Расход смеси кислот на 1 л щелочного гидролизата составляет 45 г.

Пример 2. Раствор гидролизата нейтрализуют смесью лимонной и олеиновой кислот в соотношении 1:1 по массе (температура, pH, продолжительность по примеру 1). Расход смеси кислот на 1 л щелочного гидролизата составляет 45 г.

Пример 3. Раствор гидролизата нейтрализуют смесью лимонной и пальмитиновой кислот в соотношении 1:1 по массе (температура, pH, продолжительность по примеру 1). Расход смеси кислот на 1 л щелочного гидролизата составляет 45 г.

Пример 4. Раствор гидролизата нейтрализуют смесью уксусной и стеариновой кислот в соотношении 1:1 по массе (температура, pH, продолжительность по примеру 1). Расход смеси кислот на 1 л щелочного гидролизата составляет 60 кг.

Пример 5. Раствор гидролизата нейтрализуют смесью уксусной и олеиновой кислот в соотношении 1:1 по массе (температура, pH, продолжительность по примеру 1). Расход смеси

органических кислот на 1 л щелочного гидролизата составляет 60 г.

Пример 6. Раствор гидролизата нейтрализуют смесью уксусной и пальмитиновой кислот в соотношении 1:1 по массе (температура, pH, продолжительность по примеру 1). Расход смеси кислот на 1 л щелочного гидролизата составляет 50 г.

Далее над нейтрализованным кератинсодержащим гидролизатом проводят процесс стабилизации сернокислыми солями переходных металлов (FeSO_4 , ZnSO_4 или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

Пример 7. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 1, стабилизируют сернокислым железом (II) при температуре 75-85°C до pH реакционной смеси 7 в течение 1 часа. Расход сернокислого железа (II) на 1 л гидролизата составляет 100 г.

Пример 8. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 1, стабилизируют сернокислым цинком (II) (температура, pH, продолжительность по примеру 7). Расход сернокислого цинка (II) на 1 л гидролизата составляет 110 г.

Пример 9. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 1, стабилизируют сернокислым алюминием (III) (температура, pH, продолжительность по примеру 7). Расход сернокислого алюминия (III) на 1 л гидролизата составляет 150 г.

Пример 10. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 2, стабилизируют сернокислым железом (II) (температура, pH, продолжительность по примеру 7). Расход сернокислого железа (II) на 1 л гидролизата составляет 100 г.

Пример 11. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 2, стабилизируют сернокислым цинком (II) (температура, pH, продолжительность по примеру 7). Расход сернокислого цинка (II) на 1 л гидролизата составляет 110 г.

Пример 12. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 2, стабилизируют сернокислым алюминием (III) (температура, pH, продолжительность по примеру 7). Расход сернокислого алюминия (II) на 1 л гидролизата составляет 150 г.

Пример 13. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 3, стабилизируют сернокислым железом (II) при температуре 75-85°C до pH реакционной смеси 7 в течение 1 часа. Расход сернокислого железа (II) на 1 л гидролизата составляет 100 г.

Пример 14. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 3, стабилизируют сернокислым цинком (II) (температура, pH, продолжительность по примеру 7). Расход сернокислого цинка (II) на 1 л гидролизата составляет 110г.

Пример 15. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 3, стабилизируют сернокислым алюминием (III) (температура, pH, продолжительность по примеру 7). Расход сернокислого алюминия (III) на 1 л гидролизата составляет 150 г.

Пример 16. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 4, стабилизируют сернокислым железом (II) при температуре 75-85°C до pH реакционной смеси 7 в течение 1 часа. Расход сернокислого железа (II) на 1 л гидролизата составляет 100 г.

Пример 17. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 4, стабилизируют сернокислым цинком (II) (температура, рН, продолжительность по примеру 7). Расход сернокислого цинка (II) на 1 л гидролизата составляет 110 г.

Пример 18. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 4, стабилизируют сернокислым алюминием (III) (температура, рН, продолжительность по примеру 7). Расход сернокислого алюминия (III) на 1 л гидролизата составляет 150 г.

Пример 19. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 5, стабилизируют сернокислым железом (II) (температура, рН, продолжительность по примеру 7). Расход сернокислого железа (II) на 1 л гидролизата составляет 100 г.

Пример 20. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 5, стабилизируют сернокислым цинком (II) (температура, рН, продолжительность по примеру 7). Расход сернокислого цинка (II) на 1 л гидролизата составляет 110 г.

Пример 21. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 5, стабилизируют сернокислым алюминием (III) (температура, рН, продолжительность по

примеру 7). Расход сернокислого алюминия (III) на 1 л гидролизата составляет 150 г.

Пример 22. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 6, стабилизируют сернокислым железом (II) при температуре 75-85°C до рН реакционной смеси 7 в течение 1 часа. Расход сернокислого железа (II) на 1 л гидролизата составляет 100 г.

Пример 23. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 6, стабилизируют сернокислым цинком (II) (температура, рН, продолжительность по примеру 7). Расход сернокислого цинка (II) на 1 л гидролизата составляет 110г.

Пример 24. Гидролизат, нейтрализованный по примеру 6, стабилизируют сернокислым алюминием (III) (температура, рН, продолжительность по примеру 7). Расход сернокислого алюминия (III) на 1 л гидролизата составляет 150 г.

Кератинсодержащий пенообразователь был протестирован и на основании протоколов испытаний и акта анализа состояния производства признан соответствующей требованиям безопасности (качества), установленным в ГОСТ 24211-2008 «Добавка для бетонов и строительных растворов. ОТУ» (таблицы 1, 2).

Таблица 1

№	Определяемые характеристики	Образец пенообразователя по примеру 7					
1	Устойчивость пены, в минутах (-) устойчивости нет (+) устойчивость есть	60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +
		Образец пенообразователя по примеру 8					
		60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +
		Образец пенообразователя по примеру 9					
		60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +
		Образец пенообразователя по примеру 10					
		60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +
		Образец пенообразователя по примеру 11					
		60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +
		Образец пенообразователя по примеру 12					
		60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +
		Образец пенообразователя по примеру 13					
		60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +
		Образец пенообразователя по примеру 14					
		60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +
		Образец пенообразователя по примеру 15					
		60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +
		Образец пенообразователя по примеру 16					
		60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +
		Образец пенообразователя по примеру 17					
		60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +
		Образец пенообразователя по примеру 18					
		60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +
		Образец пенообразователя по примеру 19					
60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +		
Образец пенообразователя по примеру 20							
60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +		
Образец пенообразователя по примеру 21							
60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +		
Образец пенообразователя по примеру 22							
60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +		
Образец пенообразователя по примеру 23							
60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +		
Образец пенообразователя по примеру 24							
60 +	120 +	180 +	240 +	300 +	Сутки +		

Таблица 2

№	Определяемые характеристики	Образец пенообразователя по примеру 7		
		1,0 л	1,2 л	1,5 л
1	Кратность пены	10	12	выше 15
		Образец с пенообразователя по примеру 8		
		10	12	выше 15
		Образец пенообразователя по примеру 9		
		10	12	выше 15
		Образец пенообразователя по примеру 10		
		10	12	выше 15
		Образец пенообразователя по примеру 11		
		10	12	выше 15
		Образец пенообразователя по примеру 12		
		10	12	выше 15
		Образец пенообразователя по примеру 13		
		10	12	выше 15
		Образец с пенообразователя по примеру 14		
		10	12	выше 15
		Образец пенообразователя по примеру 15		
		10	12	выше 15
		Образец пенообразователя по примеру 16		
		10	12	выше 15
		Образец пенообразователя по примеру 17		
		10	12	выше 15
		Образец пенообразователя по примеру 18		
		10	12	выше 15
		Образец пенообразователя по примеру 19		
10	12	выше 15		
Образец с пенообразователя по примеру 20				
10	12	выше 15		
Образец пенообразователя по примеру 21				
10	12	выше 15		
Образец пенообразователя по примеру 22				
10	12	выше 15		
Образец пенообразователя по примеру 23				
10	12	выше 15		
Образец пенообразователя по примеру 24				
10	12	Выше 15		

Настоящее изобретение позволяет получать кератинсодержащие пенообразователи, которые отличаются высокими кратностью и устойчивостью получаемых рабочих пен при изготовлении ячеистого бетона и обеспечивают высокую прочность изготавливаемого с их использованием пенобетона.

На основании проведенных испытаний кератинсодержащий пенообразователь не

вспыхивает и не воспламеняется. Образцы кератинсодержащего пенообразователя относятся к первому классу строительных материалов в соответствии с критериями удельной эффективной активности естественных радионуклидов, не имеют вредных выбросов в воздушную среду и не токсичны (таблица 3).

Таблица 3

Наименование показателей	Нормы НД	Фактические показатели	НД на методы испытаний
Токсичность	Не более 2 баллов	Менее 1 балла	Инструкция №7.04.003.97
Выделение вредных химических веществ в воздушную среду, мг/м ³ :			
Бутилацетат	Не более 0,1	Не обнаружено	Инструкция №7.04.003.97
Ксилол	Не более 0,2	Не обнаружено	Инструкция №7.04.003.97
Ацетон	Не более 0,35	Не обнаружено	Инструкция №7.04.003.97
Формальдегид	Не более 0,01	Не обнаружено	Инструкция №7.04.003.97

Наименование показателей	Нормы НД	Фактические показатели	НД на методы испытаний
Радиологические показатели			
Удельная эффективная активность, Бк/кг	До 370	50,2	ГОСТ 30108-94

Таким образом, настоящее техническое решение обеспечивает получение кератинсодержащего пенообразователя, водные растворы которого позволяют получать высокоустойчивые (более суток) пены кратностью 10-15 и более, пригодные по своим свойствам для производства ячеистых бетонов.

Заявляемый способ получения кератинсодержащего пенообразователя имеет существенные преимущества перед известными:

1. кратность пены повышенная - от 10-15 и выше, и позволяет регулировать объем рабочей пены в соответствии с маркой ячеистого бетона;

2. устойчивость пены превышает 2 часов и продолжительность устойчивости кератинового (белкового) «каркаса» превышает сутки;

3. пена из рабочего пенообразующего раствора с употреблением 1-1,5 л пенообразователя обладает эффектом «ломающейся» пены;

4. способен удерживать любое количество заполнителя (песка и другого материала);

5. дает возможность производить любую марку ячеистого бетона от марки М300 до М1800;

7. сокращает использование водопотребления в производстве пенобетона и может легко использовать требуемое ГОСТами водоцементное отношение в продукции.

6. позволяет съем пеноблочного материала из опалубков за 12-16 часов без дополнительных добавок ускоряющих схватывание цемента, что позволяет значительно повысить производительность производства ячеистого бетона в 2 раза.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения кератинсодержащего пенообразователя путем щелочного гидролиза

кератинсодержащего сырья животного происхождения, включающий неполный гидролиз щелочью кератинсодержащего сырья, фильтрацию щелочного гидролизата и нейтрализацию гидролизата, *отличающийся* тем, что неполный гидролиз щелочью кератинсодержащего сырья проводят при температуре 80-85°C, при массовом соотношении Т:Ж=1:3 и непрерывном перемешивании в течение 1 часа, нейтрализацию гидролизата проводят смесью, содержащую, по меньшей мере, две органических кислот при массовом соотношении 1:1 при температуре 80-85°C до pH=8,5, стабилизацию полученного гидролизата сернокислыми солями переходных металлов проводят при температуре 75-85°C до pH=7.

2. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что в качестве кератинсодержащего сырья используют, по меньшей мере, одно сырье, выбранной из группы: измельченные до фракции менее 1 мм шерсть, рога, копыта крупного и мелкого рогатого скота, острое перо птиц, рыбная чешуя, белковые отходы пищевых перерабатывающих заводов.

3. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что в качестве щелочи используют 4% раствор каустической соды.

4. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что в качестве смеси органических кислот используют смесь, содержащую, по меньшей мере, две органических кислоты, выбранной из группы: лимонная кислота, уксусная кислота, стеариновая кислота, олеиновая кислота, пальмитиновая кислота.

5. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что в качестве сернокислых солей переходных металлов используют, по меньшей мере, одну сернокислую соль переходных металлов, выбранной из группы: сульфат железа (II), сульфат цинка (II), сульфат алюминия (III).