

## СТРУКТУРА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ГИПСОВОМ ВЯЖУЩЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОАКТИВИРОВАННОГО ДЕФЕКТАТА

Старостина И.В.<sup>1</sup>, Федорина М.Ю.<sup>1</sup>, Кузина Е.М.<sup>1</sup>

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

В работе отмечается, что разработка технологических решений по утилизации крупнотоннажных шламовых отходов сахарного производства – дефектата, с получением новой продукции улучшенного качества, является в настоящее время актуальной задачей. Проведены исследования по оценке влияния условий термической активации дефектата на морфологию гидратных новообразований и структуру композиционных материалов с его использованием на основе гипсовых вяжущих. Показано, что введение термически активированного дефектата в количестве 5% взамен гипсового вяжущего позволяет увеличить прочностные свойства композиционных материалов. Наиболее предпочтительный режим активации – 250 °С, термоудар, способствует формированию мелкокристаллической высокоплотной структуры композита и увеличению прочности на сжатие готовых материалов в 2,3 раза по сравнению с образцами на чистом гипсовом вяжущем без использования дефектата.

Ключевые слова: дефектат, композиционный материал, термоактивация, мягкий нагрев, термоудар, гидратные новообразования, кристаллическая структура, прочностные свойства.

## THE STRUCTURE OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON GYPSUM BINDER WITH THE USE OF THERMALLY-ACTIVATED DEFECATE

Starostina I.V.<sup>1</sup>, Fedorina M.Y.<sup>1</sup>, Kuzina E.M.<sup>1</sup>

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

It is pointed out in the work, that designing technological solutions for recycling the bulk saccharified sludge residues – defecate, with obtaining new product of the improved quality, is a relevant objective now. There was carried out a research of evaluating the conditions of the thermal activation of defecate on the morphology of hydrated newgrowths and the structure of gypsum-binder-based composite materials, containing it. It is demonstrated, that adding the thermally-activated defecate in amount of 5% instead of gypsum binder allows increasing the strength properties of composite materials. The most preferable mode of activation is 250 °C, i.e., thermal shock, which contributes to the forming of finely-crystalline high-density structure of the composite and to the improvement of compressive strength of the resulting materials by 2,3 times compared with samples with pure gypsum binder without defecate.

Keywords: defecate, composite material, thermal activation, soft heating, thermal shock, hydrated newgrowths, crystalline structure, strength properties.

Сахарная промышленность как перерабатывающая отрасль агропромышленного комплекса относится к наиболее материалоемкой, в которой объем потребляемого сырья в несколько раз превышает выход готовой продукции. К числу многотоннажных отходов данного производства относятся: транспортно-мочный осадок, отсев, отходы извести, производственные сточные воды, свекловичный жом, меласса и фильтрационный осадок. Фильтрационный осадок (дефектат) – известково-кальциевый материал, образующийся в процессе очистки диффузионного сока известью. Общий объем образования дефектата составляет 10-15% от массы перерабатываемого свекловичного сырья. Только на территории Воронежской области к концу прошлого века было уже накоплено более 7,5 млн. т дефектата [1]. В Белгородской области в настоящее время насчитывается 11 сахарных заводов, в результате работы

которых образуется около 300 тыс. т. дефеката в год.

**Цель исследования.** В настоящее время большая часть дефеката используется в сельском хозяйстве для минерализации почв. Однако органические вещества, содержащиеся в дефекате, при попадании в почву способствуют интенсивному развитию микроорганизмов и вызывают образование серой гнили сахарной свеклы и других сельскохозяйственных культур [2]. Проведенные исследования по определению способов утилизации дефеката позволили также рекомендовать его использование в производстве силикатного и керамического кирпича, силикатных красок [3], термообработанный дефекат может эффективно использоваться в качестве адсорбента для очистки сточных вод от тяжелых металлов, нефтепродуктов, жиров, масел и красителей [4]. Однако, до настоящего времени дефекат эффективно не используется и продолжает накапливаться на шламохранилищах. Поэтому рассмотрение новых, эффективных направлений утилизации дефеката остается актуальной задачей.

Целью нашей работы была разработка нового перспективного способа утилизации шламового отхода сахарного производства – дефеката в технологиях получения композиционных строительных материалов на основе гипсовых вяжущих. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение основных свойств дефеката – нанодиспергированного техногенного сырья;
- изучение возможности использования термоактивированного дефеката в качестве высокодисперсного наполнителя композиционных материалов на основе гипсовых вяжущих;
- исследование влияния различных условий термоактивации дефеката на структуру гипсовой вяжущей матрицы и основные физико-механические свойства гипсовых композиционных материалов.

Решение поставленных задач позволит:

- эффективно утилизировать шламовые карбонатные шламы сахарного производства – дефеката;
- расширить сырьевую базу строительного производства;
- увеличить номенклатуру выпускаемых строительных материалов с высокими эксплуатационными свойствами;
- снизить объемы хранения промышленных отходов;
- высвободить сельскохозяйственные территории;
- улучшить экологическую ситуацию в регионах.

**Объекты и методы исследования.** По результатам рентгенофазового анализа основным минералом дефеката является кальцит (рис.1).

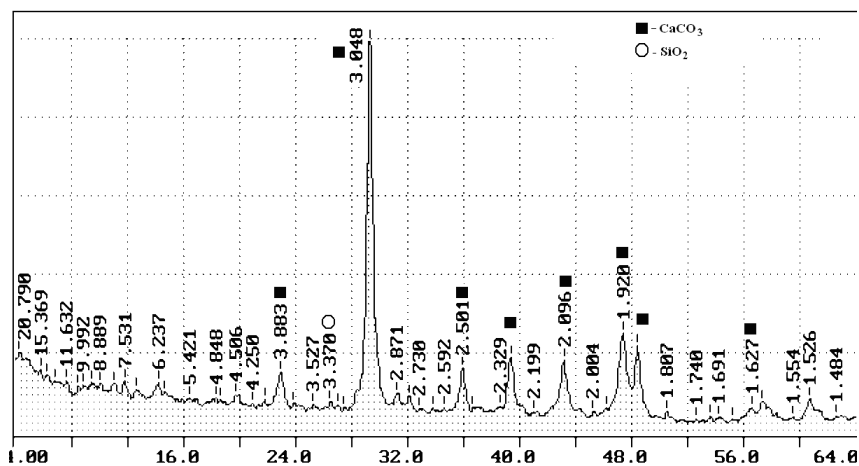


Рис. 1. Рентгенограмма исходного дефекта

Дифракционные максимумы  $\text{CaCO}_3$  ( $d(\text{Å}) = 3,883; 3,048; 2,501; 2,096; 1,92; 1,627$ ) сдвинуты в сторону больших значений относительно табличных данных, что указывает на дефектность структуры, обусловленную химической предисторией образования

шлама и высокой удельной поверхностью. Это и позволяет рассматривать дефект в качестве тонкодисперсного наноструктурированного наполнителя-модификатора в технологии получения композиционных строительных материалов.

Модификацию дефекта производили термическим способом при температурах 200°C, 250°C и 300°C по режимам:

- мягкий нагрев – материал помещали в холодную печь и нагревали до заданной температуры, выдерживали в течение 1 час и охлаждали;
- термоудар – материал помещали в печь, предварительно нагретую до заданной температуры, выдерживали в течение 1 час, затем охлаждали.

**Результаты исследования и их обсуждение.** В результате термической обработки дефекта происходит удаление адсорбционно-связанной воды и, начиная с 250°C частичная декарбонизация пор каналов и наружной поверхности кальцита, разложение сахаратов кальция с образованием ионов  $\text{Ca}^{+2}$ , что сопровождается увеличением дисперсности частиц шлама (табл. 1) и химической активацией поверхности, что хорошо согласуется с результатами исследований Тарасовой Г.И. [6]. Образование свободного CaO на поверхности дефекта, термообработанного при 250°C и 300°C, подтверждается результатами рентгенофазового анализа - появляется дифракционный максимум, характерный для портландита ( $d(\text{Å})= 4,928$ ), и увеличением pH водной вытяжки с до 9,25-9,53 при 300°C (табл. 1).

Гипсовые композиционные материалы имеют потенциальную возможность более существенного повышения прочностных свойств за счет структурирования межфазных слоев на границе нанодисперсный модификатор - минеральная матрица. Исходя из основных положений синергетики дисперсно-наполненных композитов [5] в граничном слое по поверхности нанодисперсных добавок наблюдается образование ориентационно-структурированной оболочки. Это способствует сближению отдельных частиц композиционных материалов, их взаимодействию между собой, в результате чего в зазорах между частицами происходит формирование пленочной структуры матрицы, обеспечивая возрастание прочности, повышение водостойкости и долговечности композита.

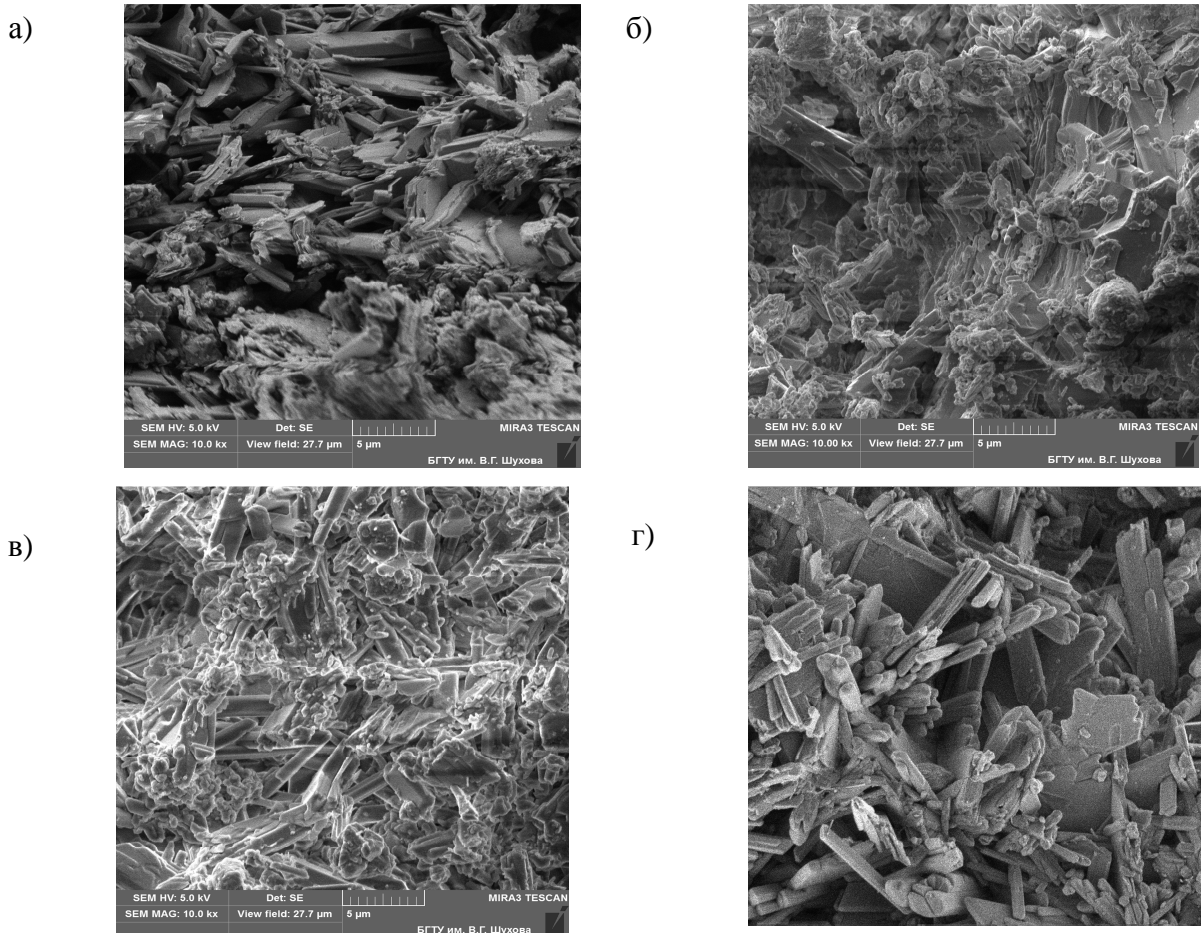
Зависимость рН водной вытяжки дефеката от условий термообработки

Температура обработки дефеката, °С	рН водной вытяжки дефеката при режимах обработки	
	термоудар	мягкий нагрев
100	7,70	7,81
200	7,97	8,28
250	8,62	9,03
300	9,25	9,53

Кроме того, на прочность структурных связей между вяжущими и наполнителями на границе раздела фаз значительное влияние оказывает химическая и энергетическая неоднородность поверхности самих твердых наполнителей, что обусловлено концентрацией активных центров, участвующих в процессах адсорбции и химических реакциях, в контактообразовании с вяжущими веществами, а, следовательно, и в структурообразовании всего композиционного материала. Регулируя взаимодействие в контактной зоне, можно целенаправленно управлять процессами синтеза композиционных материалов и прогнозировать их свойства. Все технологические факторы, позволяющие значительно изменить энергетическое состояние, а, следовательно, и реакционной способности поверхности твердых веществ, используемых в качестве микронаполнителей и модификаторов, условно можно разделить на механические, химические и термические.

В данной работе рассматривается влияние условий термического активирования поверхности дисперсных частиц дефеката на структуру, а, следовательно, и основные физико-механические свойства гипсовых композиционных материалов с его использованием. Дефекат исходный и термообработанный вводили в состав сырьевой смеси на основе гипсового вяжущего  $\beta$ -модификации в количестве от 5 до 25 % взамен вяжущего.

Анализ структуры модифицированной гипсовой матрицы с использованием комплекса физико-химических методов исследований показал интенсификацию процессов гидрато- и структурообразования гипсового вяжущего при введении дефеката как исходного, так и термоактивированного. Т.е. дефекат в составе твердеющей системы гипс - вода играет роль катализатора, способствующего образованию гидратных форм. Кроме того, дефекат является микронаполнителем, обеспечивая заполнение макропор, дополнительно уплотняя и упрочняя структуру гипсового композита. При этом увеличивается площадь зоны контакта и прочность сцепления частиц шлама с гипсовой матрицей. Активация поверхности частиц дефеката в результате термообработки способствует интенсификации физико-химических процессов гидратации и твердения гипса, и образования кристаллического сростка с гипсовой матрицей, отличающегося высокой прочностью.



*Рис. 2. Микроструктура кристаллических новообразований гипсовых композиционных материалов, содержащих дефект в количестве 5%: а – исходный дефект; б – термообработанный при 200°C, мягкий нагрев; в – термообработанный при 250°C, термоудар; г – термообработанный 300°C, термоудар.*

Отмечено изменение морфологии кристаллогидратных новообразований, которая существенно образом влияет на конечную структуру и физико-механические свойства получаемого композита. Введение исходного дефекта приводит к образованию мелкокристаллической структуры (рис. 2 - а). Введение дефекта, термообработанного при 250°C по режиму мягкий нагрев, приводит к формированию хорошо закристаллизованных крупных частиц гипса пластинчатой и призматической форм, с повышенной площадью контактных зон (рис. 2 - б), что обеспечивает увеличение прочности на сжатие готовых композиционных материалов на 15% по сравнению с использованием неактивированного дефекта (рис.3).

Замена части гипсового вяжущего на дефект, обработанный при той же температуре (250°C), но по режиму термоудар, способствует формированию мелкокристаллической высокоплотной структуры композита, что обеспечивает увеличение прочности на сжатие готовых композиционных материалов в 2,3 раза (19,2 МПа) по сравнению с образцами на чистом гипсовом вяжущем без использования дефекта (8,2 МПа) (рис. 3).

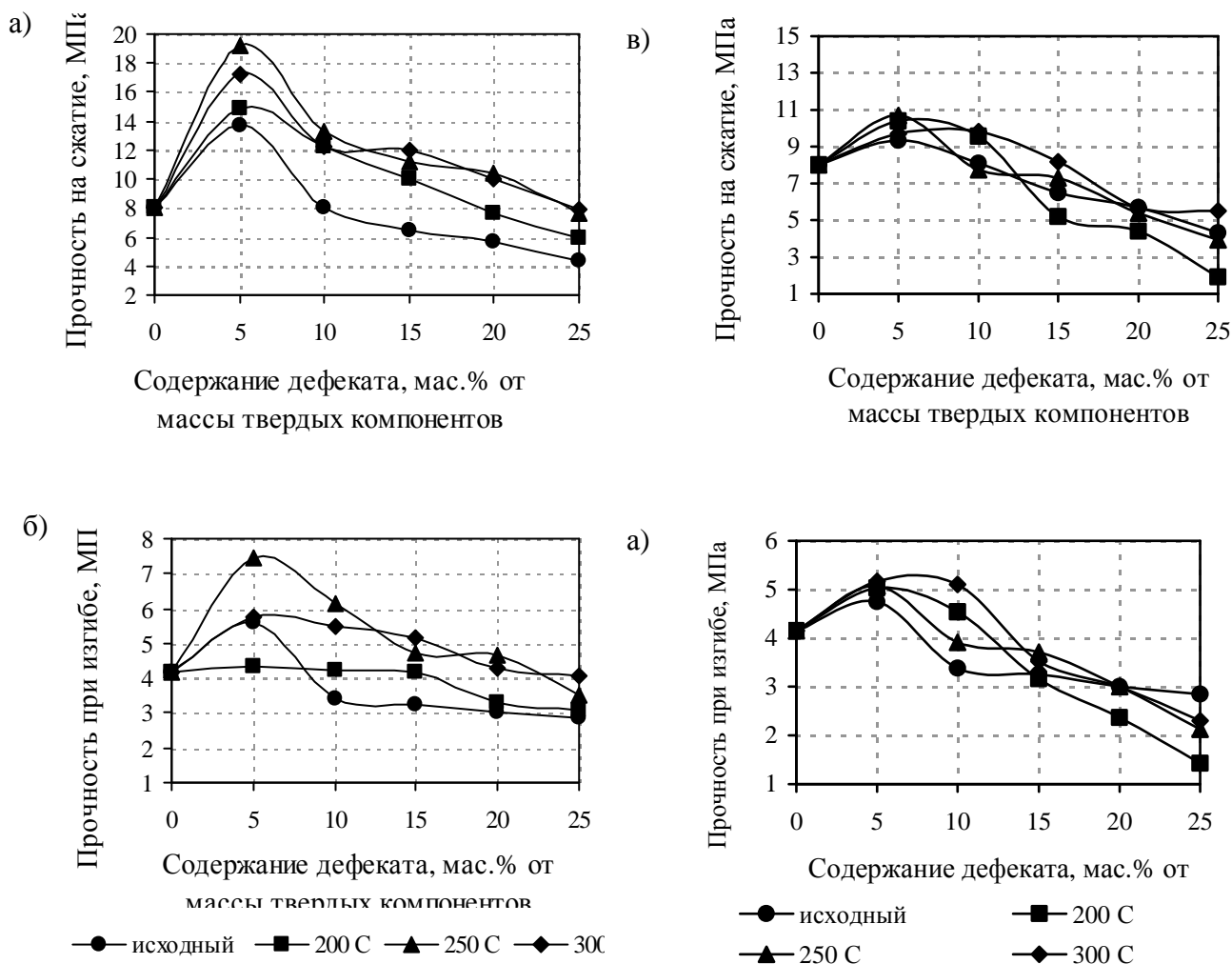


Рис.3. Физико-механические свойства композиционных материалов на гипсовом вяжущем с использованием дефеката, термообработанного по режимам:  
а, б – термоудар; в, г – мягкий нагрев.

Увеличение температуры обработки дефеката до 300°C как по режиму мягкий нагрев, так и термоудар, согласно микроскопическим исследованиям (рис. 2 – б, в), изменяет морфологию гидратных новообразований гипсовой матрицы - формируются преимущественно игольчатые и призматические формы с пониженным числом контактов, которые выполняют микроармирующую функцию, обеспечивая, главным образом, увеличение прочности при изгибе образцов получаемого композиционного материала.

**Выводы.** Таким образом, введение термически активированных шламовых отходов сахарного производства (дефеката) в количестве 5% взамен гипсового вяжущего позволяет увеличить прочностные свойства гипсовых композиционных материалов. Наиболее предпочтительный режим активации – 250 °С, термоудар, что позволяет увеличить прочностные свойства готовых изделий в 2,3 раза по сравнению чисто гипсовыми материалами.

## Список литературы

1. Смольянинов В.В., Фурсов В.М., Наволкин В.В. О чистоте дефеката //Сахарная промышленность. 1995. № 2. С. 18-19.
2. Состояние окружающей природной среды Белгородской области в 2003 году (Ежегодный доклад)/ Главное управление природных ресурсов и охраны окружающей среды МПР России по Белгородской области. Белгород. 2004. 89с.
3. Тарасова Г.И., Павлова М.В. Исследование возможности использования термолитного дефеката в качестве наполнителя в силикатные краски // Безопасность жизнедеятельности, 2012. № 8. С. 26-28.
4. Ельников Д.А., Свергузова Ж.А., Свергузова С.В. Влияние температуры обработки дефеката на эффективность очистки модельных растворов от красителей // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. № 2. С.144-147.
5. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Авдеев Р.И., Соломатов В.И. Синергетика дисперсно-наполненных композитов. М.: ЦКТ, 1999. 252 с.
6. Тарасова Г.И. Перспективные способы очитки побочных продуктов и утилизации отходов сахарного производства: монография. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. 150 с.

### Рецензенты:

Ильина Т.Н., д.т.н., профессор кафедры теплогазоснабжения и вентиляции архитектурно-строительного института Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова», г.Белгород;

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