

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Аунг Хтут Тху

**Получение композиционных материалов на основе продуктов
переработки рисовой шелухи**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
доцент Захаров А. И.

Москва - 2020 год

Оглавление

Список принятых сокращений	4
Введение	4
1. Аналитические обзор литературы	9
1.1 Рисовая шелуха, как крупнотоннажный отход сельского хозяйства.....	9
1.1.1 Основные растительные источники кремнезёма	12
1.2 Кремний в растении риса. Химический состав и структура шелухи риса	14
1.3 Использование рисовой шелухи в качестве топлива, удобрения и корма.	23
1.4 Использование рисовой шелухи в качестве сырья для получения органических и неорганических продуктов	27
1.4.1 Получение органических продуктов.....	27
1.4.2 Получение неорганических продуктов.....	29
1.5 Синтез силиката натрия (жидкого стекла), его структура и свойства	45
1.5.1 Структура и свойства жидкого стекла (ЖС)	45
1.5.2 Молекулярные структуры в силикатных связующих	47
1.5.3 Модификация жидкого стекла (введение добавки)	50
1.5.4 Производство жидкого стекла.....	55
1.5.5 Получение жидкого стекла из кремнезема рисовой шелухи	61
1.5.6 Использование жидких стекол в композиционных материалах	65
1.6 Использование рисовой шелухи в композиционных материалах	67
Выводы по аналитическому обзору	74
2. Методическая часть	75
2.1 Исходные материалы	75
2.2 Методы исследований	76
2.2.1 Определение содержания влаги	76
2.2.2 Определение размера частиц.....	76
2.2.3 Определение зольности	77
2.2.4 Дифференциально–термический анализ (ДТА), термогравиметрия и сканирующая калориметрия (ДСК)	77
2.2.5 Качественный рентгенофазовый анализ (РФА).....	77
2.2.6 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	77
2.2.7 Определение элементного состава	78
2.2.8 Определение насыпной плотности	78
2.2.9 Методика определения кажущейся плотности	78
2.2.10 Определение линейной усадки.....	79
2.2.11 Определение механической прочности	79
2.2.12 Определение теплопроводности	79
2.2.13 Определение плотности и прочности формовочных смесей.....	80
2.2.14 Определение газопроницаемости формовочных смеси	81

2.2.15	Определение водопоглощения и набухания композиционных материалов	81
2.2.16	Определение вязкости жидкого стекла.....	82
2.2.17	Определение плотности жидкого стекла	82
2.2.18	Определение модуля жидкого стекла	83
2.2.19	Исследование пленок отвержденного жидкого стекла	84
2.2.20	Определение угла смачивания	84
2.2.21	Определение огнестойкости.....	86
3.	Экспериментальная часть	86
3.1	Получение и исследование кремнезема из рисовой шелухи различного происхождения.....	86
	Выводы.....	107
3.2	Получение растворимого стекла из рисовой шелухи и ее золы.....	110
3.2.1	Получение жидкого стекла из кремнезема рисовой шелухи автоклавным способом.....	111
3.2.2	Получение жидкого стекла из кремнезема рисовой шелухи безавтоклавным способом.....	116
3.2.3	Получение жидкого стекла способом прямой варки	120
3.2.4	Исследование размеров наночастиц в синтезированном ЖС	125
	Выводы.....	131
3.3	Получение жидкостекольных формовочных смесей с использованием синтезированного жидкого стекла.....	132
	Выводы.....	147
3.4	Получение композитных материалов для строительства из продуктов переработки РШ.....	149
3.4.1	Теплоизоляционный материал	153
3.4.2	Конструкционно-теплоизоляционный материал	164
	Выводы.....	172
3.5	Технико-экономические аспекты производства композиционных материалов на основе рисовой шелухи	173
	Выводы.....	178
	Основные выводы исследования	179
	Список Литературы	181

Список принятых сокращений

РШ	рисовая шелуха
ЗРШ	зола рисовой шелухи
ДТА	дифференциально-термический анализ
ДСК	дифференциально-сканирующая калориметрия
ТГ	термогравиметрический анализ
РФА	Рентгенофазовый анализ
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ЖС	жидкое стекло
ХТС	холоднотвердеющая смесь
ДСП	древесно-стружечная плита

Введение

Актуальность темы исследования. Рис относится к одной из трех основных сельскохозяйственных культур и является основным источником питания целого ряда густонаселенных стран. При выращивании риса ежегодно накапливается большое количество отходов, прежде всего, рисовой шелухи (РШ). Несмотря на значительное количество разработок способов утилизации шелухи, большая часть ее не утилизируется, что увеличивает экологическую нагрузку на окружающую среду.

Присутствующий в шелухе гель кремниевой кислоты, обуславливает возможность получения ценных кремнийсодержащих продуктов. Значительная часть научных работ посвящена получению из РШ соединений кремния. Однако наиболее эффективной представляется комплексная переработка РШ, позволяющая использовать ее неорганическую и органическую составляющие. Результатом переработки могут быть

композиционные материалы, сочетающие в себе низкую плотность и достаточную прочность дешевой органической части РШ, долговечность и температурную устойчивость неорганического продукта переработки.

Актуальность работы определяется решением задачи утилизации многотоннажных сельскохозяйственных отходов, сочетающим использование их органической и неорганической частей и получением продуктов имеющих потребительскую ценность.

Объект исследования: технология и способы синтеза композиционных материалов из рисовой шелухи для строительства.

Предмет исследования: процессы синтеза натриевого жидкого стекла с использованием кремнезема, полученного из рисовой шелухи, технология конструкционных теплоизоляционных материалов на основе продуктов переработки рисовой шелухи и исследование их свойств.

Целью исследования является получение композиционных материалов теплоизоляционного и теплоизоляционно-конструкционного назначения на основе продуктов переработки рисовой шелухи и определение их свойств.

Для достижения этой цели были решены следующие **задачи**:

1. Изучен состав и строение РШ производства Республики Мьянма и проведено сравнение ее с аналогичными отходами других регионов.
2. Изучено влияние условий термообработки РШ с целью получения сырья для производства неорганического связующего – жидкого стекла (ЖС).
3. Исследованы возможные способы синтеза жидкого стекла на основе кремнезема РШ и установлены параметры синтеза, позволяющие обеспечить его высокое качество.
4. Установлена эффективность использования синтезированного ЖС в качестве связки для изготовления формовочных смесей, используемых для литья металлов.

5. Получены теплоизоляционные и теплоизоляционно-конструкционные композиционные материалы строительного назначения из РШ и продуктов ее переработки.

Научная новизна исследования определяется следующими положениями:

1. Показано, что синтез растворимого силиката натрия (жидкого стекла) с использованием РШ и кремнезема, полученного термообработкой рисовой шелухи, можно проводить как автоклавным, так и безавтоклавным способами, причем наиболее стабильные результаты (модуль жидкого стекла - 2,5 и плотность - 1,36 г/см³) достигаются при автоклавном способе производства;
2. Установлено, что жидкое стекло, синтезированное с использованием кремнезема РШ, содержит фрагменты наночастиц анионов кремниевых поликислот с большей средневзвешанной степенью полимеризации (в 2 раза – 30 и 60), чем стандартное, и позволяет получить формовочные смеси холодного твердения, отличающиеся повышенной прочностью;
3. С максимальным использованием продуктов переработки отходов производства риса разработаны рецепты смесей (содержание жидкостекольной связки и наполнителей рисовой шелухи разных фракций и ее золы) и определены технологические параметры, позволяющие получить композиционные материалы строительного назначения, сравнимые по основным свойствам (плотности, прочности, теплопроводности и стойкости к воде) с материалами на основе цементных и полимерных связующих.

Практическая значимость работы:

- определены параметры синтеза активного кремнезема РШ Республики Мьянма для производства ЖС, а также параметры синтеза жидкого стекла из кремнезема РШ;

- с использованием синтезированного ЖС получены формовочные смеси – с большей манипуляторной прочностью, что позволяет увеличить производительность процесса и уменьшить шероховатость отливок. С их применением получены отливки чугуновых деталей с хорошим качеством поверхности. Разработанные смеси могут быть рекомендованы для мелкосерийного производства крупногабаритных деталей;
- с использованием продуктов переработки отходов производства риса получены композиционные материалы теплоизоляционного и теплоизоляционно-конструкционного назначения с высокими рабочими характеристиками.
- разработана технологическая схема производства композиционных материалов строительного назначения с использованием в качестве сырья РШ.

Положения, выносимые на защиту

- результаты исследований по синтезу жидкого натриевого стекла из РШ и ее золы;
- результаты исследований по получению холодно-твердеющих смесей отливки металлов с использованием синтезированных жидких стекол;
- параметры получения композиционных материалов на основе продуктов переработки отходов выращивания риса и их свойства;
- технологическая схема комплексной переработки РШ.

Степень достоверности. Достоверность результатов обеспечивается использованием стандартных методик определения характеристик, использованием современных физико-химических методов исследований, воспроизводимостью результатов, соблюдением принципов комплексного подхода при анализе и интерпретации экспериментальных данных, применением статистических методов оценки погрешности при обработке экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя: заключается в сборе и анализе литературных данных, планировании и проведении экспериментальной работы, последующей обработке и анализе результатов, подготовке материалов конференций и статей, представлении результатов работы на международных и российских конференциях и семинарах. Результаты исследования являются оригинальными и получены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация результатов исследования. Основные результаты работы представлены и обсуждены на Международных конгрессах и конференциях :«Успехи в химии и химической технологии» МКХТ-2017, «Химическая технология функциональных наноматериалов», Москва, 2017 г, РХТУ им. Д.И. Менделеева, на XXII Международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр», Томск, 2018 г, на Международной научно-практической конференции, «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность (ЭПЭБ)», г. Севастополь, 2019, на IX Международной конференции по достижениям в области биоинформатики, биотехнологии и инженерии окружающей среды, Рим, Италия, 2019, на Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии-2020» г. Минск, Беларусь.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, 8 тезисов докладов.

Структура и объём диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав и списка литературы, содержит 202 страниц машинописного текста, 58 таблиц и 62 рисунка. Список литературы включает 212 источников.

1. Аналитические обзор литературы

1.1 Рисовая шелуха, как крупнотоннажный отход сельского хозяйства

В настоящее время во всем мире уделяется большое внимание разработке ресурсосберегающих технологий, вовлекающих в хозяйственный оборот отходы производства. Основными причинами такого внимания являются как экономические выгоды, обеспечиваемые использованием очень дешевых материалов, так и одновременное эффективное решение экологических задач защиты биосферы [1].

Особую роль в создании таких технологий имеет использование сельскохозяйственных отходов, как возобновляемых источников сырья, которые могут найти промышленное применение в производстве различных материалов, что может помочь сэкономить энергию, сократить долю себестоимости, приходящуюся на сырье, и уменьшить воздействие на окружающую среду. Наиболее массовыми побочными продуктами сельского хозяйства являются отходы производства рисового зерна, такие как солома и шелуха [2].

В отходах производства риса как потенциального сырья для различных производств, прежде всего, привлекает внимание высокое содержание кремния в микропористой органической матрице, что определяет широкие возможные области применения отходов как сырья для получения как материалов с выраженными сорбционными свойствами, проявляющимися после термической обработки (высокозольные активные угли), так и элементарного кремния [3].

Рис является одним из самых ценных пищевых продуктов в мире, занимает первое место по валовому сбору урожая и второе место по площади возделывания в мире после пшеницы [4].

Ежегодно в мире производится около 600 миллионов тонн риса, что приводит к образованию около 120 миллионов тонн РШ. Основными производителями этой культуры являются Китай (33 % мирового урожая) и Индия (25 %). Производство риса развивается крупными производителями, такими как США, Пакистан, Южная Корея, Египет, Юго-Восточная Азия и Африка, а также Южная Америка; в странах бывшего СССР основными производителями являются Россия, Узбекистан и Казахстан [5].

Более 90 % риса в мире производится и потребляется в Азиатско-Тихоокеанском регионе [6].

Три четверти (75 %) мирового экспорта риса приходится на азиатские страны, объем поставок которых составляет \$15,6 млрд. Ниже, в таблице 1, приведены 10 стран – крупнейших экспортеров риса в 2017 году [7].

Таблица 1 – Страны – основные экспортеры риса [7]

Страна	Экспорт риса, млрд. \$	Доля в мировом объеме экспорта риса, %
Индия	5,5	26,3
Таиланд	5,2	24,9
США	1,8	8,5
Пакистан	1,7	8,4
Вьетнам	1,6	7,5
Италия	0,5975	2,9
Китай	0,5968	2,9
Уругвай	0,4743	2,3
Камбоджа	0,3331	1,6
Мьянма (Бирма)	0,3206	1,5

Ниже на рисунке 1 показаны данные по мировому производству риса [8].

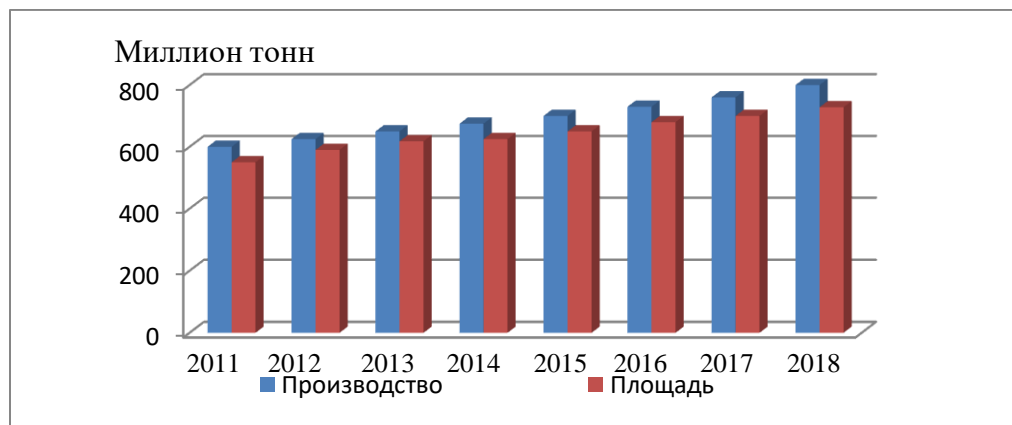


Рисунок 1 – Мировое производство риса и площадь, занимаемая рисовыми чеками [8]

Хотя количество площадей выращивания риса в России невелико, его годовое производство по разным данным, превышает 1 млн. тонн. В основном его выращивают в Краснодарском крае (75 – 80 % от общего производства), Астраханской (17 %) и Ростовской (7 %) областях, Калмыкии, Адыгее и Приморском крае. В странах СНГ (Казахстан, Узбекистан, Украина) среднегодовое производство риса составляет 1,4 млн. тонн [10]. В результате переработки риса в Краснодарском крае ежегодно образуется около 180 – 200 тыс. тонн рисовой шелухи (РШ) [9]. Количество неиспользуемой РШ здесь превышает количество утилизируемой в 40 раз. В Казахстане заводы по переработке риса ежегодно производят около 60 тысяч тонн рисовых отходов, которые направляют в основном на полигоны что создаёт серьезные экологические трудности [9, 10].

В других странах, выращивающих рис, проблема переработки рисовых отходов практически не решается и не теряет своей актуальности на

протяжении многих лет [10]. Использование отходов является важной задачей для всех стран, занимающихся выращиванием и переработкой риса.

Рис является жизненно важной культурой для Мьянмы. Фактически, рис доминирует в сельскохозяйственном секторе, который является самой крупной и производительной частью экономики Мьянмы и в полной мере участвует в социально - экономической жизни народа. Производство риса в Мьянме возросло в 2017/18 годах из-за увеличения механизации ферм и использования более высоких урожаев семян [11]. По прогнозам экспорт риса вырастет в 2019/20 из-за растущего спроса со стороны Китая и Европейского Союза.

В 2016 году рис выращивался на 34 % всей посевной площади страны [12]. В Республике Союз Мьянма количество отходов производства риса приближается к 0,5 млн. тонн в год (в 2014 году оно составило 440 тыс. тонн) [13].

1.1.1 Основные растительные источники кремнезёма

Биогенный кремнезем обладает большим потенциалом для получения различных кремнийсодержащих материалов. Практическое применение растительного кремнезема имеет древнюю историю. Например, табашир, образовавшийся в междоузлиях бамбука, был известен уже в Древнем Китае и Индии, где его использовали в качестве лекарственного средства [14]. Самое богатое кремнием растение - хвощ издавна используется для чистки домашней посуды и полировки древесины. Бразильские индейцы издревле при изготовлении керамики добавляли глину к золе растения Ликания (*Licania michauxii* / *Moquilea*), богатого кремнеземом, сухая кора которого наполовину состоит из двуокиси кремния [15].

Тропические кормовые травы (*Bothriochloa insculpta*, *Chloris gayana*, *Brachiaria dictyoneura*, *Elymus caputmedusae*), относящиеся к злаковым, могут

содержать (в пересчете на сухую массу) более 5 % кремния (10,7 % SiO₂), а травяной покров под ольхой и березой – 7 – 7,5 % (~ 15 % SiO₂). Старые листья финиковой пальмы (*Phoenix dactylifera*) иногда содержат более 9 % кремния (19 % SiO₂) [15].

Хвощ (*Equisetaceae*), папоротникообразные (*Filices*), и злаки круп (*Gramineae*) отличаются высоким содержанием кремнезёма (более 50 % в золе). Зола вересковых (*Ericaceae*) и осоковых (*Cyperaceae*) содержит более 40 % SiO₂. В некоторых случаях в золе хвоща обнаруживалось до 96 % SiO₂. Зола хвойная может содержать до 84 % кремнезёма и до 94 % кремнезема содержит шелуха риса, поэтому последняя рассматривается многими исследователями как сырьё для производства диоксида кремния [16], нитрида [17] и карбида кремния [18], источников кремнезёма при изготовлении керамики [19]. Представители богатых кремнием растений встречаются и среди других семейств (таблица 2). Такие растения, как береза полевая (*Agrostis alascana*), корица сушеная (*Gnaphalium uliginosum*), Хитон (*Juncus*) и цитрус (*Eleocharis globularis*) не уступают хвощу, который активно накапливает кремний из почвы [20]. Однако более перспективным сырьём для производства аморфного кремнезёма в промышленных масштабах по-прежнему являются возобновляемые крупнотоннажные отходы производства риса, в частности, плодовые оболочки (шелуха, лузга), которые концентрируются на предприятиях при очистке зерна.

Таблица 2 – Содержание золы и кремнезема в золе различных растений [21]

№	Растение	Часть растения	Содержание, %	
			золы	кремнезема в золе
1	рис	зерновая оболочка (шелуха)	20,1	93,0
2	пшеница	оболочка листа	10,5	90,5
3	сорго	оболочка листа (эпидермис)	12,5	88,7
4	рисовая солома	стебель	14,6	82,0
5	хлебное дерево	стебель	8,6	81,8
6	багасса	-	14,7	73,0
7	кукуруза	лист	12,1	64,3
8	бамбук	внутренняя часть узлов	1,5	57,4
9	подсолнечник	лист и стебель	11,5	25,3
10	лантана	лист и стебель	11,2	23,3

1.2 Кремний в растении риса. Химический состав и структура шелухи риса

Большинство почв содержат значительный процент кремния, обычно около 31 % [21-23]. В почвенных растворах кремний встречается в основном в виде незаряженной мономерной кремниевой кислоты в концентрациях от 0,1 мМ до 0,6 мМ или до 0,8 мМ при равновесии, когда рН раствора ниже 9. Кремний присутствует во всех растениях, произрастающих в почве, и его содержание в растительной ткани колеблется от 0,1 до 10 % [22]. Усвоение кремния из почвы возрастает с увеличением влажности почвы. Некоторые выветренные кислые почвы содержат меньше доступного кремния, чем

другие, и присутствие оксидов алюминия и железа в почве уменьшает количество растворимого кремнезема в почвенном растворе [21– 23].

В почве кремний присутствует не только в виде мономерной и полимерной кремниевой кислоты, но также в виде комплексов с органическими и неорганическими соединениями. В последнем случае это оксиды и гидроксиды. На растворимость кремния в почве влияет ряд динамических процессов, в том числе размер частиц кремниевого удобрения, рН почвы, органические комплексы, наличие алюминия, железа, кальция и фосфата, ионы, реакции температурного обмена/растворения и влажность почвы [24].



Рисунок 2 – Движение растворов соединений кремния из почвы через сосудистую систему растения. Рост растения (а). Красным цветом отмечена концентрация кремния (б) [26]

Кремний поглощается растениями в виде кремниевой кислоты (рисунок 2), при испарении поглощенной воды накапливается в тканях растений и по мере увеличения его содержания оказывает прямое влияние на рост урожая. Установлено, что неорганические и органические комплексы являются важными источниками кремния, дополняющими монокремниевую

кислоту и способствующими урожаю культуры [25]. Кремний поглощается боковыми корнями растения, (но не корневыми волосками) [24].

Существенное влияние кремния на рост растений определяет интерес исследователей к его поглощению, величина которого варьируется в зависимости от вида и группы растений [26]. Первоначально высокое содержание кремния в рисе считалось особым случаем. Представлялось, что именно растения риса активно поглощают кремний, по крайней мере, в гидропонных растворах [26].

Содержание кремнезема в разных частях рисового растения определяли в начале фазы цветения. Оно колебалось от 2,63 до 3,13 %, в зависимости от части растения. Исследования абсорбции и удельного веса образцов указали на то, что кремнезем листовой оболочки рисового растения обладает очень низкими абсорбционными свойствами и имеет структуру с незначительной пористостью. Наибольший процент кремнезема в листе был определен во влагалище; а наименьший - в соцветии [27]. Последнее представляет собой новообразованную ткань, и хотя содержание кремнезема было низким, этого было достаточно, чтобы указать на быстрое накопление кремнезема. Результаты анализа содержания кремнезема, проведенного на различных участках рисовых растений, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Содержание кремнезема в разных частях риса на ранней стадии цветения [27]

Часть растения	Содержание кремнезема (%) в	
	золе	сухом веществе
Корни	11,50	5,82
Побеги	10,82	5,10
Влагалище	17,50	13,13
Соцветие	7,46	2,63

Высокую концентрацию двуокиси кремния в РШ можно также найти на поверхностях, волосах и на внутреннем и наружном эпидермисе и в межклеточных эпидермических клетках.

Зерно риса защищено оболочкой, которую ученые называют цветковой чешуей, а производители - лузгой или шелухой [28]. Осенью собранные зерновые злаки доставляются к месту, где зерно очищается от оболочки, а солома остается в поле. После очищения зерна от желтой шелухи для получения белого риса его необходимо шлифовать, удалив верхний слой зерна. Таким образом, в процессе получения зерен белого риса образуются три вида отходов (рисунок 3): солома, цветочная чешуя (лузга, шелуха) и отруби (мука). Количество отходов на предприятии при получении рисовых зерен достигает 30 % (шелуха и отруби) от массы сухого зерна (таблица 4). Отходы содержат большое количество полезных для человека веществ, которые можно использовать в различных отраслях промышленности, таких как сельское хозяйство и др [29]. Химический состав всех рисовых отходов (соломы, шелухи и муки) свидетельствует о наличии целого ряда полезных веществ [30], однако, в настоящее время этот ресурс практически не используется.

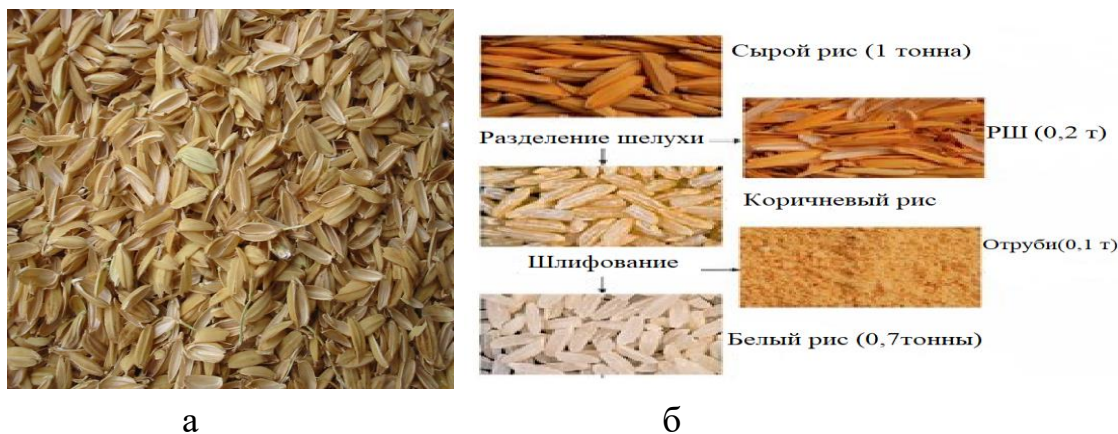


Рисунок 3 – Рисовая шелуха (а), процессы и отходы обработки зерна (б) [28, 29]

Таблица 4 – Доля продуктов получения риса [31]

Наименование	Доля, %
Зерно	52
Шелуха	20
Солома	15
Отруби	10
Потери	3

В некоторых регионах шелуху часто оставляют гнить в поле или сжигают на месте. Эта практика, безусловно, представляет собой серьезную экологическую проблему, так как медленный процесс гниения, приводит к выделению метана и парникового газа (CO_2), который способствует глобальному потеплению, а открытое горение порождает загрязнение атмосферы - выделение дыма, пыли, кислых газов и летучих органических соединений, которые могут оказывать неблагоприятное воздействие на здоровье человека [31].

Более наглядное представление о внешнем виде цветковой чешуи рисовой шелухи (РШ) под микроскопом обеспечивает фотография ниже (рисунок 4, а). Количество и длина волосков на поверхности оболочки зависят от сорта растения [29].

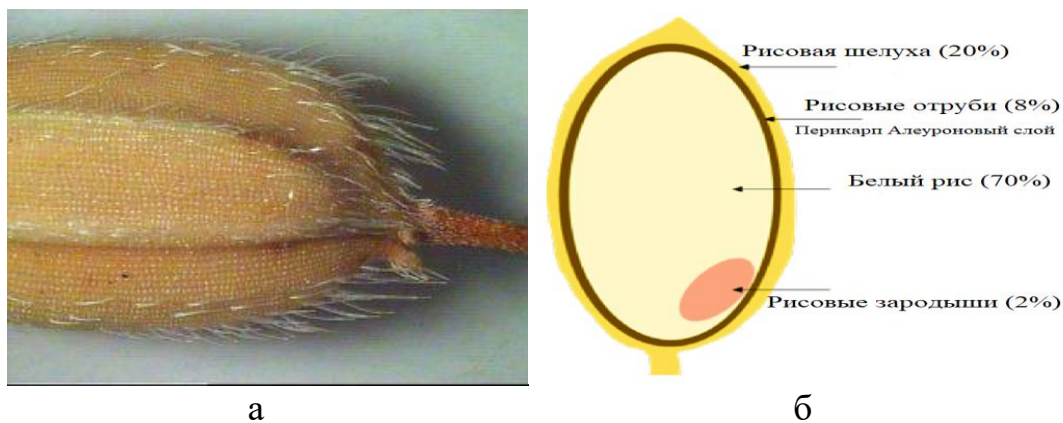


Рисунок 4 – Внешний вид цветковой чешуи РШ (а) и ее схема (б)

В структуре шелухи риса имеется внутренняя и наружная поверхности. Наружная поверхность представлена зубчатыми прямоугольными элементами с высоким содержанием диоксида кремния, которые покрыты толстой кабиной и волосами. Внутренняя поверхность состоит из удлиненных подкожных волокон целлюлозы. Средняя область является переходной и также содержит мало кремнезема.

Фактически же РШ имеет переменный состав. Он зависит от вида риса, наличия отрубей и фрагментов (лома) зерен риса, географических показателей, сезона сбора урожая и других факторов. В целом шелуха риса состоит из кремнезема, углеводов, протеинов и небольших количеств других органических компонентов [32]. Содержание основных веществ в рисовой шелухе представлено в таблице 5.

Таблица 5 – Основные вещества, содержащиеся в рисовой шелухе [31]

Вещества рисовой шелухи	Содержание, % масс
влага	8,47 – 11
экстракт, растворимый в эфире	0,82 - 1,2
сырое волокно	39,05 - 42,9
сырой белок	2,94 - 3,62
сырой лигнин	20,24 – 30,51
зольный остаток	15,68 - 18,59
кремнезем SiO ₂	18,17

В целом следует отметить, что опубликованные в доступных источниках сведения о составе РШ также весьма разнообразны и достаточно противоречивы.

Как упоминалось выше РШ характеризуют две составляющие: органическая (75 - 80 %) и неорганическая (минеральная) (20 - 25 %) [14]. Главный компонент неорганической составляющей диоксида кремния (кремнезем) и входящих в состав органических веществ щелочные микроэлементы. Органическое вещество включает 38 % целлюлозы, 22 % лигнина, 18 % пентозанов и небольшие количества других органических веществ [33]. Основную биомассу шелухи риса составляют 3 полимера - целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин [34]. Таким образом, основными химическими элементами рисовой шелухи являются кислород, азот, сера и водород (таблица. 6).

Таблица 6 – Содержание химических элементов в органических соединениях рисовой шелухи [41]

Элементы	Содержание, в масс %
углерод	≈ 40
азот	36,6 – 37,4
сера	0,04 – 0,08
водород	5,7 – 6,1
кислород	0,5 – 0,6

В процессе роста риса в РШ формируются уникальные нанопористые слои кремнезема, что иллюстрируют фотографии, приведенные на рисунок 5, обеспечивающие доступ к зерну воздуха и влаги [35]. Основные характеристики исходного сырья (РШ) зависят от химического состава углеродсодержащей и минеральных компонентов, погодных условий выращивания и хранения, района выращивания риса и варьируются в интервалах, приведенных в табл 7.

Таблица 7 – Характеристики РШ [36]

Свойство	Диапазон
насыпная плотность (кг/м ³)	96 – 160
истинная плотность, кг/м ³	735
твёрдость (шкала Мора)	5 – 6
зольность, %	15 – 25
влажность, %	8 – 11
теплота сгорания, кДж/кг	12000 – 13500

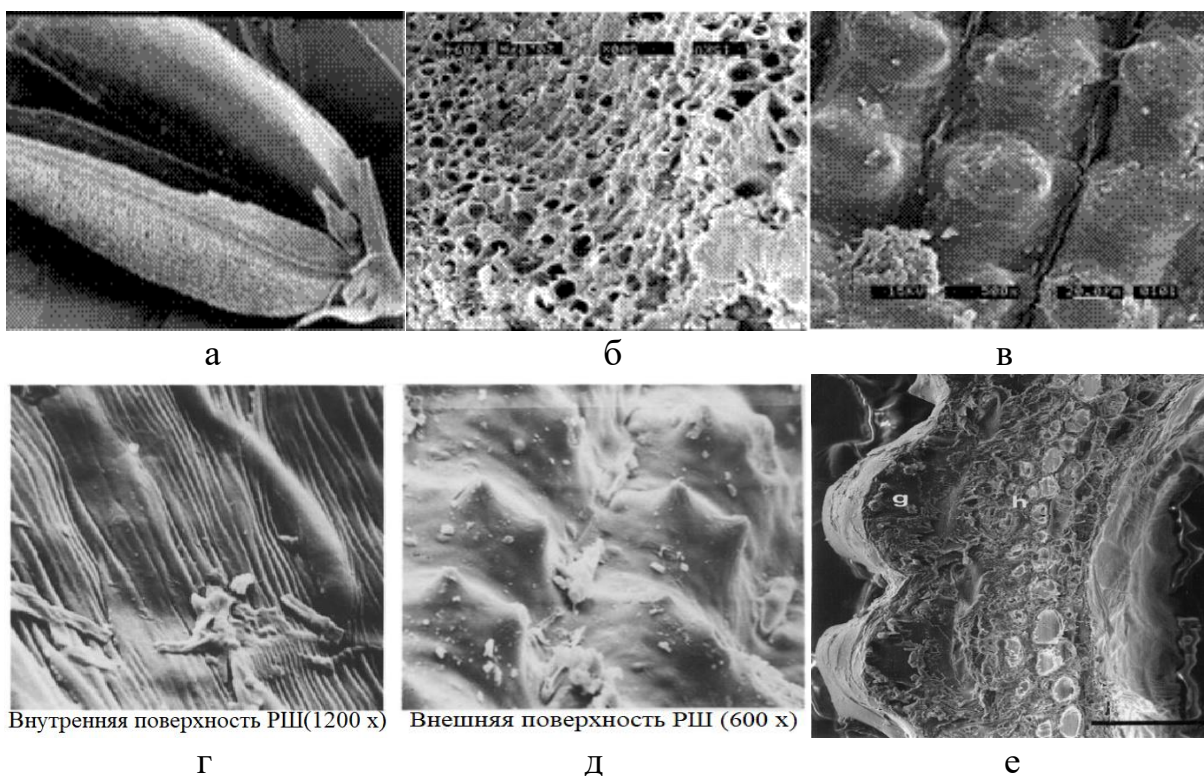


Рисунок 5 – Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) шелухи риса [37, 92]: (а) – шелуха риса, (б) – пористая структура рисовой шелухи, (в) – поверхность частиц аморфного SiO₂, полученного из шелухи риса, (г) - структура внутренней, (д)- внешней поверхности рисовой шелухи, увеличение 1200 х и 600 х, (е) – FE-SEM вид (метка 25 мкм) на поперечном сечении шелухи

На рисунке 5 (г и д) показана внутренняя и внешняя структура сырой рисовой шелухи, соответственно. Внешняя поверхность рисовой шелухи имеет уникальную «бугристую» структуру. Внутренняя поверхность достаточно гладкая и волокнистая [37].

Для многих сортов риса длина шелухи составляет 2 – 5 мм длины зерна риса, а насыпная плотность - примерно $0,1 \text{ г/см}^3$ (таблица 8). Объем шелухи можно уменьшить почти в два раза измельчением, что важно при транспортировке и хранении этого материала. Твердость РШ по шкале Мооса составляет 5,5 – 6,5 единиц [35]. Наряду с представленными данными в соответствии с [38, 39] истинная плотность РШ равна $0,735 \text{ г/см}^3$, а насыпная – лишь $0,1 \text{ г/см}^3$. Измельченная в различной степени РШ имеет насыпную плотность от 0,19 - 0,21 до 0,38 - 0,40 г/см^3 . Согласно же [38] средняя насыпная плотность РШ после размола находится в диапазоне 83 - 125 кг/м^3 , в то время как удельный вес исходной РШ составляет приблизительно $0,075 \text{ г/см}^3$. Размол РШ до различной тонкости частиц увеличивает ее среднюю плотность в 2 – 5 раз [37]. РШ в ненарушенном состоянии имеет тепловую проводимость около $0,056 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, а в размолотом состоянии - приблизительно $0,067 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$.

Кремнезем присутствует в РШ на молекулярном уровне в рассеянном виде преимущественно в ее органическом материале. Этот кремнезем существует в гидратированной аморфной форме диоксида кремния или в виде геля кремниевой кислоты [27, 33]. Органическое вещество РШ уничтожается во время ее сгорания, и при этом минеральный остаток, полученный в виде золы, богат диоксидом кремния [14, 39]. Спектральным анализом фиксировано наличие в РШ оксидов Ca, Cu, Mg, Al, Fe, K, Na, Mn, Ti, S и других элементов, среди них преобладают оксиды Ca, Mg, Al и Fe. Химический состав РШ и полученной из нее золы описан данные в табл. 8.

Таблица 8 – Состав рисовой шелухи и полученной из нее золы [40]

Сырье	Содержание, %								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ППП
рисовая шелуха	0,61	15,64	0,24	0,12	0,45	0,18	0,48	0,28	82,0
зола	3,36	86,95	1,33	0,64	1,93	0,45	2,09	1,57	1,68

Из-за большого содержания кремнезема шелуха риса имеет высокую абразивность и обладает недостаточной питательной ценностью, что делает невозможным ее использование в качестве корма для животных [42].

РШ является перспективным сырьем - дешевым, возобновляемым, с постоянным химическим составом для региона выращивания риса и сортов растений. В течение нескольких последних десятилетий были разработаны различные экономически оправданные применения этого побочного продукта, несмотря на по-прежнему широко распространенные способы избавления от этого отхода путем сжигания и гниения [43].

1.3 Использование рисовой шелухи в качестве топлива, удобрения и корма

Для использования рисовой шелухи в качестве топлива необходимо обеспечить ее воспламенение при хорошем доступе воздуха и своевременное удаление золя из зоны горения [44], однако утверждается, что такое оборудование относительно дорогостояще и недостаточно доступно производителям.

Шелуха риса используется как топливо больше чем 100 лет. Первое зарегистрированное использование рисовой шелухи в качестве источника энергии было в 1889 году в Мьянме [12]. Шелуха риса главным образом используется в качестве топлива в бойлерах для получения пара при обработке Падиа (риса).

В 1971 году FAO (Food & Agriculture Organization) объявила, что рисовая шелуха в обозримом будущем будет ключевым топливным ресурсом [8]. Вместе с тем до сих пор используются небольшие котлоагрегаты, в которых шелуха сжигается вручную, что влечет за собой снижение топливной эффективности и задымление. Более рациональное сжигание РШ для получения энергии было налажено в конце XX века. В марте 1997 года одной из крупнейших компаний Таиланда, в сутки перерабатывавшей до 500 тонн риса и получавшей 100 тонн РШ в сутки, был запущен завод, который используя РШ в качестве топлива, производил энергию мощностью 2,5 мегаватт [45]. Для получения горячей воды, необходимой для сушки зерна используются дымовые газы и перегретый пар, а зола автоматически загружается в контейнеры и продается. Доходы предприятия только от продажи золы составляют более 300 тысяч долларов в год.

Установки мощностью 2 - 10 МВт, использующие РШ, могут стать коммерчески жизнеспособными реализованными, и этот ресурс, получаемый из биомассы может быть использован в гораздо большей степени интенсивнее, чем в настоящее время. Было рассчитано, что для производства 1 МВт требуется около 1 тонны РШ [46].

РШ использовали во Вьетнаме в качестве горючего для малых керамических печей или выгорающей добавки в производстве кирпича. В [47] описано использование РШ для получения легких строительных кирпичей, обладающих невысокой стоимостью.

Согласно работе [48], теплотворная способность РШ составляет 13 - 14 мДж/кг, влажность – 9 – 15 %, зольность – 15 – 20 %. Несколько иные результаты представлены в работе [49], согласно которой теплота сгорания РШ колеблется в зависимости от сорта риса от 1000 до 3600 ккал/кг. Здесь отмечено также, что из-за низкого количества летучего вещества и высокого

содержания диоксида кремния РШ не может хорошо возгораться, как это свойственно другим видам топлива. По этой причине эффективность ее горения низка, а сгорание РШ в печах, как правило, характеризует приводящая к высокому содержанию углерода в образующейся золе [50].

Очевидно, что для увеличения эффективности сгорания необходимо использовать установки с обеспечением высокого избытка воздуха.

Несмотря на то, что теплотворная способность рисовой соломы и шелухи ниже, чем у древесины, соломы или шелухи других культур (например, овса или гречихи) [14,43], в безлесных районах это ресурс используется в качестве топлива для обеспечения бытовых и ряда промышленных нужд (газогенераторы, маслозаводы и др.) [51]. Чаще всего из шелухи и соломы изготавливают топливные брикеты различных форм и размеров, их эффективность сопоставима с эффективностью бурого угля. Известно, что их также используют в качестве топлива для печей при обжиге кирпича и т. д.

Сегодня рисовая шелуха, если ее правильно сжигать, является одним из наиболее прибыльных возобновляемых источников энергии и способствует снижению зависимости от невозобновляемых ресурсов [52], однако такое ее использование требует критической оценки, прежде всего, исходя из экологических соображений [53].

Кроме простого сжигания РШ может быть использована для получения более эффективного топлива [54, 55] – биомассы, которая подразумевает не прямое сжигание названных отходов, а их газификацию и пиролиз, то есть химико-биологическую переработку для получения спиртов и биогаза.

Установлено, что при максимальной эффективности электростанции, работающей на рисовой шелухе, для выработки 1 кВт электроэнергии расходуется только 1,6 – 1,8 кг сырья. Площадь под застройку

электростанции с генератором на 200 кВт составляет около 40 – 50 м². Доля электроэнергии, потребляемой оборудованием станции, составляет лишь 5 – 8 % от ее выработки [55]. Средний диапазон температур горения РШ при выработке электроэнергии составляет около 400 – 650 °С для быстрого пиролиза, 600 – 850 °С для газификации [56].

Получаемая при работе таких электростанций зола может быть использована в качестве источника кремнезема для технологий различных силикатных материалов с учетом ее примесного состава.

Направления и методы использования РШ в аграрном секторе весьма разнообразны, её можно использовать в качестве эффективного минерального удобрения [57]. Зола рисовой шелухи, как и зола любого растения, содержит почти все питательные макро- и микроэлементы, характерные для этого вида растений, за исключением тех, которые в виде химических соединений в сгоревших растениях разрушаются при горении (кислород, углерод, водород и азот). РШ, как минеральное удобрение, обладает лишь кратковременным эффектом, поэтому ее гораздо эффективнее использовать в качестве органического вещества в компосте или мульче .

Обработанная РШ используется в качестве субстрата или среды для озеленения для некоторых культур [59]. Применение РШ в почве было признано эффективным для повышения урожая многих культур, таких как сахарный тростник, пшеница и рис.

Традиционно РШ используется в качестве удобрения путем внесения в почву ее или ее золы. Зола РШ увеличивает рН почвы [21, 26], а значит служит корректирующим фактором ее кислотности. Её реакционная способность гораздо выше (около 300 %) чем у обычного известняка, но имеет низкий эффективный эквивалент углекислого кальция (около 3 %) [26].

Исследования показали, что внесение в почву рисовой соломы и рисовой шелухи может значительно улучшить ее свойства за счет снижения плотности, увеличения рН, увеличения содержания органического углерода и доступных питательных веществ, что в конечном итоге приводит к высокой урожайности [27].

Имеются также данные о том, что РШ при внесении её в почву способствуют решению проблем засоления, предотвращает повреждение от последствий многократного высева монокультуры [58]. В то же время следует отметить, что качество удобрений из рисовой шелухи и рисовой соломы достаточно низкое именно из-за высокого содержания в них кремнезема [59].

РШ оказывает благотворное влияние на рост многих сельскохозяйственных культур (саженцы, грибы, цветы), и полезна как добавка к среде для выращивания этих продуктов [60]. В некоторых источниках предложено добавлять прошедшую обработку РШ как разбавитель в корм крупному рогатому скоту или использовать как подстилку в помещениях для скота [61].

1.4 Использование рисовой шелухи в качестве сырья для получения органических и неорганических продуктов

1.4.1 Получение органических продуктов

Шелуха риса может быть использована как сырье для получения органических веществ таких как ксилит, фурфурол, этанол и уксусная кислота, сульфоновые кислоты [62].

РШ содержит питательные вещества, необходимые для нормального функционирования человеческого организма [3], т.к. содержит стеариновую

(45 %), линолевою (35 %), пальмитиновую (15 %) и линоленовую (около 2 %) кислоты [63, 64].

Порошок РШ входит в состав восстанавливающей эмульсии и крема против морщин. Ксилит служит заменителем сахара в медицине и пищевой промышленности [4, 64].

Масло рисовых отрубей, используют как пищевое масло в нескольких азиатских странах, включая Бангладеш, Японию, Индию, и Китай [65]. Воск, полученный из масла рисовых отрубей используется при изготовлении косметики, кондитерских изделий, кремов для обуви и полировальных смесей [66].

Из РШ возможно получать волокна целлюлозы. Лигноцеллюлозные волокна являются одним из основных возобновляемых сырьевых материалов во всем мире. Они используются в качестве замены дорогих синтетических волокон. Натуральные волокна в основном состоят из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы [67]. Пектин, пигменты и экстрактивные вещества в них содержатся в меньших количествах. Химический состав и клеточная структура натуральных волокон довольно сложны. Каждое волокно представляет собой композит, в котором твердые целлюлозные микроволокна заключены в мягкую матрицу, состоящую в основном из лигнина и гемицеллюлозы [68]. На свойства целлюлозных волокон влияют много факторов, среди которых химический состав и внутренняя структура волокна имеют определяющую роль [67, 68].

Натуральные волокна из сельскохозяйственных отходов нашли применение в полимерной промышленности благодаря таким преимуществам как легкий вес, низкая стоимость и экологичность. Из рисовой шелухи извлекали целлюлозные волокна и нанокристаллы целлюлозы. Как вид один из видов натурального волокна, получаемого из

агропромышленных отходов, РШ может использоваться в различных полимерных матрицах [69, 70].

Целлюлозная масса, включающая беленую пульпу, является сырьем для получения целого ряда различных материалов. Наиболее эффективным способом получения целлюлозы из рисовой шелухи является Крафт-процесс, включающий обработку сырья горячей смесью воды, гидроксида натрия (NaOH) и сульфида натрия (Na_2S) [69]. В данном случае получают волокна и нанокристаллы целлюлозы, кристалличность которых возростала при последующих обработках [70].

Рисовая шелуха является сырьем с высоким потенциалом для производства полезных органических продуктов с добавленной стоимостью. В [49] были описаны способы получения наноцеллюлозных образцов из рисовой шелухи путем кислотного гидролиза побочных продуктов рисовой шелухи, полученных в результате химической обработки.

1.4.2 Получение неорганических продуктов

Рисовая шелуха (РШ) может быть источником сырья для синтеза нескольких кремнийсодержащих соединений [36]. С 1970-х годов различные материалы на основе кремния, включая диоксид кремния, карбид, нитрид и тетрахлорид, цеолит, силикаты и чистый кремний, были успешно синтезированы с использованием РШ в качестве источника кремния [40].

С начала 1980-х годов активно изучается новый способ получения высокочистого кремнезема из РШ. Для получения кремнезема достаточно сжечь РШ без какой-либо предварительной обработки [39].

При термической обработке кремнезем, содержащийся в РШ в гидратированной аморфной форме, превращается в кристаллическую форму кремнезема - кристобалит. Структура синтезируемого кремнезема зависит от

условий обработки. При контролируемом горении можно получить аморфный ультрадисперсный кремнезем с большой удельной поверхностью и высокой реакционной способностью [71].

Было сообщено, что зола, полученная из рисовой шелухи после химической обработки или медленного горения при низких температурах, содержит аморфный кремнезем [72], в отличие от золы, образовавшаяся при более высоких температурах, содержащей в основном кристобалит, тридимит и небольшое количество кварца.

Известно [73], что кремнезем претерпевает несколько полиморфных переходов. При температуре 870 °С α -кварц превращается в α -тридимит. Во время этого превращения инородные включения могут стать частью промежуточного твердого раствора. Для образования твердых растворов в кремнезема с примесями, содержащими в частности, валентно-компенсирующие катионы, требуется открытая структурная трансформация кремнезема. Плотная структура кварца, не способствует образования твердых растворов включения, в то время как тридимит, имеющий менее плотную структуру, легко вмещающее дополнительные ионы. Когда в составе тридимита присутствуют ионы-стабилизаторы, он становится стабильным и его возвращение в кварц становится невозможным. При температурах от 700 до 800 °С кремнезем в РШ претерпевает аналогичные структурные изменения.

В работе [31] были изучены свойства золы, полученной при термообработке РШ в диапазоне температур от 400 до 1500 °С. В этом случае кремнезем, образовавшийся при горении менее 800 °С, имел аморфную структуру. Частицы золы со средним размером 20 мкм представляли собой агрегаты более мелких частиц размером 2 – 5 мкм.

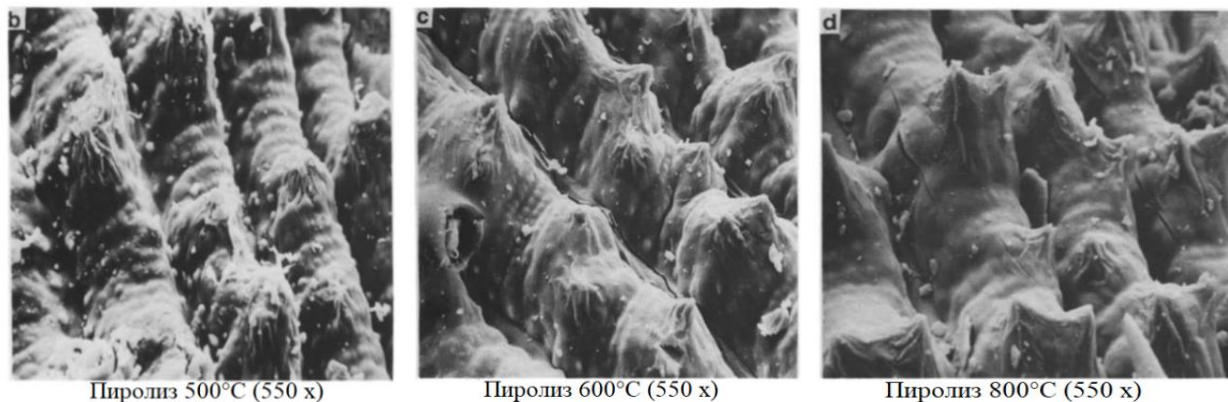


Рисунок 6 – Структура поверхности рисовой шелухи после термообработки (пиролиза) при температурах 500 °С (а), 600 °С (б), 800 °С (в) [80].

Увеличение 550х

С увеличением температуры обработки изменяется не только фазовый состав частиц кремнезема, но и их размеры; наблюдали также увеличение площади удельной поверхности с $60 \text{ м}^2/\text{г}$ (обработка при 350 °С) до $80 \text{ м}^2/\text{г}$ (при 600 °С) возможно за счет выгорания остаточного углерода и увеличения открытой пористости. Образцы, обработанные между 700 и 900 °С , характеризовались гораздо меньшими величинами удельной поверхности – данная величина уменьшалась от 40 до $1 \text{ м}^2/\text{г}$ [31]. Эти результаты показали необходимость строгого контроля температуры в процессе обработки для получения активных форм кремнезема. В целом зола РШ состояла в основном из аморфного кремнезема с относительно высокой площадью удельной поверхности $65 \text{ м}^2/\text{г}$. В таблице 9 приведены составы золы рисовой шелухи из разных регионов, процентное содержание кремнезема (SiO_2) в золе колеблется в пределах $87 - 92 \%$. [35, 81, 82, 186].

Таблица 9 - Состав золы рисовой шелухи различных регионов

Состав	Канада [81]	Индия [35]	Египет [82]	Малайзия[186]
SiO ₂	91,56	91,5	87,79	91,25
K ₂ O	4,76	1,23	1,69	3,829
Al ₂ O ₃	2,36	0,62	0,40	0,18
MgO	-	0,30	1,59	0,573
Fe ₂ O ₃	0,11	0,42	0,37	0,09
SO ₃	0,29	-	-	0,661
CaO	0,78	0,57	1,24	0,875
P ₂ O ₅	-	0,30	4,74	2,45
MnO	0,07	0,04	-	0,0726
ZnO	0,01	-	-	0,011
Rb ₂ O	-	-	-	0,014
Na ₂ O	-	0,18	-	-
CuO	0,01	-	-	-
П.П.П	не определен	3,05	2,08	не определен

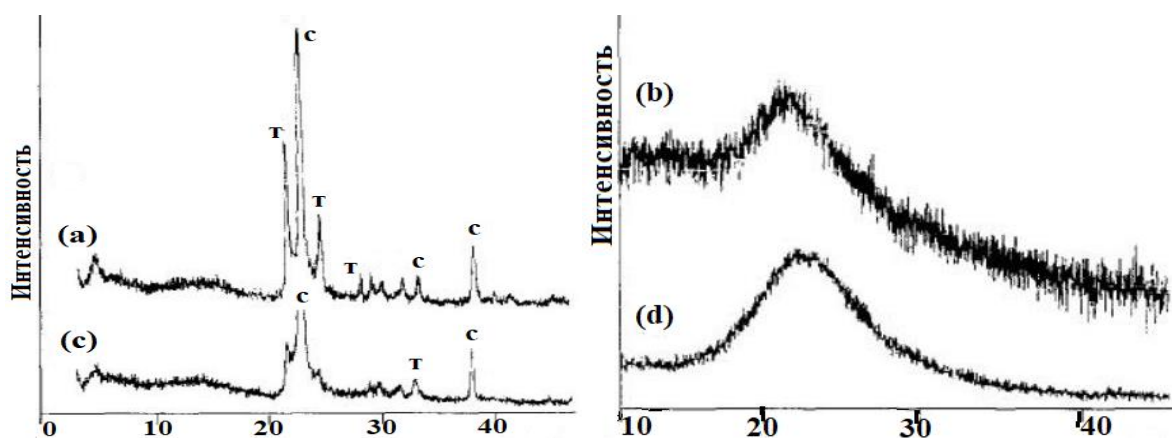


Рис. 7 – Рентгеновские дифрактограммы кремнезема рисовой шелухи, обработанного при различных температурах [74]

Рисунок 7 (а) представляет собой дифрактограмму кремнезема рисовой шелухи, обработанного путем сжигания в открытом пламени, где температура может достигать 900 °С, в то время как рис. 7 (с) представляет образцы, подготовленные в печи при 1000 °С в течение 4 ч. На рисунках 7 (b) и 7 (d) показаны дифрактограммы образцов, обожженных в муфельной печи при 700 °С с выдержкой в течение 4 ч. Как видно из дифрактограмм, образцы, представленные на рис. 7 (b) и (d), являются аморфными, а два других - кристаллическими по своей природе с образованием кристобалита и следов тридимита. Эти выводы согласуются с работой Капура [50], который изучал структурное поведение кремнезема в диапазоне температур 400-1500 °С и сообщил, что при температуре горения выше 900°С кремнезем в золе рисовой шелухи состоял из кристобалита и небольшого количества тридимита.

Кремнезем, образовавшийся при обработке РШ при температуре выше 900 °С, состоял из кристобалита и небольшого количества тридимита. Поверхности частиц имели признаки плавления, и частицы объединялись в агрегаты размером 40 - 60 мкм. Начало фазовых превращений наблюдалось при температурах от 600 до 800 °С [52]. Кристобалит был идентифицирован в образце, обработанном при температуре 800 °С. Превращение фазы кристобалита в тридимит наблюдалось при обработке при температуре около 1000 °С, значительное количество кристаллического тридимита образуется выше 1200 °С. Небольшое количество кварца наблюдалось в образцах, обожженных до этой температуры, а фазы кристобалита и тридимита были обнаружены в образцах, обработанных до 1400 °С [75].

Трудно очистить кристаллические формы кремнезема от примесей. В отличие от кристаллического SiO₂ в аморфном диоксиде кремния оксиды различных металлов меньше связаны между слоями кремнийкислородных

тетраэдров, поэтому их легче удалить. Сам аморфный кремнезем химически более активен [38].

Известны также способы получения из РШ чистого кремния [40]. Сущность процесса состоит в следующем: предварительно обработанную РШ высушивают и сжигают до черной золы при относительно низкой температуре, а затем сжигают до белой золы при более высокой температуре (около 600 °С) [52]. Полученную белую золу обрабатывают концентрированной кислотой для уменьшения содержания примесей (соединений Са, К, Mg и др.) до уровня 20 ppm, промывают водой, сушат и измельчают до дисперсного порошка [16]. Порошок обрабатывают в смеси с металлическим магнием при температуре около 600 °С и смесью кислот HF и H₂SO₄, после чего промывают. Таким образом, в результате получают кремний высокой чистоты (99,95 %) [39].

Согласно [71] из 1000 тонн полупродукта, содержащего кремний и углерод, можно получить не менее 500 тонн металлического кремния с чистотой 99,5 % по следующей реакции (1):

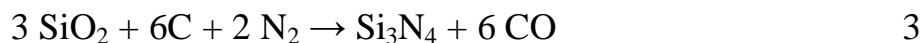


Благодаря тому, что РШ содержит 15 - 20 мас. % кремнезема в сочетании с органическими компонентами, которые при термическом разложении образуют углерод, она содержит два необходимых компонента для производства карбида кремния (SiC) [76]. Очень высокая площадь удельной поверхности кремнезема и плотный контакт углерода и кремнезема в рисовой шелухе обеспечивают образование SiC при относительно низкой температуре (значительно ниже, чем в производственном способе Ачесона) [77]. Как низкая плотность и высокая открытая пористость исходной смеси также способствуют получению карбида кремния, что делает РШ перспективным сырьем для производства карбида кремния. Как правило,

получению карбида кремния из РШ предшествует ее пиролиз при 500 – 900 °С, образованный кокс затем обжигают при более высоких температурах (1500 – 1650 °С) в инертной или восстановительной атмосфере согласно реакции (2) [77]:



Еще одним технологически значимым продуктом, который может быть получен из РШ, является нитрид кремния, керамика которого характеризуется высокой механической прочностью при комнатных и более высоких температурах: термостойкостью, абразивностью, коррозионной стойкостью и твердостью. Нитрид кремния получают путем карботермического восстановления и азотирования диоксида кремния в соответствии с общей реакцией [17]. Карботермическое восстановление диоксида кремния в атмосфере азота происходит при температурах 1400-1450 °С по реакции (3):



С использованием РШ также можно синтезировать тетрахлорид кремния хлорированием пиролизованной РШ в диапазоне 700 – 1100 °С [78, 79].

Для более эффективного получения SiCl_4 продукт пиролиза может быть хлорирован добавками щелочных или щелочноземельных металлов в диапазоне температур 600 – 1000 °С. Эти добавки заменяются хлоридами в условиях хлорирования. Соединения калия ускоряют процесс хлорирования пиролизной РШ, но другие добавки, такие как натрий, магний и кальций, ингибируют хлорирование. Предположительно, расплавы образовавшихся хлоридов покрывают точки соприкосновения SiO_2 и С.

Высокая активность кремнезема, полученного из РШ, может быть использована для синтеза цеолита [74] и морденита [83].

Описанный способ синтеза цеолита заключался в обжиге рисовой шелухи в течение 3 часов при температуре 1000 °С с получением безуглеродистой золы. Затем золу, содержащую 88,86 % кремнезема, мелко измельчали и обрабатывали в 1-2Н NaOH при температуре 80 °С в течение нескольких часов при непрерывном перемешивании [83]. Затем раствор фильтровали через льняную ткань и смешивали с раствором, содержащим соответствующее количество гидроксидов натрия и алюминия.

Горячий раствор полученной смеси выдерживали в автоклаве для проведения гидротермической реакции. Требуемая температура реакции достигалась в течение 30-50 минут, после чего продукт фильтровали и промывали горячей дистиллированной водой до достижения pH = 7. Твердый продукт сушили при температуре 135-165 °С. По сравнению с синтезом цеолитов с использованием РШ-кремнезема синтез морденита требует относительно меньшего количества Na₂O или более высокого содержания SiO₂ в исходной смеси. Синтез цеолита NaX аналогичен синтезу морденита [84].

Дальневосточным отделением РАН разработаны современные технологии получения аморфного SiO₂ различной степени очистки из РШ [37]. Производственная линия включает рассев на виброгрохоте, промывку кислотой и водой, отжим промытой шелухи. Оба резервуара оборудованы мешалками и имеют подогрев. В линию входит также участок сушки и предварительного сжигания с центрифугой, сушильным аппаратом, эрофонтанная топка, бункер-накопитель, участок по производству диоксида кремния с камерой окислительного сгорания, герметичный бункер, сито и упаковочная машина. Дополнительное оборудование линии представлено зонами деионизации воды, регенерации кислотных стоков и нейтрализации промывной воды, очистки выхлопных газов и воздуха. Эта линия

обеспечивает рентабельное производство аморфного и кристаллического диоксида кремния с чистотой 98 – 99,975 % [15].

Суть проекта, описанного в работе [40], заключается в технологии получения высокочистого аморфного кремнезёма из РШ, включающей выщелачивание сырья раствором минеральной кислоты с последующей промывкой водой, сушку и сжигание шелухи сначала при 450-500 °С, а затем при 600-700 °С. В зависимости от поставленной цели возможно получить технический или высокочистый диоксид кремния, которые по своему качеству превосходят порошки российского и зарубежного производства, полученные из силиката натрия или кристаллического диоксида кремния.

В научно-технической литературе имеются сведения об использовании РШ и его золы в металлургическом производстве. В работе [85] сообщается, что Оскольский электрометаллургический завод (ОЭМК) уже несколько лет использует РШ и его золу в качестве тепловой защиты металлических зеркал при выплавке стали. Старооскольский металлургический завод в 2008 году использовал около 1500 – 1700 тонн рисовой шелухи, поставляемой с Кубани и Индии [80, 143]. Теплозащита с низкой насыпной массой обеспечивает длительное сохранение необходимой температуры металла и предотвращает его кристаллизацию при литье [86]. Установлено, что при использовании золы РШ выход целевого продукта может быть увеличен на 2 – 4 % по сравнению с использованием синтетических теплоизоляционных смесей [87]. Наилучшие результаты достигаются при использовании золы РШ, которая при контакте с жидкой сталью быстро образует жидкую пленку, значительно снижающую поглощение жидкой сталью кислорода и азота. В то же время это покрытие поглощает неметаллические включения (оксиды алюминия).

Большое количество исследований посвящено получению адсорбентов из РШ и его золы. Так, возможность использования рисовых отходов в

качестве сорбентов для очистки воды от красителей, тяжелых металлов и органических веществ была изучена в патенте KZ 26869 [88]. Установлено, что обезжиренные рисовые отруби очищают растворы цинка, хрома, меди, а рисовую шелуху-от стронция, цинка, никеля, кобальта, кадмия, свинца, хрома и алюминия. Высокая абсорбционная способность золы RH по отношению к маслам и жирам сравнительно давно используется на практике на автозаправочных станциях, в механических мастерских, для поглощения каротина из пальмовых и фосфолипидов из соевых масел [89].

Установлено [90], что удельная емкость ионисторов не линейно пропорциональна площади поверхности и сильно зависит от структуры пор. По сравнению с товарным углем, пористый углерод на основе рисовой шелухи дает более высокие значения удельной емкости конденсаторов с двойным электрическим слоем или суперконденсаторов, которая может достигать значения 210 Ф/г [91].

Известно, что продукты переработки РШ могут быть использованы в качестве катализаторов. В [92] пористый уголь был получен из РШ путем активации с CO_2 (RHCO_2). На пористые угли путем пропитки растворами наносили кобальтовые каталитически активные компоненты. Катализаторы использовали для проведения реакции с различными составляющими, а также $\text{NO} + \text{CO}$, толуол, $\text{NO} + \text{толуол}$, а $\text{NO} + \text{CO} + \text{толуол}$ в присутствии 6 % мас. кислорода при 250 °С, для оценки их активность. Полученные результаты показали, что чем выше содержание мезопор в полученных углях, тем более пригодными они являются для катализаторов, использующих традиционный метод пропитки носителя.

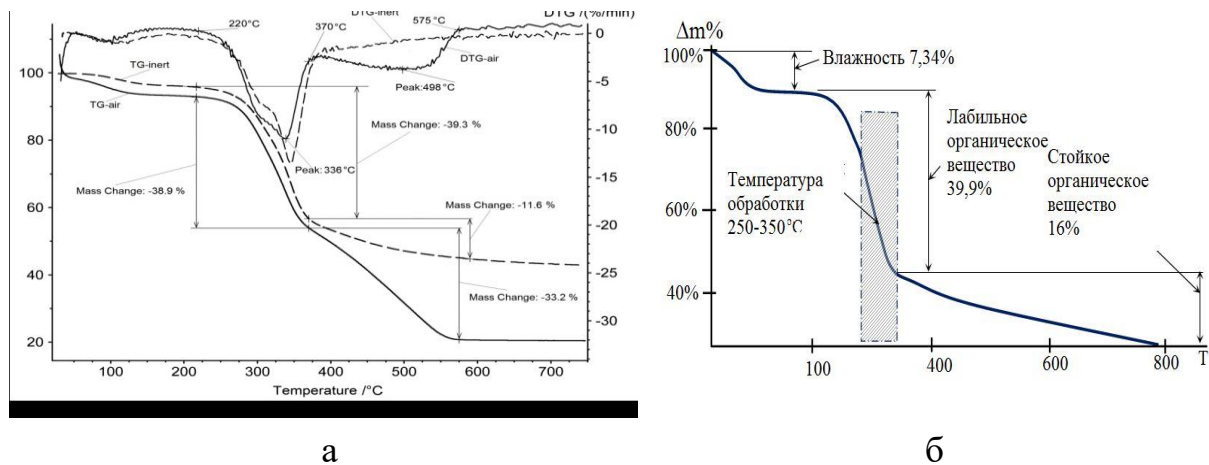


Рисунок 8 – Тепловой эффект и потеря массы при сжигании рисовой шелухи (а) и термогравиметрический анализ рисовой шелухи (б) [92]

Было предложено несколько способов переработки рисовой шелухи, позволяющих получать как активированный уголь, так и диоксид кремния [93]. Сущность способа состоит из следующих стадий: сжигание сырья в оптимальном режиме, переработка полученной золы щелочным выщелачиванием, активация полученного угля и др. Режим горения играет важную роль в колебаниях скорости карбонизации и качества активированного угля из рисовой шелухи. Для того чтобы получить активированный уголь с хорошей активностью, температура горения должна быть меньше 850 °С, при обработке выше 850 °С зола имеет белый цвет, что указывает на преобладание диоксида кремния. В то же время пористость полученного угля и его активность уменьшаются.

Условия пиролиза органических соединений в рисовой шелухе (скорость нагрева 10 °С / мин, оптимальная температура 600 - 650 °С) были изучены в работе [94], результаты анализа показали содержание в золе 54 – 56 % углерода, 44 – 46 % диоксида кремния и других оксидов. Твердый кремнеземистый продукт непрерывно выгружают в приемный бункер, охлаждают водой до 50-60 °С, предотвращая самовозгорание горячего продукта. Парогазовая смесь конденсируется с получением жидкого

органического продукта. Неконденсирующиеся газы используются в качестве топлива, например, на стадии сушки исходного сырья. Они также могут быть использованы для получения чистой сажи.

Сырьем для большинства соединений кремния, а также чистого элементарного кремния, является его диоксид [37]. Производство чистого кремнезема из существующих природных источников обусловлено высокой стоимостью операций по добыче, транспортировке и обогащению кристаллического сырья. Наличие большого количества кремнезема в отходах делает его ценным материалом для использования в промышленном применении. При таком использовании незначительные примеси соединений других элементов, присутствующих в золе РШ, не имеют большого значения. Однако содержание примесей необходимо учитывать при синтезе нитридов, карбидов и других неорганических материалов [16]. Примеси в основном представлены оксидами, такими как K_2O , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , Fe_2O_3 , каждый в количестве менее 1 % (см. табл. 8, 9).

При производстве высокочистого кремнезема из рисовой шелухи обычно используются три основных метода предварительной обработки. Это кислотное выщелачивание, основная предварительная обработка и микробиологическая предварительная обработка, обычно в сочетании с некоторыми кислотами. Несколько видов кислот, как минеральных, так и органических, как сообщается, используются для предварительной обработки рисовой шелухи перед началом других процессов создания добавленной стоимости, таких как сжигание. Однако HCl доказал свою наибольшую эффективность в удалении металлических примесей из шелухи, и поэтому он на сегодняшний день является наиболее широко используемым [95].

В [96] сравнили результаты использования различных минеральных кислот в предварительной обработке рисовой шелухи, и пришли к выводу, что порядок их эффективности следующий: $HCl > H_2SO_4 > HNO_3$.

В работе [95] установлено, что предварительное выщелачивание рисовой шелухи раствором HCl перед сжиганием при 600 °С при правильном проведении может привести к получению высокочистого кремнезема (примерно 99,5 %) с высокой удельной поверхностью (примерно 260 м²/г). Они показали, что полученный кремнезем с высокой удельной поверхностью площадью не сокращал ее даже после нагревания при 800 °С. Они также провели выщелачивание HCl на белой золе, полученной при сжигании необработанной рисовой шелухи при 600 °С, и получили аморфный кремнезем с той же чистотой, хотя его удельная поверхность уменьшилась до 1 м²/г. Причину такого резкого изменения площади поверхности, объяснили его взаимодействием между щелочными оксидами и SiO₂ [96].

В то время как кислотное выщелачивание влияет на химический состав шелухи, оно не влияет на структуру кремнезема, будь она кристаллической или аморфной.

Некоторые щелочи, такие как NaOH и NH₄OH, также были использованы для предварительной обработки рисовой шелухи [97]. Однако воздействие предварительной обработки щелочью было не столь очевидным и удовлетворительным, как воздействие предварительной обработки кислотой.

Были предприняты попытки использования микробной ферментации в качестве предварительной обработки рисовой шелухи с целью получения кремнезема [97]. Хотя результаты были аналогичны результатам, полученным при предварительной кислотной обработке, этот метод является невыгодным из-за большого времени, необходимого для завершения процесса ферментации.

В работе [98] молотую РШ промывали раствором додецилсульфата натрия при постоянном перемешивании в течение 10 минут для удаления грязи и водорастворимых примесей. Затем РШ дополнительно промывали

дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре и при 110 °С в течение 24 часов. Часть промытой РШ отдельно обрабатывали горячей соляной или серной кислотами (0,5 М) при температуре ~ 60 °С в течение 30 минут при постоянном перемешивании. Обработанную РШ промывали дистиллированной водой, фильтровали и сушили на воздухе при 110 °С в течение 24 часов. Необработанную и обработанную РШ помещали в муфельную печь и нагревали при 600 °С в течение 2 ч. Состав и структура золы разных образцов РШ, полученной в результате термообработки, показаны в таблице 10 и рис. 9.

Таблица 10 – Состав необработанной и обработанной разными кислотами РШ, мас. % [98]

Компоненты	Состав РШ, мас.%		
	необработанной	обработанной HCl	обработанной H ₂ SO ₄
SiO ₂	95,777	99,598	99,083
MgO	0,392	0,016	0,035
Al ₂ O ₃	0,046	0,168	0,605
P ₂ O ₅	0,459	0,106	0,130
SO ₃	0,653	0,017	0,046
K ₂ O	0,618	0,018	0,016
CaO	0,667	0,043	0,050
MnO	0,054	-	0,014
Fe ₂ O ₃	0,050	0,025	0,017
ZnO	0,015	0,002	0,004
Na ₂ O	1,259	-	-

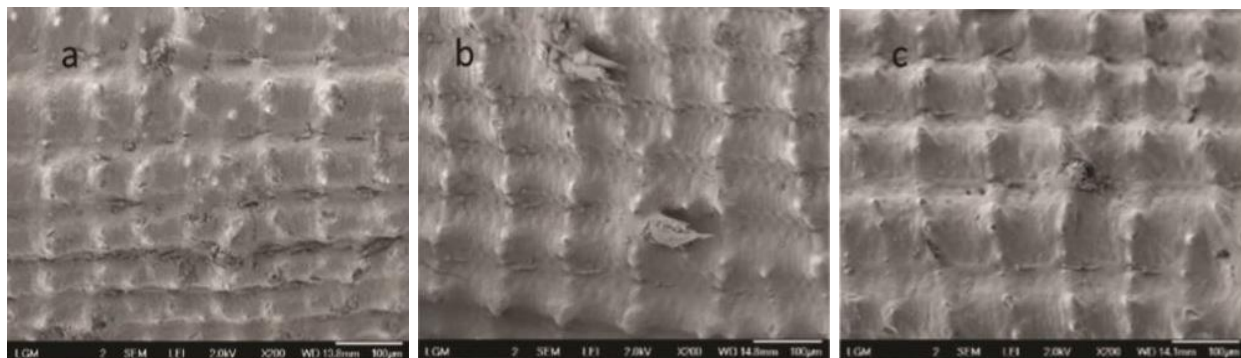


Рисунок 9 – Морфология частиц РШ: необработанной (a); обработанной соляной кислотой (b); обработанной серной кислотой (c) [98]

Стоимость очистки аморфного диоксида кремния от РШ до 99,99% чистоты значительно ниже стоимости очистки кварца, что свидетельствует о возможности широкого использования РШ фармацевтическими и парфюмерными заводами, заводами по производству цветных металлов, предприятиями керамической и электронной промышленности [80].

С другой стороны, РШ - это дешевое кремнийсодержащее сырье с постоянным химическим составом, что определит его перспективы получения десятков миллионов тонн чистого аморфного кремнезема [99].



Рисунок 10 – Экспериментальная установка для сжигания рисовой шелухи в Индии [99]

Известны разнообразные области применения кремнезема, полученного из РШ, в качестве сырья для получения различных продуктов, используемых в качестве компонентов косметики (жесткий абразив зубной пасты для удаления налета, светоотражающего компонента в кремах и пр.) [100]; при изготовлении пеногасителей и пищевой промышленности; при изготовлении аэрогелей [71, 126] и др. продуктов.

Зола РШ используется в качестве промышленного сырья для изоляционных материалов, наполнителей в пластмассах, наполнителей строительных материалов, для изготовления активированного угля и др. [15]. Предпринимались попытки использовать золу РШ для вулканизации резины [100].

Зола РШ находит применения в области обработки стали, цемента, огнеупоров промышленности и т.д. [101]. В определённых случаях целесообразность замены таких материалов, как шлак, микрокремнезем и золы-уноса рисовой шелухой обусловлена химическим составом последней, главным образом, благодаря содержанию кремнезёма.

Интерес к РШ, как источнику дешевого активного кремнезема, обуславливает разработки технологий получения кремнийсодержащих продуктов широкого назначения, в частности, жидких стекол.

В следующей части обзора приведены сведения о структуре и способах получения наиболее распространенного натриевого жидкого стекла, особенностях его производства из РШ и композиционных материалах с его использованием.

1.5 Синтез силиката натрия (жидкого стекла), его структура и свойства

1.5.1 Структура и свойства жидкого стекла (ЖС)

Жидкое стекло представляет собой водный раствор щелочных силикатов, прозрачных стеклообразных, бесцветных или серых или желтых расплавов, независимо от типа щелочного катиона, структуры полимера и концентрации кремнезема, а также от способа приготовления. По типу катионов они подразделяются на натриевые, калиевые, литиевые и аммониевые жидкие стекла [102].

Жидкое стекло (ЖС) представляет собой коллоидный или истинный (в зависимости от модуля силиката и плотности) водный раствор неорганических полимеров с гидратированными мономерными катионами и кремнийкислородными анионами в мономерной и полимерной формах, которые находятся в состоянии концентрационного равновесия [103].

Являясь крупнотоннажным продуктом неорганического синтеза, натриевое ЖС широко используется в качестве связующего, компонента синтетических моющих средств [104], материалов для изготовления покрытий и различных композитов, а также для синтеза кремнеземсодержащих веществ, таких как силикагель, белая сажа и цеолиты [105, 106]. ЖС обладает высокой адгезией к различным материалам, используются в лакокрасочной промышленности, сварочных электродах, строительстве, машиностроении и др.

Щелочно-силикатные связующие обладают некоторыми особыми характерными свойствами, такими как паропроницаемость высушенной отвержденной пленки, отличной химической стойкостью, радиационной стойкостью и термостойкостью [107].

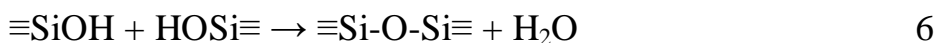
Наряду с несомненными преимуществами, ЖС имеет существенные недостатки - невозможность объемного отверждения и низкую водостойкость композиционных материалов на его основе.

Характеристики растворов с различным содержанием кремнезема в зависимости от времени и температуры растворов определяют стабильность силикатных растворов, т. е. их склонность к гелеобразованию и коагуляции. Процесс полимеризации происходит в результате кислотно-щелочных реакций:



Реакция (5) - это образование ионных форм диоксида кремния, реакция (4) - это реакция полимеризации, приводящая к образованию полисиликатов. Начальным этапом формирования материала является агрегация отдельных частиц кремнезема в короткие цепочки. Способность кремнезема к полимеризации и агрегации зависит от pH раствора. При pH более 10,9 по Айлеру [108, 109] в растворе образуется дисиликат-ион $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, до pH = 9 наряду с дисиликат-ионом присутствуют полимерные ионы. Если pH раствора ниже 9,0, то в нем содержится частицы коллоидного кремнезема размерами до 100 нм, стабилизированные щелочью. При pH ниже 7 раствор из золя превращается в гель. Исследования pH растворов с различным силикатным модулем от 10 до 1 показало, что для получения объемных пористых композиционных материалов необходимо использовать растворы с низким содержанием силикатного модуля от 2 до 3 и значениями pH раствора 9-10. Растворы жидкого стекла с высоким содержанием силикатного модуля, более 7, при значениях pH ниже 9 могут быть использованы для получения плотных, защитных наноструктурных пленок.

В системе $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется большое количество различных кристаллогидратов, основанных на замещенной ортокремниевой кислоте $\text{Si}(\text{OH})_4$. Кроме того, кремниевая кислота может реагировать по реакции 6 с образованием различных поликремниевых кислот [102]:



Тенденция щелочных силикатов к метастабильным состояниям возрастает с увеличением модуля. Содержание воды в высокомодульных жидких стеклах может варьироваться от 0 до 100 мас.% без потери их однородности. Чем меньше модуль, тем динамичнее система, тем более она склонна к кристаллизации и, следовательно, к переходу в гетерофазное состояние. При понижении температуры ниже 100 °С скорость достижения равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ значительно уменьшается, поэтому при комнатной температуре системы с высоким содержанием кремнезема вообще не достигают равновесия и образуют множество термодинамически неравновесных состояний, многие из которых практически значимы [103].

1.5.2 Молекулярные структуры в силикатных связующих

С помощью различных физико-химических методов в водных растворах щелочных силикатов были идентифицированы различные молекулярные виды, такие как мономеры, димеры, тримеры и тетрамеры с прямыми и разветвленными цепями, кольцевые структуры, а также трехмерные сети. Эти структуры зависят от содержания щелочи: атомы кислорода присутствуют либо в виде недиссоциированных силанольных групп (Si-OH), либо в виде отрицательно заряженных анионов (SiO^-) с положительно заряженным катионом щелочного металла M^+ в качестве противоиона.

Такое распределение мономерных или олигомерных и полимерсиликатных групп в растворе не является фиксированным, а является переменным и находится в динамическом равновесии в зависимости от концентрации, щелочности (значения pH) и др. Возможные равновесия в растворе приведены на рис. 11 (реакции 7, 8, 9).

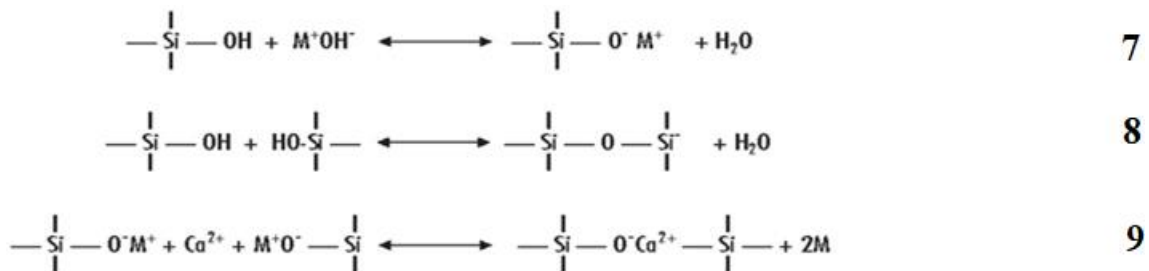


Рисунок 11 – Химические реакции силиката

Эти три реакции из рис. 11 влияют на физико-химическое поведение силикатов в водных системах, а также на механизм отверждения.

Классификация силикатов основана на структурной единице – кремнийкислородном тетраэдре, силоксановая связь $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ определяет различные сочетания тетраэдров. В зависимости от способа соединения тетраэдров существуют различные структурные типы силикатов (табл. 11).

Таблица 11 – Структурные виды разных силикатов [103]

Структура силикатов	Основная структурная единица	Анион	O/Si	Заряд иона на 1 атом Si
Циклосиликаты	Кольцо	$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$	3	2
Групповые силикаты	Линейная группа тетраэдров	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$	3-3,5	2-3
Цепочечные силикаты	Цепь	$[\text{SiO}_3]^{2-\infty}$	3	2
Каркасные силикаты	Каркас	$[\text{SiO}_2]^\infty$	2	0
Ленточные силикаты	Двойная цепь	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-\infty}$	2,75	1,5
Островные силикаты	Тетраэдр	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	4	4
Слоистые силикаты	Слой Сдвоенное кольцо	$[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-\infty}$	2,5	1,1
		$[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$	2,5	
		$[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$	2,5	

Для натриевого ЖС характерна форма коллоидного раствора. Основные свойства натриевых ЖС, называемых содовыми, согласно приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Основные свойства натриевых ЖС

Внешний вид	Густая жидкость желтого или серого цвета без механических включений и примесей, видимых невооруженным глазом
Состав	мас. доля, %:
SiO ₂	30,8—31,9
Na ₂ O	11,0—12,1
Fe ₂ O ₃ и Al ₂ O ₃ , не более	0,25
CaO, не более	0,20
SO ₃ , не более	0,15
Силикатный модуль, М	2,6-3,0
Плотность ρ, г/см ³	1,47—1,52

Химический состав жидкого стекла выражается формулой R₂O·mSiO₂·nH₂O, где n-содержание воды, а m-отношение числа грамм-молекул кремнезема к числу грамм-молекул R (оксида натрия или калия), называемого модулем кремнезема или модулем жидкого стекла, его величина, выраженная дробным или целым числом, колеблется в пределах 2-4, что в основном определяет растворимость и другие важные свойства растворимого стекла [108].

$$M_{н.ст.} = \frac{A}{B_n} \cdot 1,032 = \frac{A}{0,97 \cdot B_n} \quad (1)$$

$$M_{к.ст.} = \frac{A}{B_k} \cdot 1,568 = \frac{A}{0,64 \cdot B_k} \quad (2)$$

где A — весовое процентное содержание SiO₂:

B_н — весовое процентное содержание Na₂O:

B_к — то же для K₂O.

Растворы жидкого стекла можно смешивать с водой любым произвольным образом. Изменение вязкости в растворах жидкого стекла зависит не только от концентрации (зависит от количества воды) жидкости, но также от содержания кремнезема и температуры. Степень вязкости в растворах жидкого стекла неуклонно увеличивается с увеличением концентрации [109].

В случае реакций ЖС большое значение имеют гидролиз образующихся новообразований, их коллоидная природа, высокоразвитая адсорбционная способность и ряд других факторов, затрудняющих определение хода протекающих реакций. Уравнения химических реакций для растворимых растворов силикатов следует являться приблизительными схемами, а невоспроизводящими точно количественные соотношения реагирующих компонентов с ЖС [110].

1.5.3 Модификация жидкого стекла (введение добавки)

Модификация жидкого стекла позволяет существенно изменить его основные параметры, получив, по существу, новое связующее [111]. По мнению авторов [102], все добавки, используемые для модификации жидкого стекла, можно разделить на шесть типов: кислые, осадительные, солевые, гидрофильные, сшивающие и кремнийсодержащие.

Кислотные (золообразующие) добавки снижают основность системы и способствуют образованию полисиликатных ионов, тем самым повышая модуль жидкого стекла. К добавкам этого класса относятся вещества, имеющие рН ниже, чем у жидкого стекла, т. е. менее рН 11.

К кислотным добавкам относятся органические и неорганические кислоты, кислые соли, пирозоли, гидролизуемые соли, оксиды кислот и

сложные эфиры, а также кислые газы, такие как SO_2 , CO_2 , HCl или газовые смеси, содержащие кислые компоненты [110, 111].

Помимо гидроксильных анионов, ЖС содержит в своем составе $\equiv\text{SiO}$ -ионы, а также проявляет основные свойства, то есть способность вступать в реакцию с соединениями, обладающими кислыми свойствами. Среди кислотных модификаторов наиболее широко использованы фторсиликаты натрия и калия [112]. Их преимущество заключается в том, что помимо реакции нейтрализации, они образуют кремниевую кислоту, которая значительно уплотняет систему структуру. Реакция между фторсиликатными и гидроксильными ионами протекает по уравнению:



Введение порошка Na_2SiF_6 в ЖС, как и других отвердителей, имеющих кислый характер, приводит к быстрой коагуляции жидкого стекла вокруг зерен модификатора. Поэтому кремнефторид натрия перед введением в жидкое стекло предварительно смешивают с наполнителем. В литейном производстве обычно используется 8 %-ный водный раствор кремнефтористоводородной кислоты, в то время как из-за высокой скорости реакции нейтрализации щелочи ЖС кислота берется с двух-четырёхкратным недостатком по отношению к стехиометрии реакции (8).

Для оценки способности ЖС к отверждению используется понятие "порог коагуляции", которому соответствует массовая доля Na_2O , нейтрализация которого вызывает коагуляцию ЖС. С повышением концентрации силикатов в ЖС и с уменьшением его модуля увеличивается порог коагуляции. Для натриевого ЖС это соответствует достижению рН 10 и $M = 4$. При использовании большинства кислотных модификаторов кислотно-щелочная реакция нейтрализации анионов, существующих в жидком стекле, протекает в диффузионном режиме, т. е. ограничивающей

стадией этого процесса является скорость смешивания реагентов. Это приводит к появлению слоев коагулированной кремниевой кислоты на границе раздела, что усложняет процесс смешивания реагентов.

Процессы гелеобразования в жидком стекле сильно зависят от рН [7, 8]. При относительно высокой кислотности среды ($\text{pH} < 6$) происходит поликонденсация нейтральных силикатных молекул вплоть до образования трехмерных частиц с радиусом около 2-3 нм.

Процесс конденсационной полимеризации характеризуется ионным механизмом. Выше рН 2 – скорость процесса пропорциональна концентрации ионов OH^- , а ниже рН 2 – концентрации ионов H^+ .

Далее рост частиц замедляется, они объединяются в цепные и сетчатые структуры без изменения концентрации в объеме жидкого стекла, т. е. образуется гель. При $\text{pH} = 6$ в процессе гелеобразования преобладает процесс осаждения кремнезема. При повышении рН до 10 в присутствии ионов Na^+ преобладает процесс коагуляции кремнезема, сопровождающийся помутнением ЖС из-за образования крупных агломератов. Если катионы натрия постепенно связываются или удаляются, например, ионным обменом, то образуется прозрачный золь с частицами порядка 2-3 нм в диаметре.

При $\text{pH} > 11$ в ЖС процессы агрегации частиц золь затруднены из-за их взаимного отталкивания (отрицательный заряд на поверхности). В результате нейтрализации ЖС, как правило, система не расслаивается с образованием водного и гелевого слоев, а образует сильно обводненный гель или гидрогель.

Класс осаждающих модификаторов включает соединения, образующие силикаты с более низкой растворимостью, чем щелочные силикаты. К таким добавкам содержатся оксиды, гидроксиды, соли и органические соединения поливалентных металлов. Основные представители этого класса

модификаторов - кальцийсодержащие вещества, такие как оксид и гидроксид кальция, доменный шлак, нефелиновый шлам, портландцемент и т. д. Кальцийсодержащие вещества помогают получению композиций с широким разнообразием технологических свойств, устраняя такие недостатки немодифицированного ЖС, как отсутствие способности к объемному затвердеванию и низкая водостойкость [113].

Используют также сшивающие добавки - многофункциональные органические соединения, связывающиеся с поверхностными группами кремнийкислородных олигомеров через водородные связи с выделением поликремниевой кислоты. Типичные сшивающие добавки - неионные водорастворимые органические соединения, такие как спирты, сложные эфиры, кетоны, амины и амиды [114].

Солевые добавки вызывают перераспределение сольватной воды между частицами компонентов ЖС, снижая его агрегатную стабильность. Кремнезем из "органического" слоя может быть извлечен и концентрирован в виде геля. Модификаторы засолочного типа включают соли щелочных металлов [111-114].

Гидрофильные добавки физически или химически связывают ЖС с водой, тем самым повышая концентрацию щелочных силикатных растворов, что способствует поликонденсации силикатных ионов. Гидрофильные добавки включают вещества, образующие кристаллогидраты, а также мелкодисперсные или мелкопористые наполнители, такие как цеолиты.

Кремнийсодержащие вещества способствуют полимеризации компонентов ЖС, поскольку при взаимодействии с ним увеличивается концентрация силикат-ионов. В качестве кремнийсодержащих веществ чаще всего используют активные SiO_2 , фторсиликаты и силициды, галогениды кремния, а также силикатные стекла.

При подготовке смесей на основе модифицированного ЖС и любого наполнителя должны соблюдаться два условия. Во-первых, необходимо обеспечить их высокую живучесть, достаточную для формования. Во-вторых, после формования сырьевая смесь должна быстро схватиться и набирать прочность. Не все типы модификаторов позволяют выполнять оба условия одновременно; именно кислотные модификаторы нашли наибольшее применение в качестве наиболее доступных и сшивающих как наиболее эффективных.

Помимо введения модифицирующих добавок, ЖС можно отверждать двумя другими способами-сушкой при нормальной температуре и при температурах, превышающих 100 °С [115].

При высыхании гидрогеля объем системы уменьшается, что сопровождается увеличением внутренних напряжений, что значительно ухудшает связующие свойства полученного ксерогеля. Чтобы свести к минимуму такие явления, желательно использовать наиболее концентрированные ЖС. Когда гидрогель высыхает, катионы натрия, мигрируют из водной фазы в поверхностные слои геля, где вызывают кристаллизацию солей в поровом пространстве. Напротив, внутренние слои геля, обеднены натрием, что значительно повышает водостойкость полученного кремнеземного ксерогеля. В литейной промышленности при получении изделий относительно небольшого формата CO_2 широко используется в качестве кислотного модификатора жидкостекольных формующих смесей, которые продувают углекислым газом в течение 0,5-2 минут [116]. Для получения литейных форм крупных изделий, а также при поточном производстве мелкоформатных изделий наиболее приемлемым агрегатным состоянием модификатора является жидкое.

1.5.4 Производство жидкого стекла

Силикат натрия может быть изготовлен как в виде водного раствора, так и в твердом виде. Сухие методы основаны на получении расплавленных силикатов щелочных металлов при высоких температурах, а затем охлаждении до стекловидного состояния и их растворении. При мокром способе производства различные формы кремнезема непосредственно растворяются образуя щелочные силикатные растворы без предварительного получения стекловидных гранул щелочных силикатов.

Примерно 90 % ЖС в России производится по «сухому» способу. Технология жидкого стекла обычно включает в себя следующие технологические этапы [110, 117];

- 1) прием и подготовка сырья варка смеси Na_2CO_3 и SiO_2 в печи при температуре 1400 – 1500 °С с получением силикатного блока - силикат-глыбы (реакция 11);
- 2) растворение силикат-глыбы в воде или щелочных растворах при высоком давлении и температуре с получением раствора и примесей в виде непрореагировавшего диоксида кремния;
- 3) корректировка состава ЖС в процессе растворения или после его завершения;
- 4) фильтрация, а затем концентрация ЖС выпариванием;
- 5) хранение и отгрузка.



Таким образом, основной способ производства ЖС включает две самостоятельные стадии: производство силикатных блоков (силикат-глыбы) и производство самого ЖС (автоклавное растворение силикат-глыбы).

Силикат-глыба может подвергаться дроблению и помолу, что позволяет уменьшить время растворения, давление и температуру (или

выполнить растворение без применения автоклава). Целесообразность измельчения силикат-глыбы определяется также технологическими и технико-экономическими факторами.

Производство ЖС автоклавным способом аппаратурно оформлено растворением силикат-глыбы во вращающихся автоклавах или в стационарных автоклавах.

Безавтоклавные методы предполагают растворение кремнеземсодержащих компонентов в едких щелочах; комплексную переработку кремнеземсодержащего сырья в ЖС и другие продукты.

Промышленное производство ЖС автоклавными методами осуществляется следующим образом (рис.12,13): щелочной силикат (силикат-блок) доставляется на склад, а затем загружается в бункеры, затем силикатный блок измельчают до размера частиц менее 5 мм и подают в автоклав. В автоклав подается острый пар под давлением 0,7 МПа. При достижении давления 0,45 МПа, подачу пара останавливают, дальнейшее растворение силиката происходит за счет тепла реакции.

В среднем температура варки ЖС – 160 – 180 °С при давлении 0,6 – 0,8 МПа. Общее время варки составляет 6 часов, и включает в себя загрузку сырья - 0,5 час, нагрев - 0,5, варку - 3,5, выгрузку продукта - 0,5. Время, приходящееся на дополнительные операции составляет 1 час. Продолжительность варки в стационарных автоклавах составляет 5-6 часов, что превышает (1-2 часа) продолжительность растворения силикатного блока во вращающихся автоклавах. Контроль за завершением варки осуществляется по плотности раствора. Обычное соотношение основных реагентов - воды к силикат-глыбе составляет 2:1. Силикат-глыбу также растворяют в горячей воде во вращающихся автоклавах, частично заполненных металлическими шариками [102, 103].

Конечный продукт раствора щелочного силиката составляет около 90 – 95 %, а остатки 5 % (нерастворимый щелочной силикат) снова растворяют.

Однако этот процесс считается дорогостоящим, из-за расхода энергии при сжигании топлива, для достижения высоких температур прокаливания, выбросов пыли, оксидов азота, серы и возможности коррозии огнеупорных материалов карбонатом натрия. Другие недостатки этого способа производства: относительно трудоемкость и длительность процесса получения ЖС из кристаллического сырья. Также значительное количество нерастворенного осадка остается в автоклаве в конце этого процесса, тогда как конечный продукт не всегда имеет постоянную объемную плотность [118].

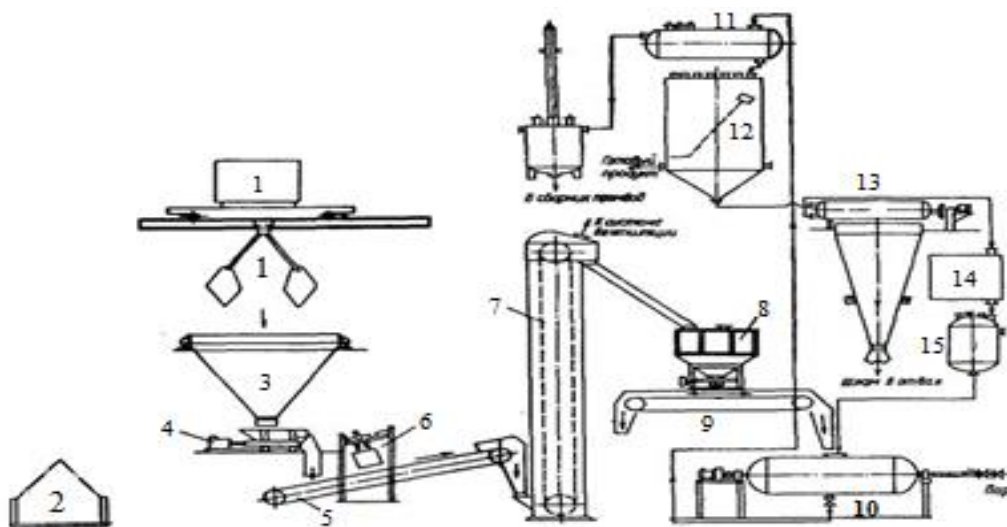


Рис. 12 – Технологическая схема производства натриевого растворимого стекла во вращающихся автоклавах [103];

1-грейферный кран, 2-заливочные ямы, 3-бункер-воронка, 4- проточно-транспортной питатель, 5-ленточный транспортер, 6-железотделитель, 7- элеватор, 8-бункер-весы, 9-реверсивный транспортер, 10-вращающийся автоклав, 11-промежуточный контейнер, 12-отстойники, 13-фильтр-пресс, 14-коллектор, 15-мерный стакан.

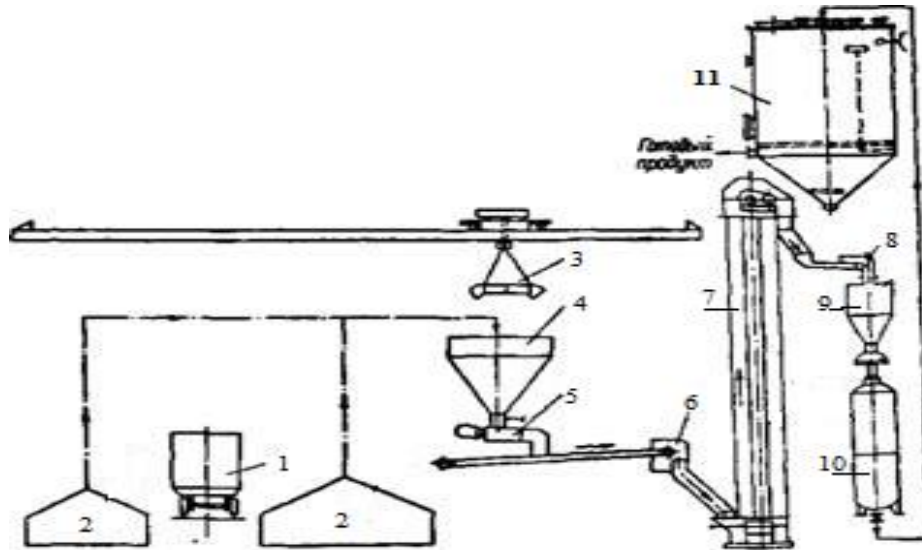


Рис. 13 – Технологическая схема получения жидкого стекла в стационарных автоклавах [103]

1-полувагоны, 2-заправочные ямы, 3-грейферный кран, 4-бункер-воронка, 5-питатель, 6-ленточный транспортер, элеватор 7, плужные самосвалы 8, 9-бункеры, 10-автоклав, 11-отстойник.

Существует технология, предусматривающая производство ЖС, осуществляемое путем прямого растворения кремнезема в щелочном растворе, например, растворение кремнеземного песка в гидроксиде щелочи в автоклаве при давлении. Кварцевый песок смешивают с гидроксидом щелочи для получения песчано-щелочной суспензии и закачивают в автоклав. После подачи смеси автоклав герметизируют, а пар подают через 10-15 минут и увеличивается до 1,15-1,20 МПа [119]. В процессе синтеза смесь, зануренную в автоклав, непрерывно перемешивают мешалкой. В течение 3,0-3,5 часов. Давление является важным производственным фактором, т.к. при его понижении варка не обеспечивала желаемого качества продукта даже при значительном увеличении продолжительности процесса.

Достаточно простой метод прямого растворения кремнезема в щелочах не имеет широкого применения, что связано с необходимостью использования высокого давления водяного пара (свыше 2,1 МПа), сверхтонкого измельчения твердого кварцевого песка. Помимо перечисленного противники этого метода указывают на невозможность получения высокомодульных ЖС из-за их высокой вязкости раствора, использование агрессивной едкой щелочи, увеличение количества отвальных шламов по сравнению с традиционным способом. Таким образом, предложенный в [119] способ получения ЖС экономически оправдан в случаях использования щелочно-кремнеземистых отходов, требующих вторичной переработки.

Существует процесс прямого получения ЖС, осуществляемый прямым методом низкотемпературного синтеза. В работе [120] показано, что для получения ЖС с модулем 2.4 из неизмельченного кварцевого песка (содержание SiO_2 не менее 95 %), его промывают, смешивают в необходимых пропорциях с едкой щелочью и водой, загружают в автоклав. Процесс проходит в течение 7 часов при температуре не менее 195 °С и давлении 1,1-1,2 МПа. При повышении температуры и давления (до 215-225 °С и 2,9 - 2,5 МПа, соответственно) были получены ЖС с более высокими значениями модуля (до 3,8). Отмечено, однако, что полученный продукт содержал непрореагировавший кремнезем, что требовало дополнительной стадии разделения ЖС и непрореагировавших зерен кварца. Для интенсификации процесса прямого низкотемпературного синтеза из кристаллического кремнеземсодержащего сырья требуется его механоактивация, после которой можно получить ЖС с модулем 2.4-3.2.

Полученное ЖС с модулем 2,44 и 3,05 было испытано для производства жидкотекучих смесей для форм для литья металлов. Отмечено,

что формы экспериментальных смесей практически не отличаются от форм, выпускаемых по цеховой технологии.

Таким образом основная критика метода прямого растворения связана с высокой стабильностью кристаллического кремнезема, его химической и механической стойкостью.

Основным критерием определения пригодности кремнеземсодержащего сырья для производства ЖС способом прямого растворения является содержание SiO_2 . В большинстве случаев использование различных природных разновидностей аморфного кремнезема (трепела, колбы, диатомита), несмотря на быстрое растворение такого сырья в щелочи при нагревании, является неэффективным из-за требований к чистоте кремнеземсодержащего сырья (содержание кремнезема не менее 95 %).

Таким образом при наличии примесных компонентов в кремнеземистом сырье даже с высоким содержанием SiO_2 , необходима дополнительная специальная очистка синтезированного ЖС, что может сделать его производство нерентабельным. В тех случаях, когда содержание и состав примесей сырья не ухудшают свойств готового продукта, технология получения ЖС из кремнеземсодержащих промышленных отходов, может быть оправдана.

В настоящее время разработаны альтернативные методы получения ЖС из альтернативного сырья. Так в [112] описан процесс с наименьшим количеством требуемой энергии и отсутствием проблем с выделением пыли, который включает реакцию аморфного кремнезема с водным NaOH в автоклаве при температуре и давлении или в открытой системе под атмосферным давлением.

Перспективным источником для получения ЖС являются рисовые отходы, в которых диоксид кремния находится в активной форме, удобной для растворения диоксида в щелочных растворах [118]. В качестве источника сырья используется как сама РШ, так и ее зола [121].

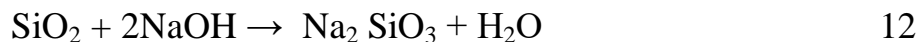
1.5.5 Получение жидкого стекла из кремнезема рисовой шелухи

Зола рисовой шелухи (ЗРШ) может быть использована в качестве основного источника аморфного кремнезема для получения раствора силиката натрия, в качестве альтернативы промышленного ЖС.

Согласно [118], РШ промывают водой и/или минеральной кислотой, при необходимости (в зависимости от требований к качеству ЖС) предварительно обрабатывают в диапазоне температур от 120 до 500 °С и подвергают окислительному обжигу при температуре от 500 до 800 °С. полученную ЗРШ с массовой долей мелкодисперсного аморфного кремнезема от 88 до 92 % используют в качестве источника диоксида кремния. Пиролиз требует много энергии, даже если часть ее можно получить из выходящих газов. Сжигание обработанной рисовой шелухи кислотой (HCl, H₂SO₄, HF) при контролируемом воздушном и температурном режимах приводит к образованию чистой белой золы, содержащей 98 % SiO₂.

Для получения раствора силиката натрия используют каустическую соду и золу. Эта реакция (4) осуществляется в диапазоне температур 180 – 200 °С и давления в диапазоне 6 – 8 атм. в закрытом реакторе. Но высокой температуры реакции и давления можно избежать, используя золу, полученную при сжигании РШ при температуре 650 °С. Эта зола представляет собой в основном аморфный кремнезем, который реагирует при температуре 100-150 °С с раствором NaOH при атмосферном давлении с образованием силиката натрия [121]. Полученный растворимый силикат

натрия показал сходные физические характеристики по сравнению со стандартным образцом (реакций 10):



Существуют также некоторые способы получения растворимых силикатов непосредственно из РШ. В работе [122] показано, что ЗРШ и раствор гидроксида натрия проводили в двух типах систем: открытой и закрытой. В открытой системе реакция протекала под атмосферным давлением. В закрытой системе под давлением и температурой (100-200 °С) смесь сырья помещали во внутреннюю часть автоклава из нержавеющей стали толщиной 50 см³, покрытого изнутри тефлоном, в результате чего получался раствор силиката натрия и твердые примеси, преимущественно состоящие из непрореагировавшего кремнезема и нерастворимых в воде остатков. Раствор силиката натрия был получен с помощью вакуумной системы фильтрации.

Были проанализированы следующие переменные данные: время реакции (варьирующееся от 0 до 80 минут), молярное отношение NaOH/SiO₂ (1, 2, 3 и 4), молярное отношение H₂O/SiO₂ (11 и 22) и температура реакции (100, 110, 120, 150 и 200 °С). Время "0 часов" соответствует времени, необходимому для достижения реакционной системой заданной температуры, и установлено, что увеличение соотношения H₂O/SiO₂ практически не изменяет значения выхода для различных используемых соотношений NaOH/SiO₂ [123].

Таким образом, для последующих экспериментов соотношение H₂O/SiO₂ = 22 было выбрано из-за наибольшей легкости фильтрации раствора силиката натрия, так как при меньшем соотношении получается вязкий плохо фильтруемый раствор. Также было установлено, что увеличение выхода мало связано с увеличением соотношения NaOH/SiO₂.

Для получения силиката натрия с молярным соотношением $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 2$ было использовано, что, следовательно, привело к более низкому расходу NaOH , например, было использовано 70 г ЗРШ, 80 г NaOH и 396 г дистиллированной воды. Твердые остатки, полученные в результате фильтрации, промывали дистиллированной водой и затем сушили при температуре 110 °С в течение 24 часов [123].

В работе [124] представлено, что обжигали РШ при 705 °С в течение 4 ч, обрабатывали HCl 37 % - ной концентрацией, затем полученный SiO_2 обрабатывали 1,5 м раствором NaOH . Результаты показали, что 5 г золы рисовой шелухи были экстрагированы с использованием 1,5 м раствора NaOH , получено около 5,4 г раствора силиката натрия, который впоследствии используется в качестве электролита в покрытии, а также при синтезе наночастиц магнетита.

В работе [122] описано, что раствор силиката натрия из ЗРШ аморфного кремнезема имеет характеристики, аналогичные характеристикам стандартного коммерческого силиката натрия.

В работе [125] описан процесс получения ЖС с использованием РШ. Измельченную рисовую шелуху сжигали при температуре 1250 °С в течение 30 мин, затем растворяли в растворе азотной кислоты 65 %, полученную ЗРШ обрабатывали растворами гидроксида натрия (1-4 М) при 80-95 °С в течение 1-5 часов. Результатом этой процедуры является использование водных растворов NaOH в низких концентрациях и экологически чистых условиях (1 атм, 80 °С), в отличие от промышленных процессов получения силикатов натрия, которые используют высокое давление или высокую температуру. Полученные ЖС использовали в качестве дефлокулянтов при производстве керамики, их эффективность была выше коммерческих стекол.

В работе [126] приведено описание процесса синтеза, согласно которому 30 г образца ЗРШ заливали 180 мл 3М NaOH, перемешивали при 70 °С, 80 °С, 90 °С в течение 2, 3 и 4 часов, соответственно. После охлаждения раствор фильтровали, осадок промывали водой и сушили в течение 24 часов при температуре 100 °С. расчеты показали, что получен 15 %-ный раствор силиката натрия.

В работе [121] для получения золь кремнезема со средним диаметром около 5 нм использовали раствор силиката натрия, полученный из ЗРШ. В таблице 13 приведены значения рН и среднего размера частиц (об. %) значения для коллоидного диоксида кремния, полученного в виде золя.

Таблица 13 – Размер частиц и рН золя кремнезема, полученных из золя РШ

Эксперименты	рН	Диаметр частиц, нм	Объемное содержание, %
1	11,0	4,7	100
2	10,5	5,6	100

Установлено, что распределение частиц SiO₂ по размерам находится в диапазоне от 2 до 20 нм и от 3 до 30 нм соответственно, хотя объемный процент частиц размером более 10 нм в обоих случаях был очень низким [127]. Таким образом, с помощью предложенной методики можно получить золь кремнезема, содержащий частицы со средним диаметром около 5 нм.

Приведенные выше сведения говорят о перспективности получения из рисовой шелухи и ее золя натриевого жидкого стекла. Параметры процесса синтеза могут быть ниже параметров технологии промышленного производства двухстадийным или одностадийным способом, прежде всего, из-за аморфной природы кремнеземистого сырья. Кроме того, свойства полученных стекол, как утверждают авторы приведенных выше работ, не

уступали, а в ряде случаев превосходили свойства стекло промышленного производства.

1.5.6 Использование жидких стекол в композиционных материалах

Известно, что свойства композиционных материалов определяются сочетанием материала наполнителя и связующего вещества. В этом разделе приведены сведения о композиционных материалах, в которых связка из ЖС играет значительную роль.

Жидкие стекольные композиты – это композиционный материал, механическая прочность которого определяется прочностью заполнителя, выполняющего функцию связующего, адгезионных контактов между заполнителями заполнителя и связующим, образующимся в процессе отверждения жидких стекол.

На многих металлургических предприятиях ЖС применяется для получения литейных форм из холоднотвердеющих смесей (ХТС) с использованием различных отвердителей-реагентов, что обусловлено сильными адгезионными и термостойкими свойствами жидкого стекла [128]. Связующее хорошо смачивает отдельные частицы кварцевого песка, используемого в качестве наполнителя, и образует прочные адгезионные контакты, что позволяет легко получить прочную структуру материала.

Одним из недостатков жидкостекольных формовочных смесей (содержащих, как правило, 6 – 7 % химического отвердителя) является образование при температурах выше 700 °С жидкой фазы, приводящее к быстрому спеканию литейной форм и стержней, что при последующем охлаждении отливок повышает их остаточную прочность и, следовательно, ухудшает выбиваемость [129].

Регенерация использованных форм на основе этих смесей затруднена из-за спекания наполнителя. Основным способом повышения разрушаемости оправочных композиций из ЖС является снижение содержания ЖС в исходной смеси, при этом массовая доля жидкого стекла в смеси уменьшается с 6 – 8 до 3 % и менее.

Снижения содержания ЖС в составах формовочной смеси можно достичь в том числе за счет повышения стабильности состава и свойств жидкого стекла. Повышение разрушаемости композиций отвержденного ЖС и улучшение выбиваемости форм возможно при коренном изменении состава и физико-химической природы жидкого стекла [130]. Были изучены механизмы взаимодействия модельного состава холоднотвердеющей смеси с жидкостекольным связующим (3,5 %) с жидким сложноэфирным отвердителем, в ходе всех операций получения металлического изделия (чугун) и установлена его эффективность.

В работе [131] показано, что при использовании жидкого стекольного вяжущего с использованием в качестве добавки-отвердителя портландцемента получены высокие свойства: способность к затвердеванию по объему, высокая водостойкость и хорошая адгезия к различным поверхностям конструкционных материалов. Приведен оптимальный состав вяжущего: жидкое стекло - 83 % мас., портландцемент - 8,5 % мас., этилсиликат 8,5 % мас.

Возможно также применение жидкостекольной связки в композиционных материалах с органическими наполнителями. В последние годы традиционными связующими для древесностружечных плит (ДСП), древесно-композиционных материалов, производимых в России, являются карбамидоформальдегидные смолы различных марок, но в настоящее время накоплен значительный опыт по созданию новых связующих заменяющих

синтетические смолы. Это связано с тем, что такие композиты мало устойчивы к воде, при использовании плит в жилых помещениях под воздействием тепла и влаги выделяется формальдегид. Для решения проблемы создания нетоксичных пластин можно использовать несодержащие формальдегида связующие вещества. Одним из перспективных способов получения нетоксичных пластинчатых материалов является использование в качестве связующего жидкого стекла (ЖС).

В работе [132] исследована возможность получения древесностружечных плит с использованием жидкого стекольного связующего, в которой проанализировано, что действие щелочи ЖС при горячем прессовании, приводит к образованию низкомолекулярных веществ лигнинного и полисахаридного происхождения, увеличению общего числа функциональных групп, что способствует адгезионному взаимодействию между жидким стеклом и древесиной. Использование отвердителя СаО позволило улучшить смачиваемость древесины и повысило адгезию жидкого стекла в 1,8 – 2 раза.

1.6 Использование рисовой шелухи в композиционных материалах

Одним из направлений улучшения экологической обстановки является разработка технологий экологически чистых строительных материалов. В последние годы наблюдается высокий интерес к композиционным материалам различного применения на основе растительного возобновляемого сырья, в том числе с использованием отходов деревообрабатывающей промышленности и сельского хозяйства, находящим различное применение [133]. Большинство таких материалов имеют значительные ограничения по рабочей температуре и предназначены, прежде всего, для строительства. Существенные достоинство этих материалов

заключается в сочетании хороших конструкционных и/или теплоизоляционных свойств с относительно низкой стоимостью [134].

В строительстве применяют теплоизоляционные материалы, представляющие собой композиты из армирующих (волокон, листов или частиц) и матрицы органической (полимерной) или неорганической (минеральные связующие) природы [135-138].

Другими изоляционными материалами являются натуральные волокна, такие как конопля, овечья шерсть, хлопок и солома. Существует много видов утепления, каждый из которых имеет свой ряд положительных и отрицательных свойств [133].

Теплоизоляция обеспечивает комфортные условия, так как желаемая температура в помещении может поддерживаться и зимой. Такие материалы обладают обычно низкой плотностью (не более 600 кг/м^3) и теплопроводностью (не более $0,18 \text{ Вт/м.К}$) [139].

В работе [140] РШ использована для создания теплоизоляционных материалов, содержащих цемент марки М-400 (Ц), воду и РШ в соотношении Ц/РШ = 6:1 при водоцементном отношении 0,40-0,45.

Материалы получали смешением цемента, воды и РШ, а также 10 % органической добавки, полученной пиролизом РШ и содержащей согласно данным газожидкостной хроматографии [101] карбоновые кислоты, фенолы и органические спирты. Полученную смесь прессовали в плиты, которые сушили в естественных условиях в течение 2 - 3 суток. Данная энергосберегающая технология использует отходы рисового производства, а полученные материалы имеют бактерицидные свойства, повышающие долговечность строительных конструкций.

Из РШ получают золу, являющейся активной минеральной добавкой к бетону, способной к образованию низкоосновных гидросиликатов кальция,

снижающих пористость и повышающих прочность на сжатие до 60 – 80 МПа [141].

Золу РШ относят к высшему классу пуццоланов, так как на ее свойства мало влияют отклонения в составе и разнородность минералогических характеристик. По данным [141] насыпная плотность золы РШ 0,1 – 0,2 г/см³.

В [142] приведены данные эффективного использования золы РШ в составе пуццолановых цементов, получаемых совместным помолом портландцементного клинкера (60 – 80 %), активной минеральной добавки (20 – 40 %) и небольшого количества гипса. В [43] сырьевую смесь на базе мергеля готовили с коэффициентом насыщения (КН) клинкера 0,78 – 0,92. В качестве кремнеземсодержащего компонента применяли РШ. Прочность цементного камня к 28 суткам твердения составляла 51 МПа.

Добавки РШ к бетону до 30 мас. %. уменьшают его теплопроводность 1,54 до 0.71 Вт/мК при снижении прочности с 37,5 до 17,6 МПа, что достаточно для практического применения [144]. В [145] с использованием полученного из РШ активного кремнезема получали высококачественные пенобетоны с прочностью до 4,5 МПа и средней плотностью до 800 кг/м³.

Диоксид кремния из ЗРШ реагирует с гидроксидом кальция, выделяющимся в качестве побочного продукта во время гидратации минералов портландцементного клинкера с образованием дополнительного гидрата силиката кальция, который повышает значения прочности. Увеличение прочности происходит как в результате продолжающейся гидратации, так и вследствие усиленной пуццолановой реакции [146].

В [147] было обнаружено, что измельченная ЗРШ с более мелким размером частиц, чем у портландцемента, улучшает свойства бетона, приводит к более низким значениям водопоглощения, и вызывает увеличение прочности.

В [148] изучали влияние включения ЗРШ в бетон и сделали выводы, что: (i) паста, включающая ЗРШ, имела более низкое содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$, чем контрольная портландцементная паста; и (ii) включение РШЗ в бетон уменьшило пористость в межфазной зоне; ширина межфазной зоны между заполнителем и цементной пастой по сравнению с контрольным портландцементным композитом также была уменьшена.

В работе [149] изучались свойства систем, содержащих портландцемент, молотую ЗРШ и летучую золу. Было обнаружено, что в долгосрочной перспективе прочность на сжатие бетона (ТСЦ) была сопоставима с контрольными смесями даже при введении до 40 % добавок пуццоланового материала. В [150] изучали коррозионные свойства бетона, смешанного с золой рисовой шелухи, и пришли к выводу, что ЗРШ в виде пуццолана в бетоне повышает прочность бетона против растрескивания.

Отдельно можно отметить использование РШ в качестве компонентов композиционных материалов с органическими матрицами. Изучали свойства некоторых композитов РШ в сочетании с различными полимерными матрицами, включая ПЭ (полиэтилен), ПП (полипропилен), ПВХ (поливинил хлорид) [151].

По сравнению с древесными композитами, РШ-наполненные полимерные композиты имеют более высокую биологическую стойкость, лучшую влагостойкость и мало подвержены атакам термитов. Такие композиты все чаще используются в строительстве зданий (дверные и оконные рамы и внутренние панели), а также в автомобильной промышленности для внутренних деталей салона автомобиля [134].

Адгезия между армирующим волокном и матрицей играет важную роль в конечных механических свойствах материалов. Полимерные композиты с наполнением из РШ готовили различными способами,

например, одношнековым экструдером, двухшнековым экструдером с внутренним перемешиванием, внутренним смесителем и прессованием под давлением. Различные методы приготовления приводят к получению композитов с различными механическими, физическими, термическими и морфологическими свойствами. Добавление РШ привело к снижению прочности на растяжение композитов. Поэтому сообщалось об использовании различных типов и количества связующего агента / компатибилизатора (приблизительно ≤ 5 мас.%) для улучшения механических свойств композитов.

РШ и ее золу используют в качестве армирующих наполнителей в полимерах [134], в частности в полипропилене и каучуке [135]. Добавки РШ увеличивают фрикционные свойства таких полимеров, как полипропилен, полиэтилен, полистирол [136].

Другое использование РШ - различные типы плит, включающих ДСП, теплоизоляционные плиты и потолочные плитки, которые могут обеспечить конкурентоспособные свойства и в то же время быть более экологически чистыми [137].

Поскольку строительная отрасль является растущей отраслью, использование возобновляемых ресурсов, может снизить нагрузку на лесные ресурсы и может стать отличной заменой древесине и древесным композиционным материалам. Известно, что материалы на основе РШ устойчивы к атакам термитов, древесных насекомых, древесных разлагающихся организмов [138].

На рис.14,15 показаны технологические схемы получения композиционных строительных материалов из РШ.



Рисунок 14 – Схема производственного процесса ДСП [138]

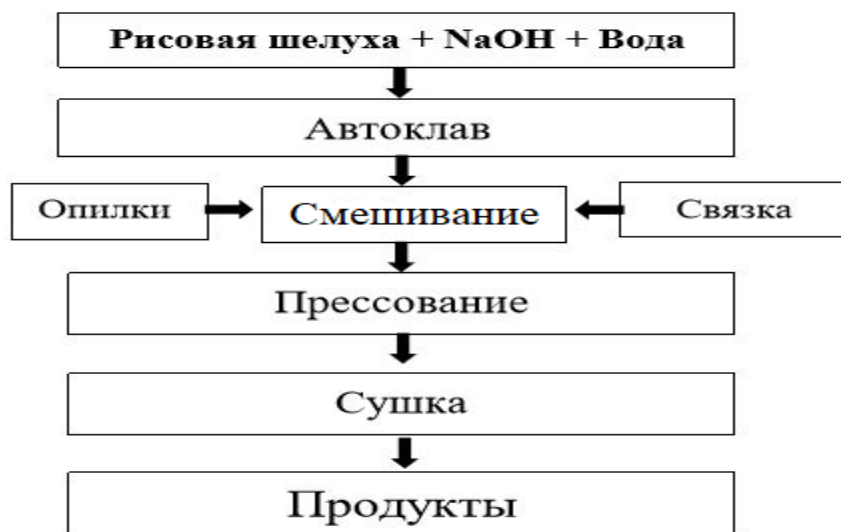


Рисунок 15 – Схема процесса производства потолочной панели РШ [152]

ДСП были изготовлены с использованием рисовой шелухи без какой-либо дополнительной обработки и без использования фенолформальдегидной смолы в качестве связующего [153]. Используемые рабочие давления 0,28; 0,83 и 1,38 МПа привели к получению ДСП низкой, средней и высокой плотности соответственно, в соответствии с спецификации ANSI (American National Standards Institute). Изменение содержания адгезива от 8 до 14 % привело к получению древесно-

стружечных плит (ДСП), которые соответствовали различным классам спецификаций стандарта ANSI/A208.1 стандарта США для древесно-стружечных плит. В целом, древесно-стружечные плиты с 11 % ЖС показали удовлетворительные показатели модулей разрыва и упругости, рекомендованные для коммерческого использования, в то же время древесно-стружечные плиты с высоким содержанием связующего (14 %) также выполнили требования для промышленного использования. при снижении стоимости производства [154].



Рисунок 16 – Строительные продукты на основе РШ

РШ используют для производства клееной фанеры и звукоизоляционных плит в том числе на базе магнизиальных вяжущих материалов [155].

РШ использовали для производства древесностружечных плит [156]. ДСП изготавливались из 30 % РШ и 70 % древесины (с карбамидоформальдегидными и фенолоформальдегидными смолами) [157].

Древесностружечные плиты, изготовленные из смеси рисовой шелухи и опилок, уступали по прочности плитам из древесины, но имели более высокие звукопоглощающие характеристики, чем гипсоволокнистые плиты [158].

Выводы по аналитическому обзору

1. Рисовая шелуха – один из крупнейших отходов сельского хозяйства в мире, ее количество достигает 0,5 миллиона тонн в год. Традиционные способы утилизации рисовой шелухи, такие как сжигание для получения тепла или гниение на полях в качестве удобрения не достаточно эффективны и представляют определенную угрозу для окружающей среды и здоровья людей.
2. Рисовая шелуха по сравнению с другими сельскохозяйственными отходами обладает уникальными характеристиками: высоким содержанием кремнезема (около 20 %), высокой пористостью, низкой насыпной плотностью, что делает ее ценным материалом для многих промышленных применений.
3. Особую ценность представляет высокое содержание активного кремнезема в золе РШ (90 – 98 %), который может быть получен в аморфной, кристаллической и гелевой форме и может служить исходным материалом для синтеза кремнийсодержащих соединений различного назначения.
4. Одним из ценных продуктов переработки РШ могут быть растворимые силикаты натрия (жидкое стекло), которые находят применение в различных областях – металлургии, строительстве, химической промышленности и пр. Получение жидкого стекла из аморфного кремнезема шелухи риса позволяет снизить параметры синтеза и добиться высокого качества.
5. Наиболее рациональным способом использования РШ является создание технологий для ее комплексной переработки с получением продуктов органической и неорганической природы. Одним из перспективных направлений может быть использование РШ для создания строительных композиционных материалов.

2. Методическая часть

2.1 Исходные материалы

Используемые в работе материалы приведены в табл. 14.

Таблица 14 – Исходные материалы, используемые в исследованиях

Наименование	Формула основного вещества	Марка	ГОСТ, ТУ	Ссылки
Стандартная соляная кислота	HCl (N-1)	Чда, 35-38	ГОСТ 3118-77	[159]
Концентрированная серная кислота	H ₂ SO ₄	Чда 93,3-95,6	ГОСТ 2184-77	[160]
Гидроксид натрия	NaOH	Чда 98-99	ГОСТ 4328-77	[161]
Индикатор бромтимоловый синий	3,3 Дибромтимо л сульфоталеин C ₂₇ H ₂₈ O ₅ Br ₂ S	ХЧ	ГОСТ 4919.1-77	[162]
Метилловый красный	4 Диметиламино азобензол- 2-карбоновая кислота C ₁₅ H ₁₅ O ₂ N ₃	pH 4,4–6,2	ГОСТ 4919.1-77	[162]
Фтористый натрий	NaF ОКП 26 2112 1192 03	Чда	ГОСТ 4463,76	[163]
Кварцевый песок	Люберецкого горно- обогажительного комбината	1К ₁ О ₃ 016	ГОСТ 2138-91	[164]
Гексакремнефторид натрия	Na ₂ SiF ₆ 1,39 – 1,41 г/см ³	ТУ 113-08- 587-86	ГОСТ 19433-88	[165]
Стандартное ЖС	Na ₂ SiO ₃ 1,36 – 1,45 г/см ³	Модуль 2,5 – 2,9,	ГОСТ 13078-81	[166]
Серый чугун (СЧ)	СЧ ₂₀	При 20 °С 54 Вт/м.К, 7,1*10 ³ г/см ³	ГОСТ 1412-85	[167]
Дистиллированная вода	H ₂ O	Молеку - масса 18,01	ГОСТ 6709-72	

В качестве основного материала в работе использовали образцы рисовой шелухи, выращенной в Социалистической Республике Вьетнам, Республике Союз Мьянма и Российской Федерации. Определенные в ходе исследований характеристики РШ приведены ниже в главе 3.

2.2 Методы исследований

2.2.1 Определение содержания влаги

Содержание влаги в исследуемых материалах определяли по ГОСТ 13586.5-2015 [168]. Сушильный шкаф разогревали до температуры $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$. После взвешивания бюксы с открытыми крышками помещали в сушильный шкаф и сушили до постоянной массы при температуре $(130 \pm 2)^\circ\text{C}$, последующим взвешиваниям с точностью 0,1 г. Влажность V , выраженной в долях единицы или в процентах, рассчитывали по формуле:.,

$$V = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100, \% \quad (3)$$

Где, m_1 - масса навески целого зерна после предварительного подсушивания, г; m_2 - масса навески размолотого зерна после высушивания, г;

2.2.2 Определение размера частиц

Размеры частиц РШ определяли с помощью оптического микроскопа Amplival Carl Zeiss Jena_4.

Размер наночастиц в ЖС, определяли методом динамического светорассеяния на приборе «Nanotracs™ Ultra 253 (Microtrac)» в Центре коллективного пользования РХТУ им Д.И.Менделеева [169].

Лазерная гранулометрия - Размеры частиц золы рисовой шелухи определяли методом лазерной гранулометрии на приборе "Analysette 22" модели NanoTec. Fritsch.

2.2.3 Определение зольности

Для определения зольности промытую и высушенную до постоянной массы РШ, предварительно взвесив, обжигали в печи электросопротивления с выдержкой при максимальной температуре 600 °С в течение 4 часов, обеспечив постоянный приток воздуха в камеру нагрева, после взвешивания пробы расчет зольности “З”, выраженной в долях единицы или в процентах, проводился по формуле:..

$$З = \frac{W_2}{W_1} * 100, \% \quad (4)$$

Где W1 – исходный материал, г; W2 – остаточной материал, г;

2.2.4 Дифференциально–термический анализ (ДТА), термогравиметрия и сканирующая калориметрия (ДСК)

Для изучения процессов, происходящих при термообработке, в работе использовали приборы марки QD-1500 (фирмы Paulik-Paulik-Erdey) в интервале температур 25—1000 °С (скорость нагрева 10 °С/мин) и QD-1500 DSC (фирмы Netzsch) в интервале температур 25 – 1000 °С (скорость нагрева 10 °С/мин). Погрешность определения температуры составляет – 10 °С [170].

2.2.5 Качественный рентгенофазовый анализ (РФА)

При расшифровке полученных данных использовали базу рентгенографических данных известных кристаллических соединений (ASTM) [170].

Рентгенофазовый анализ материала проводился на установке ДРОН-3М по стандартной методике описанной в [171].

2.2.6 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Исследование особенностей микроструктуры образцы кристаллических порошков исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа

JEOL JSM – 6510LV JSM 6510 LV с приставкой зондового анализа SSD X-MAX. На исследуемые поверхности образцов предварительно в вакууме напыляли слой платины толщиной 5 нм с целью предотвращения скопления поверхностного заряда. Исследования с помощью электронной микроскопии проводили в лаборатории центра коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева [169].

2.2.7 Определение элементного состава

Элементный анализ золы рисовой шелухи определяли зондовым микроанализом с помощью приставки для элементного анализа «INCA-Energy» фирмы OXFORD Instruments X-Max. Исследования проводили в лаборатории центра коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева [169].

2.2.8 Определение насыпной плотности

Для определения насыпной плотности различных РШ использовался цилиндрический контейнер (внутренние размеры диаметр 60, высота 62 мм) и взвешивали с помощью технических весов с точностью 0,1 г, рассчитывали по формуле “ρ”, выраженной в г/см³, кг/м³ [172];

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (5)$$

где m - масса образца, г, кг; V - объем образца, см³, м³;

2.2.9 Методика определения кажущейся плотности

Линейные размеры изделий измеряют с помощью штангенциркуля, рассчитывали по формуле $\rho = m/V$, выраженной в долях единицы или в процентах, рассчитывали по формуле (5) [172].

Вычисляют среднюю арифметическую плотность результатов испытаний всех образцов, которая округляется до третьей значащей цифры.

2.2.10 Определение линейной усадки

Усадку образцов определяли измерением размеров с помощью штангенциркуля. Точность определения линейной усадки составляет $\pm 0,2\%$ [173]. Расчет производили по формуле:

$$\Delta l/l = ((l_0 - l_1)/l_0) \cdot 100 \quad (6)$$

Где l_0 – длина образца до термообработки, мм

l_1 – длина образца после термообработки, мм

2.2.11 Определение механической прочности

Механическую прочность образцов при трехточечном изгибе ($\sigma_{изг}$) (предел прочности) определяли по стандартной методике на разрывной машине марки FM-500 и на универсальной испытательной машине модели SHIMADZU CORPORATION AGS-X, (тензометр 500 Н, скорость нагружения 20 мм/мин, пределы допускаемой относительной погрешности измерений силы: $\pm 0,5\%$) по ГОСТ EN 12089-2011 78 [174].

Расчет проводили по формуле :

$$\sigma_{изг} = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad (7)$$

Где, F – разрушающее усилие, Н;

l – расстояние между опорами, мм

b и h – ширина и высота образца, соответственно, мм.

Погрешность определения предела прочности составляет $\pm 10\%$.

2.2.12 Определение теплопроводности

Определение теплопроводности проводили с помощью прибора ИТП-МГ4 «100» по ГОСТ 7076 методом стационарного теплового потока, проходящего через плоский образец размером 100x100мм с толщиной от 3

до 28 мм и направленного перпендикулярно к лицевым граням образца [175]. Вычисление коэффициента теплопроводности λ (эффективной теплопроводности) и термического сопротивления R производили вычислительным устройством по формулам:

$$\lambda = \frac{H \cdot q}{T_H - T_X} \quad (8)$$

$$R_H = \frac{T_H - T_X}{q} - 2 \cdot R_K \quad (9)$$

где: λ - коэффициент теплопроводности, Вт/м·К; R_H - термическое сопротивление, м²·К/Вт; R_K - термическое сопротивление между лицевой поверхностью образца и рабочей поверхностью плиты прибора, м²·К/Вт; H - толщина образца, м; q - плотность проходящего стационарного теплового потока, Вт/м²; T_H - температура горячей поверхности образца, К; T_X - температура холодной лицевой грани испытываемого образца, К. Значение R_K учитывается при калибровке прибора.

2.2.13 Определение плотности и прочности формовочных смесей

Технологические свойства смесей ХТС определяли согласно методикам, изложенным в ГОСТ 23409.26-78 [176].

Для определения плотности взвешивали образцы на технических весах и измеряли высоту, длину и ширину образцов с помощью штангенциркуля. Расчет вели по формуле, приведенной в п.2.2.8 по формуле (5).

При исследовании предела прочности на сжатие жидкостекольной смеси проводили на прессе S205-07 согласно методикам ASTM C190, C307 с использованием цилиндрических образцов диаметром 50 мм, высотой 50 мм. Исследование предела прочности на растяжение проводили на образцах в

виде «восьмёрок». на приборе LRu-2e (диапазон измерений силы от 20 Н до 10 кН, пределы допускаемой относительной погрешности $\pm 0,5\%$).

2.2.14 Определение газопроницаемости формовочных смесе

Образцы ХТС диаметром 50 мм и высотой 120 мм для определения газопроницаемости получали формовкой в неразъёмные стальные гильзы. Результат рассчитывали по формуле Дарси:

$$K=(Q \cdot h) / (F \cdot \Delta p \cdot \tau), \text{ см}^2/\text{Па} \cdot \text{мин}, \quad (10)$$

где Q – объем воздуха, проходящий через образец смеси, см³; h – высота образца, см; F – площадь поперечного сечения образца, см²; Δp – перепад давления воздуха перед образцом и за ним, $\times 10^{-2}$, Па; τ - продолжительность прохождения объема воздуха Q через образец, мин.

Метод основан на определении способности образца пропускать через себя воздух (ГОСТ 29234.11–91). Все испытания газопроницаемости определяли на приборе модели 04315 конструкции МПУ (МАМИ) [177].

2.2.15 Определение водопоглощения и набухания композиционных материалов

Водопоглощение и набухание в воде определяли по ASTM D-1037 [178]. Сначала образцы сушили при температуре 105 °С до постоянной массы, и охлаждали до комнатной температуры. Затем образцы полностью погружали в воду (27 °С) на 2 и 24 часа, после чего вынимали их из воды, промокали сухой тканью, высушивали при 130 °С в 20 минут, взвешивали и снова измеряли. Водопоглощение образца WA, выраженной в долях единицы или в процентах рассчитывается по формуле:

$$WA = \frac{W2-W1}{W1} * 100, (\%) \quad (11)$$

где W1 - исходный вес образцов; W2 - вес влажного образца в данный момент времени;

Набухание TS , выраженное в долях единицы или в процентах рассчитывали по формуле:

$$TS = \frac{T_1 - T_0}{T_1} * 100, (\%) \quad (12)$$

где T_1 - толщина мокрого образца в данный момент времени; T_0 - начальная толщина образца.

2.2.16 Определение вязкости жидкого стекла

Определение вязкости жидкого стекла по методу падающего шара методом Стокса [179]. Для расчёта вязкости применяется формула Стокса, имеющая вид:

$$\eta = \frac{2 \cdot g \cdot r^2 (D - d)}{9 \cdot V} \quad (13)$$

Где η - вязкость, сП; r - радиус шара, см; D и d — плотности шара и исследуемой жидкости, г/см³; g — ускорение силы тяжести, см/с²; V - скорость шара, см/с.

2.2.17 Определение плотности жидкого стекла

Определение плотности жидкого стекла рассчитаны много методов как с помощью ареометр или пикнометрическим методом по ГОСТ 18995.1-73 [180].

ЖС с температурой 20 °С наливали в чистый сухой цилиндр так, чтобы уровень жидкости не доходил до верхнего края на 30-40 мм. Промежуток между ареометром, погруженным в жидкость, и дном цилиндра должно составлять не менее 30 мм. Ареометр не должен касаться стенок и дна цилиндра. Показания отсчитывают его по нижнему краю мениска на шкале ареометра, находящегося в спокойном состоянии. При отсчете глаз должен находиться на уровне соответствующего края мениска.

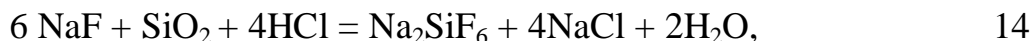
2.2.18 Определение модуля жидкого стекла

Определение модуля жидкого стекла и сумму силикатов в растворе определяли методом прямого и обратного титрования в соответствии с ГОСТ 13078-81.

Экспресс - метод определения модуля жидкого стекла заключается в двойном титровании аликвотной части анализируемого раствора [181]. При этом, при первом титровании определяется концентрация Na_2O , а при втором - SiO_2 . Согласно этому методу содержание Na_2O в жидком стекле определяется титрования анализируемого раствора соляной кислотой при этом протекает реакция:



При этом в качестве кислотно основного индикатора используют метиловый красный, затем в нейтрализованный раствор добавляется избыточное количество фтористого натрия и индикатор бромтимоловый синий. При титровании этого раствора соляной кислоты протекает реакции:



Это позволяет рассчитать концентрацию кремнезема в анализируемом растворе.

Концентрация Na_2O в жидком стекле ($C_{\text{Na}_2\text{O}}$) рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{3,10 \cdot 500 \cdot T1 \cdot 0,2}{20 \cdot E}, \% \quad (14)$$

где 500 – объем мерной колбы, мл

0,2 - нормальность соляной кислоты

T1 - объем соляной кислоты, пошедшей на первое титрование, мл

20 - объём аликвотной части мл

3,10 – коэффициент пересчета

E - навеска жидкого стекла, г

Концентрация SiO₂ в жидком стекле (C SiO₂) в процентах вычисляется по формуле:

$$C_{SiO_2} = \frac{1,50 \cdot 500 \cdot T_2 \cdot 0,8}{20 \cdot E}, \% \quad (15)$$

где 1,50 - коэффициент пересчета

T₂ – объем 0,8 н соляной кислоты, пошедшей на второе титрование, мл;

0,8 – нормальность раствора соляной кислоты

Концентрация H₂O находится по разности:

$$C_{H_2O} = 100 - C_{Na_2O} - C_{SiO_2} (\%) \quad (16)$$

Модуль жидкого стекла вычисляется по формуле :

$$M = \frac{C_{SiO_2}}{C_{Na_2O}} \times 1.0323 \quad (17)$$

где 1,0323 – коэффициент пересчета отношений процента концентраций а мольное отношение [182–183].

2.2.19 Исследование пленок отвержденного жидкого стекла

Исследования пленок синтезированных стекол, нанесенных на подложку силикатного стекла, проводили с помощью многофункциональной автоматизированной системы NT-MDT ИНТЕГРА СПЕКТРА и атомно-силового микроскопа «NTEGRA Prima» [169].

2.2.20 Определение угла смачивания

Угол смачивания твердых поверхностей различных материалов жидкими стеклами определяли непосредственным измерением гониометрическим методом на приборе, показанном на рис.17. Из-за малого

размера измеряемой капли можно пренебречь ее деформацией за счет действия гравитации [184].

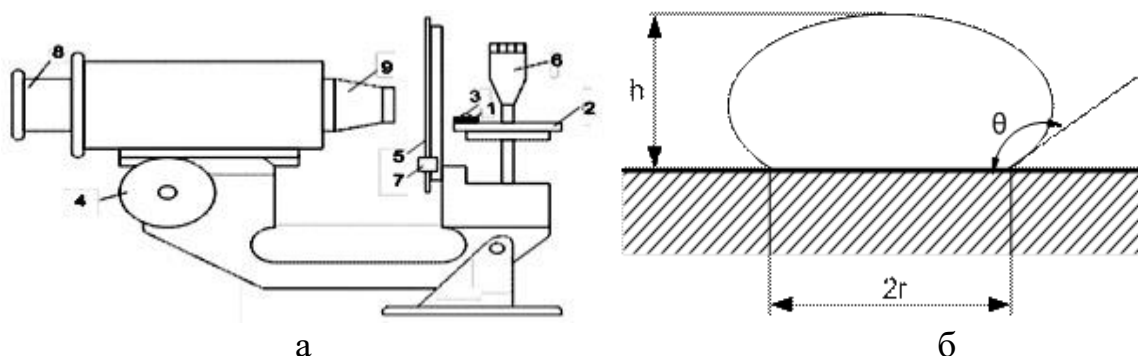


Рисунок 17 – а - схема гониометра на основе микроскопа МИН-4: 1 - образец, 2 - предметный столик, 3 - капля жидкости, 4 – в инт настройки резкости изображения, 5 - вращающийся лимб, 6 - микрометрический винт вертикального перемещения столика, 7 - конус, 8 – окуляр, 9 – объектив: б - капля жидкости

Для измерения параметров h и r капли используют оптический микроскоп с горизонтальной оптической осью (рис.17).

С помощью винта настройки (4) добиваются резкого изображения капли воды и проволоочки, натянутой по диаметру вращающегося лимба (5). Вращая лимб (5) и микрометрический винт (6), регулирующий высоту предметного столика, совмещают изображение проволоочки – диаметра с границей раздела поверхность образца – воздух, регистрируют соответствующий этому положению исходный угол поворота угломерного устройства (θ°), отсчитывая его с помощью шкалы лимба (5) и нониуса (7). Нониус позволяет отсчитывать угол с точностью до 0,1 градуса.

Угол смачивания определяли между касательной к капле в точке соприкосновения трех фаз и поверхностью образца. Точность такого определения оценивается в 1-5 градусов.

2.2.21 Определение огнестойкости

Ключевую роль в обеспечении безопасности играет огнестойкость строительных материалов. Главное, чтобы сооружения не подвергались воздействию огня, были к нему устойчивы. Гарантией сохранности здания является огнестойкость конструкций, требования к которым указаны в СНИПе. Согласно требованиям СНИПа строительные материалы характеризуют степень пожарной опасности, для определения которой проводят испытания отдельных показателей. Каждый параметр (горючесть, скорость распространения пламени, все остальные параметры) определяют по методикам ГОСТ Р 57270-2016 [185].

Определение огнестойкости проводили на образцах в виде блока размерами 50 мм x 30 мм и толщиной 30 мм. Методика определения огнестойкости заключалась в следующем: блоки тестовых образцов досок помещались на стол и загружались огнеупорными кирпичами. Испытания полученных материалов проводили с помощью газовой горелки с температурой пламени 800 – 1000 °С. Температуру на обратной стороне образцов измеряли в течение 5 -10 минут после начала воздействия пламени. Огнестойкость оценивали по глубине обугливания образцов, выраженной в процентах (%).

3. Экспериментальная часть

3.1 Получение и исследование кремнезема из рисовой шелухи различного происхождения

Из аналитического обзора литературы и постановки работы понятно, что наибольшую ценность использования рисовой шелухи представляет получение кремнийсодержащих продуктов [36, 37] – оксида кремния, как

огнеупорного наполнителя и растворимого силиката натрия (ЖС), как связки для получения композиционных материалов строительного назначения.

Для получения оксида кремния (кремнезема) необходимо исследовать его параметры получения, состав и основные технические характеристики. Несмотря на то, что общие закономерности получения кремнезема из РШ известны, состав РШ зависит от места произрастания риса, что накладывает определенные особенности на условия получения и требует дополнительного исследования.

Внешний вид различных образцов рисовой шелухи был подобен и представлял собой чешуйчатые частицы удлиненной формы со средними размерами частиц до 5 мм. Образцы сравнивали между собой по таким характеристикам, как средний размер частиц, насыпная плотность, влажность и зольность (таблица 15).

Известно, что одним из недостатков РШ, как технологического сырья, является ее низкая насыпная плотность, увеличивающая необходимый рабочий объем оборудования для ее переработки.

Таблица 15 – Характеристики рисовой шелухи из разных стран

Свойство	Размерность	Диапазон значений свойств образцов РШ		
		России	Мьянмы	Вьетнама
средний размер	мм	3,8 – 4,3	3,8 - 4,3	4 - 5
насыпная плотность	кг/м ³	96 - 132	95 - 130	90 - 130
влажность	%	7 - 10	8 - 11	8 - 12
зольность	%	19 - 22	18 - 21	17 - 21

В качестве основного сырья для проведения экспериментов использовали РШ Вьетнама, имеющуюся в достаточном количестве. Сырье (рисовая шелуха) продувается воздухом, промывается водой и отделяется для очистки от загрязнений, таких как камень, почва, песок и т.д.

Следующим этапом экспериментов было изучение влияние температуры обжига на фазовый состав золы РШ. Подготовка РШ заключалась в промывании водопроводной водой и последующей сушке при температуре 105 °С в течение 24 часов. Затем образец РШ помещали на поддон из шамотного или кварцевого огнеупора и подвергали термообработке в печи электросопротивления при различных максимальных температурах от 600 до 1050 °С. Параметры обжига представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Параметры обжига рисовой шелухи

Температура обжига, °С	Время нагрева, ч	Время выдержки, ч
600	4	1 и 4
750	5	1 и 4
900	6	1 и 4
1050	7	1 и 4

После термообработки в течение 4 часов на воздухе была получена зола 2 видов - темно-серого и розового цвета (рисунок 18).

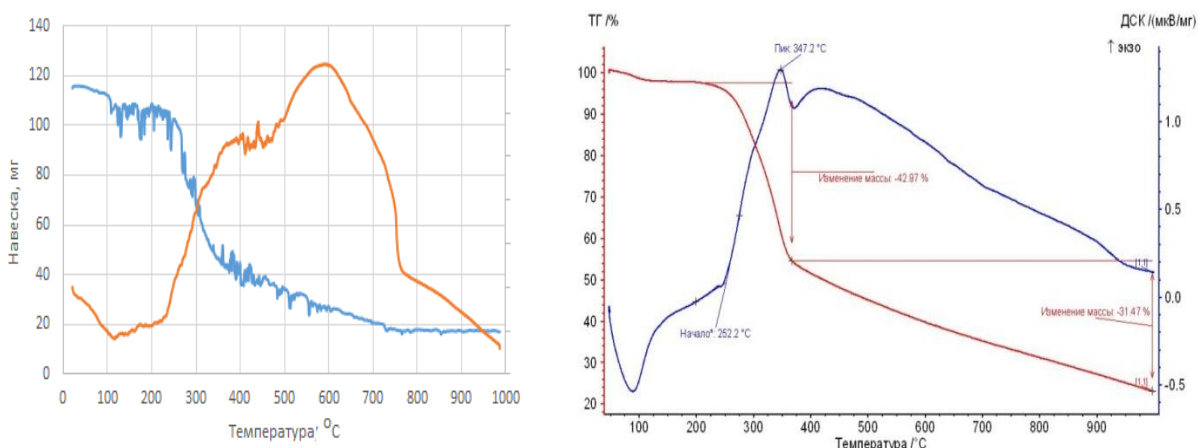
Темно-серый цвет зола приобретала при обжиге в слое значительной толщины (более 30 мм), что объясняли недостатком кислорода в среде печи и присутствием в обожженном образце значительной примеси остаточного (невыгоревшего) углерода, образовавшегося из-за деструкции органических соединений РШ.



Рисунок 18 – Внешний вид образцов золы РШ, полученных обжигом при температуре 600 °С

Подобный же цвет возникал при обжиге молотой РШ даже при меньшей толщине слоя, что объясняли относительно высокой насыпной плотностью материала.

Для определения температуры полного сгорания рисовой шелухи были проведены дифференциальный термический анализ (ДТА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) (рисунок19).



а

б

Рисунок 19 – Результаты термических анализов РШ: а - дифференциально-термического, б - дифференциально-сканирующей калориметрии

Дифференциально-термический анализ проводили в открытом тигле, а дифференциальную сканирующую калориметрию проводили в тигле с закрытой крышкой. Температурные диапазоны экзотермических эффектов и потери массы значительно различаются, что иллюстрирует необходимость свободного доступа воздуха к образцу для получения кремнезема без остаточного содержания углерода. Результаты измерений приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Сравнение потерь массы образцов РШ, обработанных в различных условиях

Метод и условия анализа	Значения				Зольный остаток, %
ДТА-ТГ, открытый тигель	интервалы температур, °С				17
	50 - 150	150 - 250	250 - 400	400 - 750	
	потери массы, %				
	5	-	60	18	
ДСК-ТГ, тигель с крышкой, аргон	интервалы температур, °С				22
	50 - 150	150 - 230	230 - 350	350 - 1000	
	потери массы, %				
	5	-	43	30	

Кривая ДТА характеризуется двумя интенсивными экзотермическими эффектами с максимумами при 450 °С и 485 °С, а наибольший экзотермический эффект наблюдается при 600 °С.

Полученные данные (рис. 19, табл.17) свидетельствуют о том, что масса материала уменьшается на 78 % при обработке до температуры 520 °С при сжигании РШ на воздухе. Основная потеря массы связана с разрушением структур целлюлозы и лигнина под воздействием температурных и

окислительных процессов (сгорания) и происходит в интервале температур 250 – 520 °С, сопровождающихся выделением в основном воды, окиси углерода и диоксид углерода. Масса РШ после 520 °С уменьшается в результате сжигания карбонизированного продукта с образованием СО и СО₂.

ДСК-анализ был выполнен для подтверждения определяющего значения кислорода воздуха в процессе разложения органической части РШ. Интенсивный эндотермический эффект с минимумом при 347 °С на кривой ДСК характеризует термическое разрушение целлюлозы, а слабо выраженный минимум при 520 °С - завершение разложения лигнина, имеющего более устойчивой структурой с ароматическими единицами.

В результате проведенных анализов было установлено, что минимальная температура обработки РШ гарантирующая образование золы при соблюдении избытка воздуха составляет 600 °С.

Термообработкой при этой температуре можно получить продукт, содержащий активированный уголь, который может использоваться в качестве эффективного адсорбента. Для проверки этого положения РШ термообработывали нагревом до 600 °С в закрытом реакторе ((без доступа воздуха с малым содержанием кислорода). Полученный продукт, содержащий 50 % углеродистых соединений (карбонизат К), выщелачивали раствором NaOH для удаления кремнезема, промывали горячей водой и сушили до постоянной массы. Для активации полученного продукта образцы пропитывали отдельными порциями растворами ZnCl₂, обеспечивая различные соотношения ZnCl₂:К (карбонизат) в высушенных образцах, которые подвергали пиролизу до 650 °С. Полученные активированные угли можно использовать как альтернативы адсорбентам в решении

проблемы загрязнения воды, утилизации отходящих газов различных технологических процессов.

Из литературы [36 - 37] известно, что РШ содержит примеси щелочных и щелочноземельных металлов, оказывающих влияние на процессы кристаллизации кремнезема. Поэтому было решено изучить влияние кислотной обработки на состав кремнезема золы РШ и ее поведение при нагреве.

РШ подвергали кислотной обработке 0,1 н раствором соляной кислоты при нагреве (90 °С) и перемешивании в стакане термостойкого стекла в течение 1 ч. Затем образцы обработанной РШ фильтровали и промывали дистиллированной водой до достижения рН = 7. После этого образцы сушили при температуре 105 °С в течение 24 часов и затем обжигали вместе с необработанными образцами РШ при температурах от 600 до 1050 °С.

Полученные образцы золы анализировали методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, совмещенной с элементным анализом. На рисунке.20 показаны частицы золы РШ.

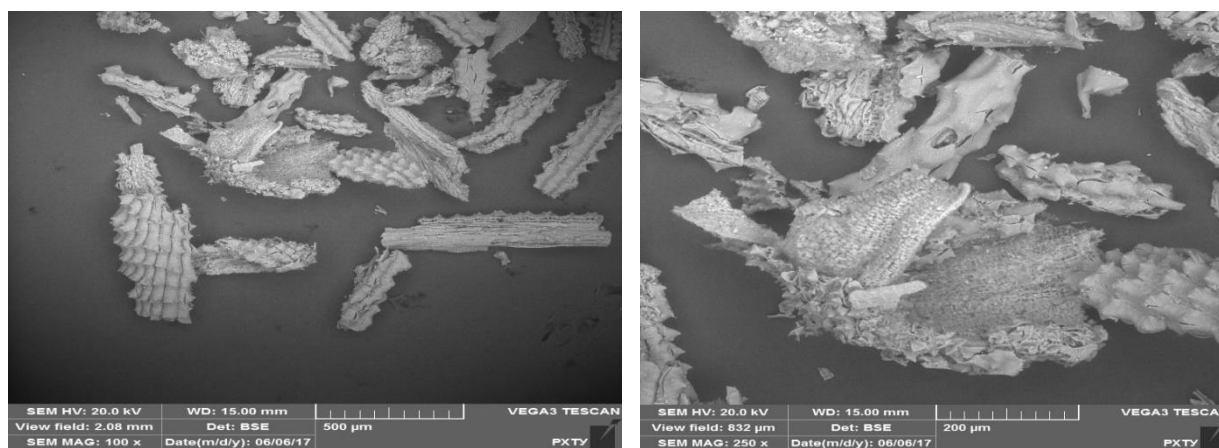


Рисунок 20 – Частицы золы рисовой шелухи (500 мкм, 200 мкм)

На представленной фотографии видно, что частицы золы в целом сохраняют структуру частиц РШ. Очевидно, что золь кремнезема с

примесями растворимых соединений щелочных и щелочноземельных материалов при росте риса пропитывает все растительные ткани оболочек риса, образуя своеобразный неорганический скелет.

Получены микрофотографии и спектры элементного состава высушенной измельченной РШ, полученного кремнезема при температуре обжига $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и материала после отделения углерода. Термическая обработка РШ приводит к образованию твердого остатка и пиролизных газов, которые представляют собой смесь конденсированных паров и неконденсированных газов. После спекания при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ частиц в виде агрегатов, состоящих из слоистых образований с развитой внутренней системой пор, их размер уменьшается.

Зола РШ, обработанной кислотой, отличалась белым цветом после обжига при максимальной температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 часов.

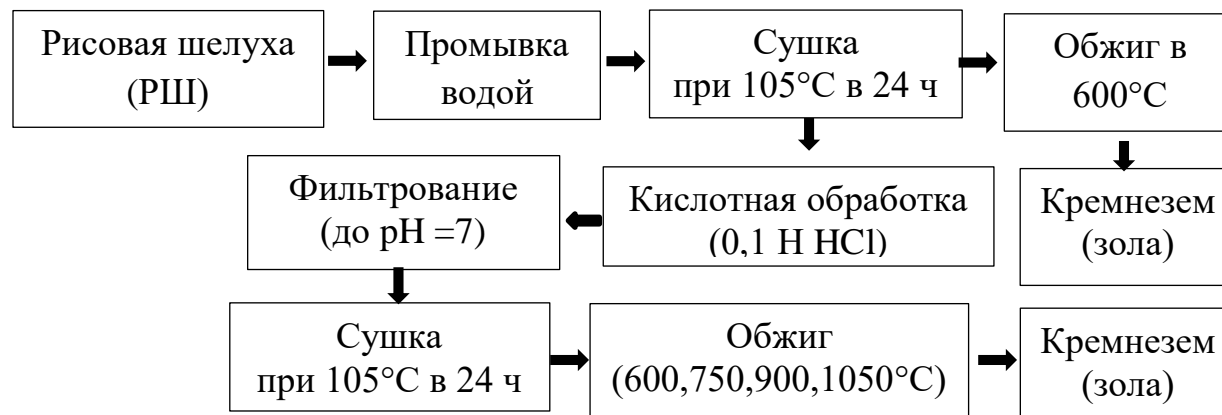


Рисунок 21 – Схема подготовки получения кремнезема из РШ

Известно, что реакционная способность кремнезема, как и других веществ, во многом определяется химическим строением – кристаллическое строение частиц одинакового размера и удельной поверхности обуславливает меньшую химическую активность по сравнению с аморфизированными частицами. Из литературы [39] также известно, что температура получения

кремнезема из РШ оказывает решающее влияние на его фазовый состав, поэтому были проведены рентгенофазовые анализы полученных образцов золы для определению оптимальных условий получения активного аморфного кремнезема. Отдельно выясняли влияние кислотной обработки на химический и фазовый составы образцов золы и размеры ее частиц.

На рисунках (22 - 24) ниже показаны дифрактограммы образцов РШ необработанных и обработанных кислотой, полученных обжигом при температурах от 600 до 1050 °С. Было обнаружено появление кристаллических фаз в образцах, прошедших термообработку при температурах выше 750 °С. Исследовали также влияние продолжительности выдержки при максимальной температуре.

Установлена следующая последовательность превращения кремнезема золы рисовой шелухи в кристаллические формы при повышении температуры термообработки: α -кварц - α -тридимит - α -кristобалит.

Также подтверждено решающее влияние кислотной обработки на кристаллизацию кремнезема.

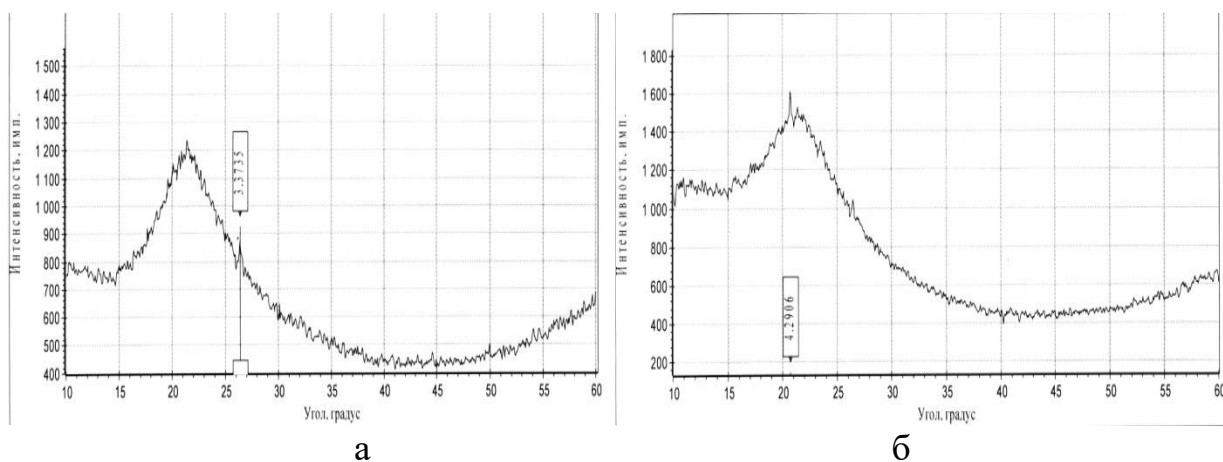


Рисунок 22 – Рентгенограммы образцов золы, полученных термообработкой при температуре 750 °С (выдержка 1 час) из а - необработанной и б - обработанной рисовой шелухи: кристаллический диоксид кремния в формах α -тридимита и α -кristобалита

В образцах золы, полученных после обжига при температуре 750 °С (выдержка 1 ч) наблюдаются размытые линии слабой интенсивности. На рентгенограмме золы (рис.22,а) присутствует пик с межплоскостным расстоянием 3,37 нм, свидетельствующий о появлении α -кварца, и пик 4,3 нм (рис.22,б), подтверждающий наличие α -тридимита.

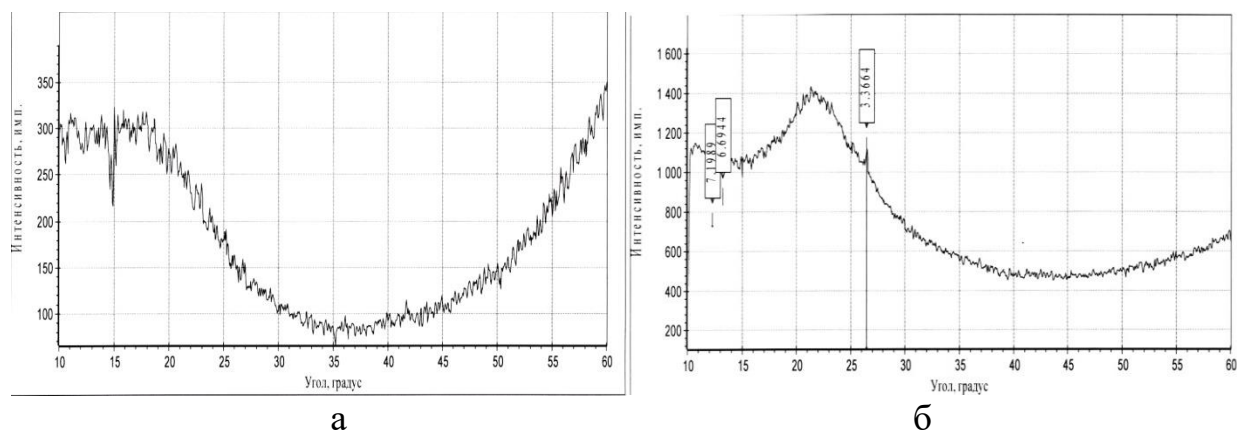


Рисунок 23 – Рентгенограммы кремнийсодержащих образцов, полученных термообработкой при температуре 750 °С (выдержка 4 ч) из а - необработанной и б - обработанной рисовой шелухи

После обжига при температуре 750 °С (выдержка 4 ч) наблюдаются размытые линии слабой интенсивности. На рентгенограмме золы (рис.23,а) нет пиков, свидетельствующих о наличии кристаллических форм. На рис.23,б) присутствует пик 3,36 нм, принадлежащий α -тридимиту.

Результаты рентгенограммы указали, что при нагревании образца при 750 °С кремнезем переходит из аморфного состояния в кристаллическое, соответствующее форме α -тридимита. При температуре 1050 °С в кремнеземе появляется смесь из α -тридимита и α -кристобалита (рис.24- а, б).

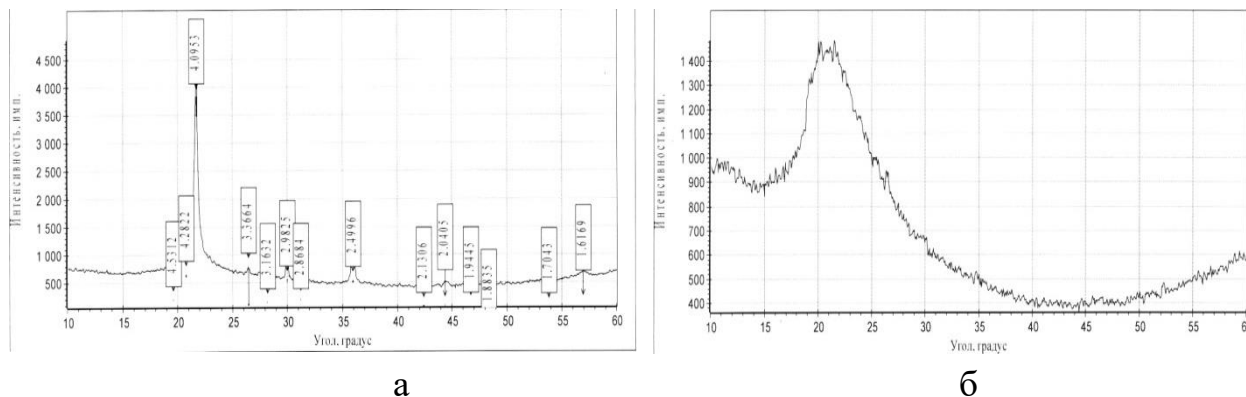


Рисунок 24 – Рентгенограммы кремнийсодержащих образцов, полученных термообработкой при температуре 1050 °С (выдержка 1 ч) из а - необработанной и б -обработанной рисовой шелухи

После обжига при температуре 1050 °С (выдержка 1 ч) на рентгенограмме образцов наблюдаются линии сильной интенсивности. (рис. 24,а,) присутствуют пики $d/n=4,28$; 2,98; 1,7 нм, соответствующие α -тридимиту, пики 4,09; 3,16; 2,86; 2,49; 2,13; 2,04; 1,94; 1,88; 1,61 нм, свидетельствующие о появлении α -кристобалита. На рис. 24,б пики размыты (слабо выражены), что говорит об аморфном характере структуры.

Модификации кремнезема при различных температурах и условиях обработки (табл.18.)

Таблица 18 – Модификации кремнезема, образующиеся при различных температурах термообработки

Максимальная температура термообработки, °С	Идентифицируемые формы кремнезема
600	аморфный кремнезем
750	аморфный кремнезем, α -кварц, α -тридимит, α -кристобалит
900	аморфный кремнезем, α -кристобалит и α -тридимит
1050	α -кристобалит и α -тридимит

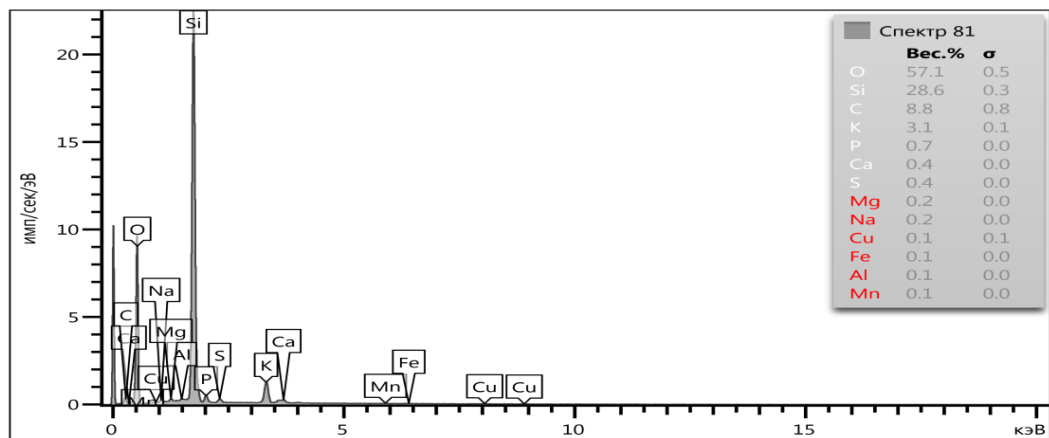
Результаты анализа показали, что кремнезем при температуре 750 °С и выше аморфный кремнезем претерпевает превращения в следующие кристаллические модификации: α -кварц, α -тридимит и α -кристобалит.

Установлено, что температура обжига РШ выше 750 °С приводит к появлению кристаллического кремнезема.

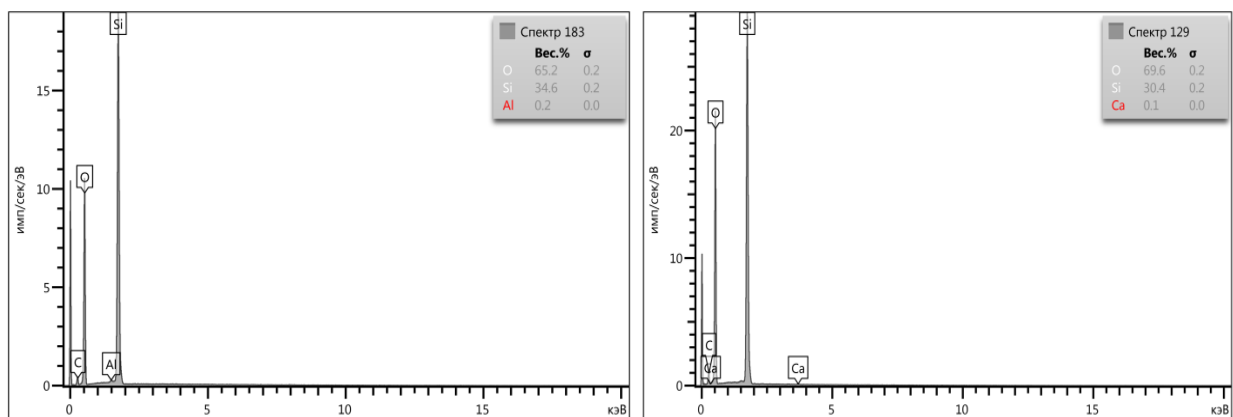
В случае золы РШ, не обработанной кислотой, присутствуют интенсивные линии и четкие пики, свидетельствующие о кристаллизации фаз. Наличие примесей в этих образцах, особенно таких как натрий и калий, которые являются наиболее активными минерализующими ионами, приводит к активной кристаллизации кремнезема в формах кристобалита и тридимита. Напротив, в случае золы, предварительно обработанной кислотой линии размытые и имеют малую интенсивность.

Были исследованы химические составы зол, полученных из РШ как прошедшей кислотную обработку, так и необработанной. Результаты элементного анализа образцов приведены в таблицах и рисунке ниже.

Видны точки в которых анализировали состав материала, и показана содержание типичного элементного спектра золы шелухи риса (кислотная обработка и без обработки) из Вьетнама, полученной термообработкой при максимальной температуре 600 °С.



а



б

Рисунок 25 – Типичный элементный спектр золы шелухи риса из Вьетнама, полученных при 600 °С, а - безкислотной обработки, б - кислотной обработки

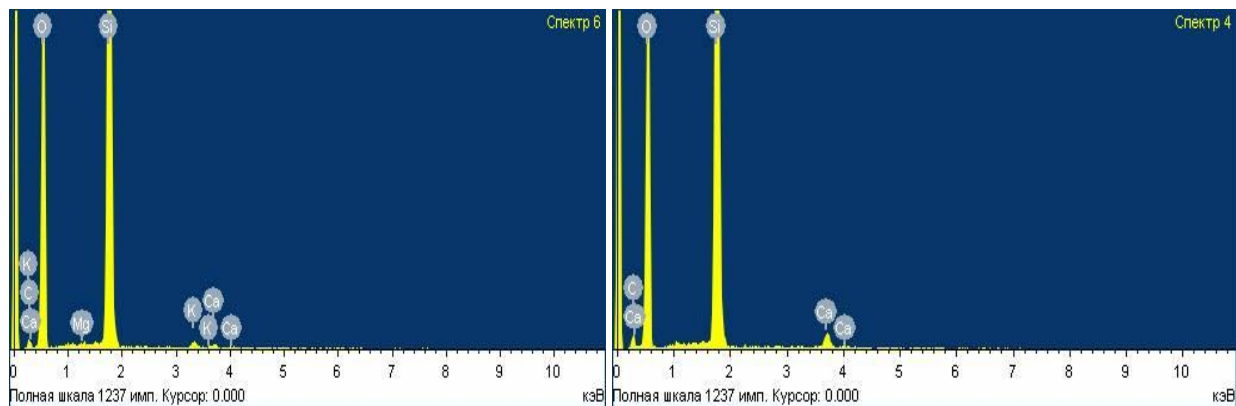
Как видно, многие примеси в кремнеземе золы рисовой шелухи удаляли кислотной обработкой. Количество всех элементов содержимого приведено в таблице. 19.

В таблице показана весовой и атомный состав элементов, присутствующих в золы шелухи риса Социалистической Республики Вьетнам.

Таблица 19 – Сравнительный элементный анализ образцов золы РШ, полученных термообработкой при максимальной температуре 600 °С

Элемент	Содержание элементов в образцах золы РШ			
	не прошедшей обработки		прошедшей кислотную обработку	
	весовой	атомный	весовой	атомный
Si	24,62	22,23	22,15	21,04
C	8,82	11,69	5,13	9,66
O	63,07	64,08	68,72	66,47
Mg	0,84	0,36	-	-
K	1,45	0,79	-	-
Ca	0,52	0,23	3,31	2,47
Al	0,17	0,09	0,69	0,36
Na	0,10	0,05	-	-
P	0,49	0,35	-	-
S	0,15	0,08	-	-
Mn	0,09	0,02	-	-
Fe	0,05	0,02	-	-
Cu	0,03	0,01	-	-
Сумма	100		100	

Из анализа данных, представленных в таблице 16, можно сделать следующие выводы. Кислотная обработка приводит к существенному уменьшению содержания таких элементов как Mg и K, тогда как относительное содержание Ca и Al увеличивается. Повышение температуры обработки способствует уменьшению содержания углерода, соответственно повышая содержание остальных примесей.



а

б

Рисунок 26 – Содержание основных элементов в образцах золы, полученных термообработкой при температуре 900 °С из (а) - необработанной и (б) - обработанной рисовой шелухи

Таблица 20 – Сравнительный элементный анализ образцов золы РШ, полученных термообработкой при максимальной температуре 900 °С

Элемент	Содержание элементов в образцах золы РШ			
	не прошедшей обработки		прошедшей кислотную обработку	
	весовой	атомный	весовой	атомный
Si	24,21	22,58	22,63	21,16
C	5,48	11,89	5,21	9,58
O	68,3	64,45	69,92	67,49
Mg	0,31	0,16	-	-
K	0,96	0,53	-	-
Ca	0,74	0,39	2,24	1,77
Al	-	-	-	-
Сумма	100		100	

Результаты элементного анализа золы показали (рис.26, а, б, и табл.20), что кислотная обработка приводит к значительному уменьшению содержания соединений таких элементов как калий и магний. В

противоположность, соединения кальция, присутствующие в небольшом количестве в необработанном материале (менее 1 %), увеличивают свое относительное содержание. Углеродная примесь, несмотря на частичное растворение органических соединений кислотой, остается на прежнем уровне.

На следующем этапе исследований определили прочность агрегатов золы рисовой шелухи, обработанных и необработанных соляной кислотой. Данный анализ был необходим для решения вопроса о рациональности повышения активности кремнезема, полученного из РШ, способом дальнейшего измельчения (механоактивации). Известно [41,55], что кремнезем в растительных тканях РШ тесно связан с органическими соединениями, поэтому предполагалось проверить, не приведет ли кислотная обработка РШ к уменьшению размеров агрегатов образующего при обжиге кремнезема в результате разрушения органической матрицы.

Элементный анализ показал равномерное распределение атомов кремния и кислорода (кремнезема) по телу золой рисовой шелухи (ЗРШ) (рисунок 27), однако эти атомы сконцентрированы отдельными агрегатами.

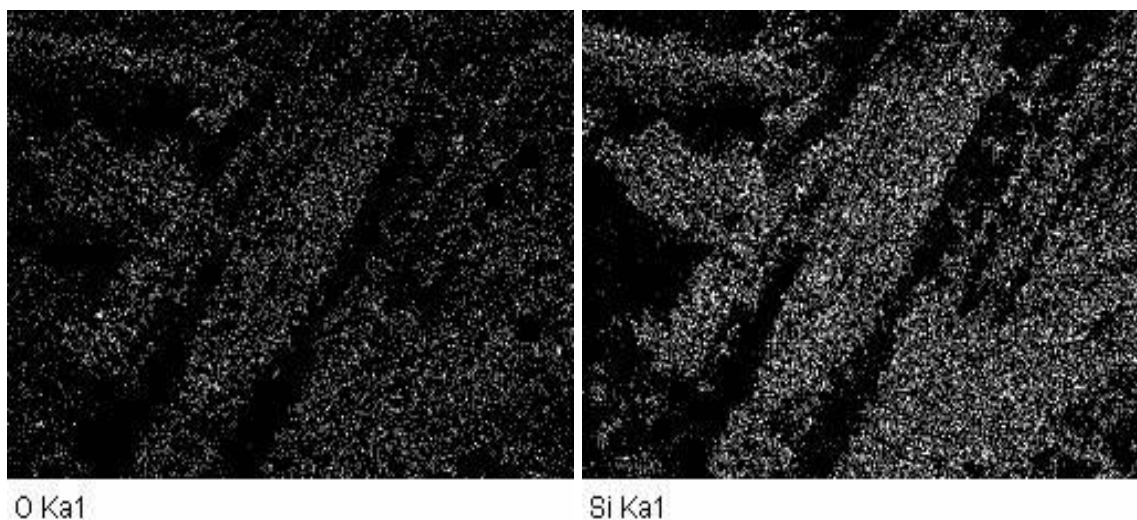


Рисунок 27 – Распределение частиц атомов кислорода и кремния в золе РШ

Размер частиц анализировали методом лазерной гранулометрии с применением ультразвука. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам в образцах золы рисовой шелухи необработанной кислотой, полученные с отсутствием и применением ультразвуковой обработки во время съемки представлены на рисунке 28.

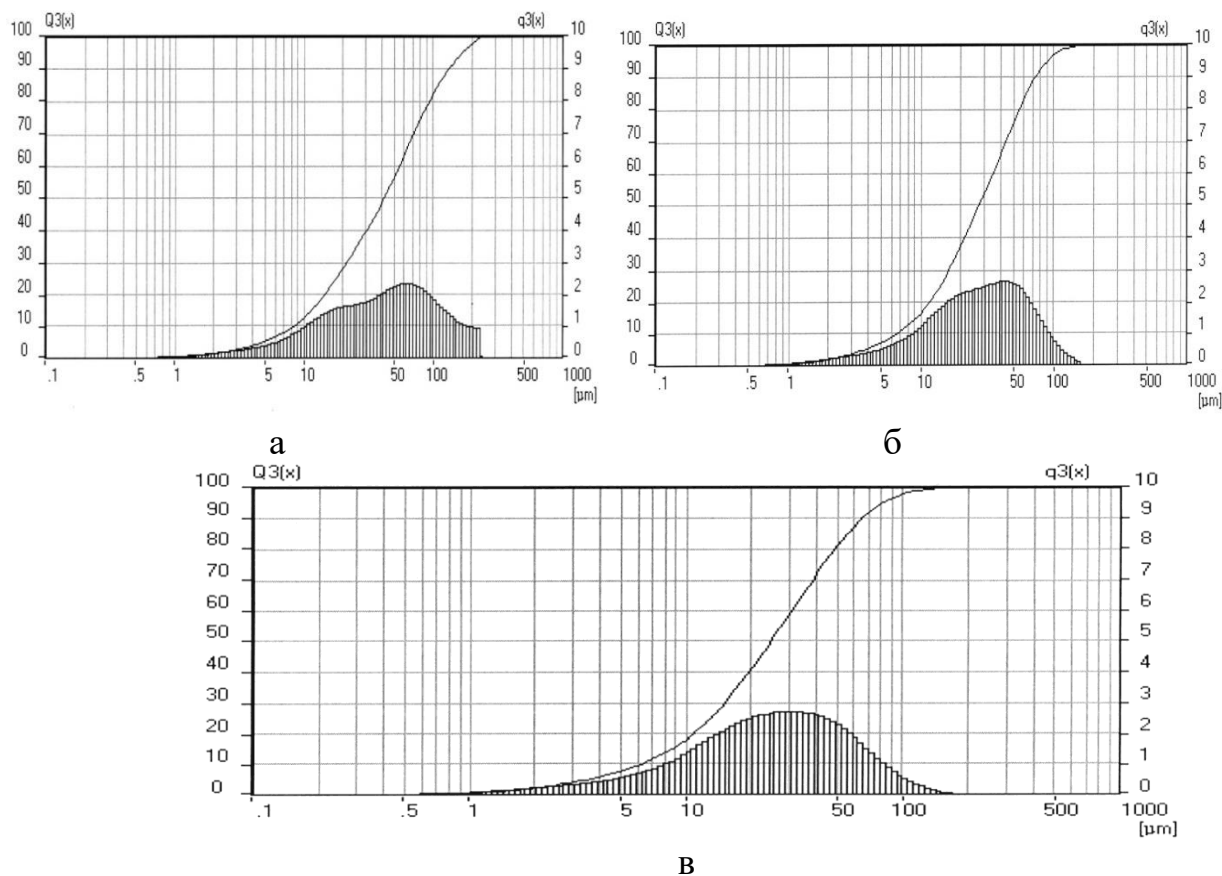


Рисунок 28 – Распределение частиц золы по размеру, полученных термообработкой при температуре 600 °С из необработанной рисовой шелухи: а - без обработки ультразвуком, б - с обработкой ультразвуком в течение 1 мин; в - в течение 5 мин

Из экспериментальных данных, представленных на рисунке 28 и в таблице 18, установлено, что применение ультразвука оказывает влияние на размер частиц золы рисовой шелухи необработанных соляной кислотой, уменьшая его с увеличением времени обработки.

Таблица 21 – Влияние времени УЗ-обработки на размер частиц золы рисовой шелухи, необработанной соляной кислотой

Время УЗ-обработки, с	Максимальный размер частиц, составляющих 10 % от всей пробы, мкм	Максимальный размер частиц, составляющих 90 % от всей пробы, мкм
0	8,4	132,2
60	6,6	72,4
300	6,3	64,9

Интегральные и дифференциальные кривые распределения по размерам частиц золы рисовой шелухи предварительно обработанных кислотой, полученные с отсутствием и применением ультразвуковой обработки во время съемки представлены на рисунке. 29.

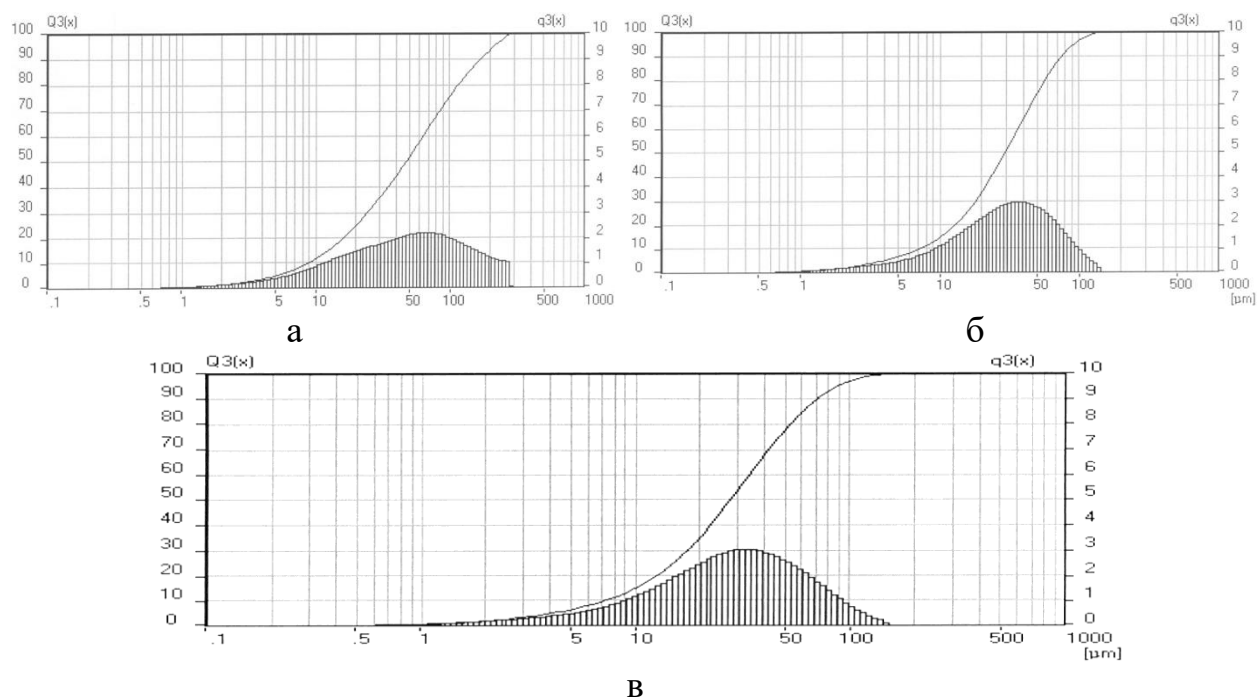


Рисунок 29 – Распределение частиц золы по размеру, полученных термообработкой при температуре 600 °С из обработанной рисовой шелухи, а - без обработки ультразвуком, б - с обработкой ультразвуком в течение 1 мин, в - 5 мин

Из экспериментальных данных, представленных на рисунке 29, следует, что применение ультразвука также оказывает влияние на частицы золы рисовой шелухи обработанных соляной кислотой, размер которых уменьшается с увеличением времени обработки, однако в меньшей степени, чем в случае необработанной РШ.

Таблица 22 – Влияние времени УЗ-обработки на размер частиц золы рисовой шелухи, обработанной соляной кислотой

Время УЗ-обработки, с	Максимальный размер частиц, составляющих 10 % от всей пробы, мкм	Максимальный размер частиц, составляющих 90 % от всей пробы, мкм
0	8,9	167,4
60	7,3	74,5
300	7,3	70,5

На рисунке 30, представлена гистограмма максимальных размеров частиц золы обработанной (образец 1) и необработанной (образец 2) РШ, составляющих не менее 50 % пробы (D_{50}).

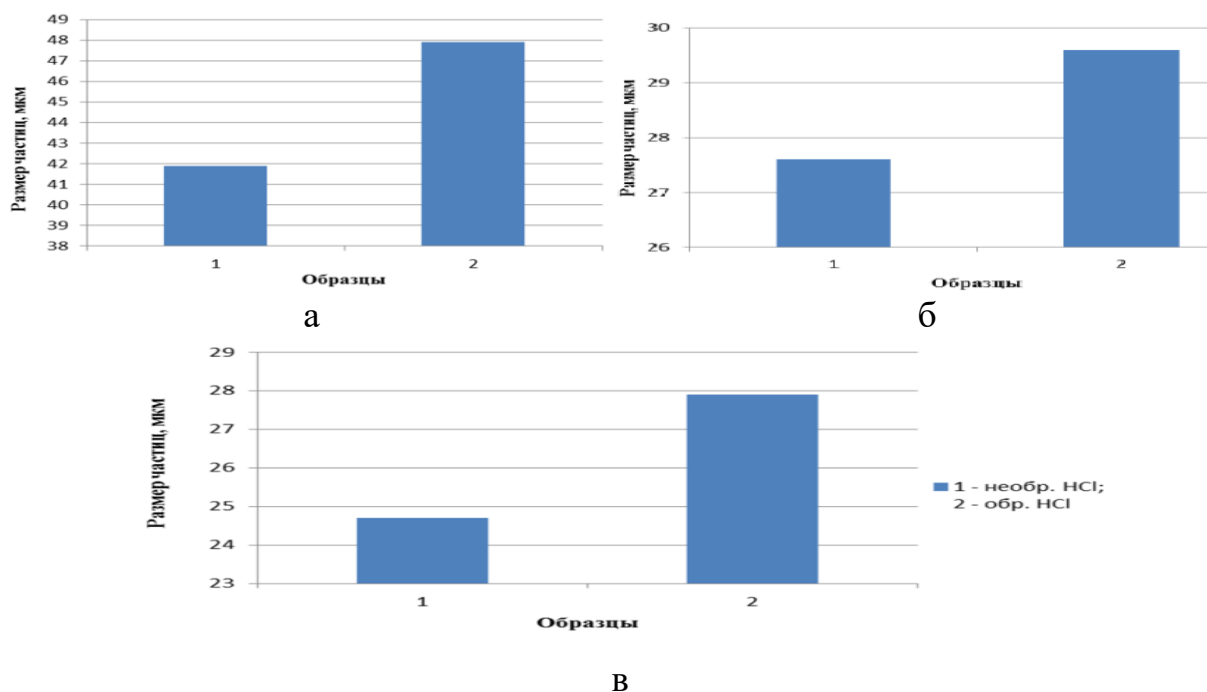


Рисунок 30 – Диаграмма средних размеров частиц золы рисовой шелухи а - необработанных ультразвуком, б - обработанных ультразвуком в течение 1 мин., в - 5 мин содержание которых в пробе менее 50 %

Оценивая результаты анализа можно сделать вывод, что у необработанной золы рисовой шелухи, также как и у обработанной, с применением ультразвука, происходит уменьшение размера частиц, что говорит об их непрочности. Также предварительная обработка кислотой не привела к изменению дезагрегационной способности частиц до обработки (показатели D_{50} 41,9 мкм и 47,9 мкм, соответственно) и после обработки ультразвуком в течение 1 мин. (показатели D_{50} 27,6 мкм и 29,6 мкм, соответственно) и 5 мин. (показатели D_{50} 24,7 мкм и 27,9 мкм, соответственно). Наоборот, при обжиге обработанной шелухи образовывались более крупные агрегаты, что может быть связано с частичным удалением перегородок органических соединений в процессе кислотной обработки и последующей агрегацией частиц кремнезема во время обжига.

Был проведен элементный анализ кремнезема, полученного термообработкой РШ различного происхождения при максимальной температуре 600 °С (выдержка 4 часа).

На рисунках (31, 32) и таблицах ниже представлены результаты анализа термообработанных частиц шелухи риса из Российской Федерации (Кубань), Республики Союза Мьянмы (Дельта Иравади).

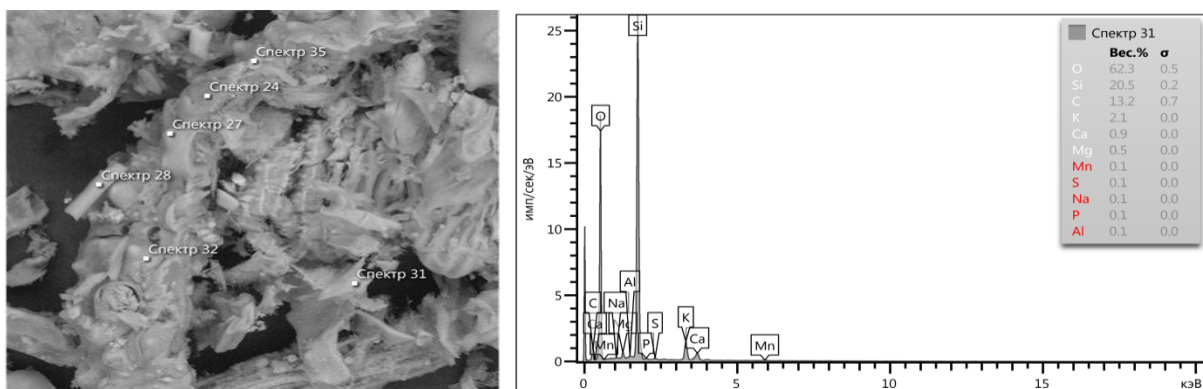


Рисунок 31 – Фотография частиц золы РШ из РФ, полученная с помощью электронного микроскопа. Видны точки в которых анализировали состав материала и типичный элементный спектр золы шелухи риса РФ

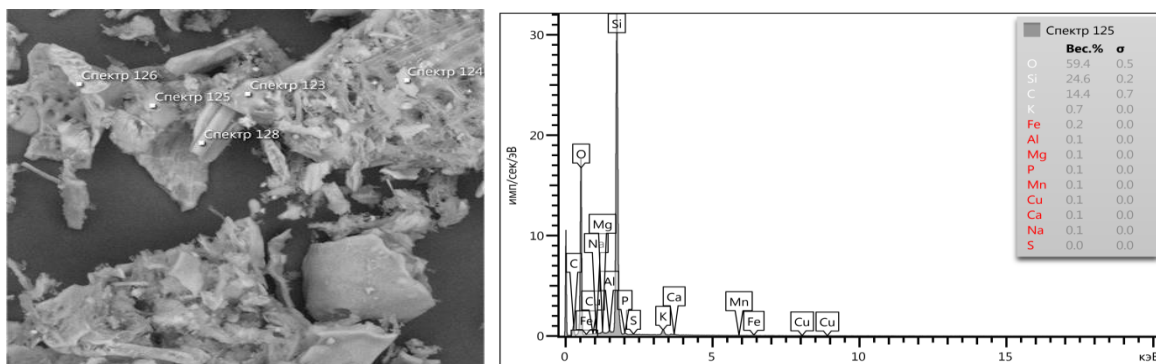


Рисунок 32 – Фотография частиц золы РШ из Республики Союз Мьянмы, полученная с помощью электронного микроскопа. Видны точки в которых анализировали состав материала и типичный элементный спектр золы шелухи риса Республики Союз Мьянмы

Из приведенных выше результатов, показана сравнительная таблица результатов весового процента рисовой шелухи золы из разных мест, в табл. 23.

Таблица 23 – Состав элементных, присутствующих в золы шелухи риса из разных регионах

Содержание элементов	Весовой (%)			Атомный (%)		
	Вьетнам	Мьянма	Россия	Вьетнам	Мьянма	Россия
C	9,13	7,45	8,35	8,43	6,98	7,15
O	62,31	64,54	62,89	67,08	68,50	68,13
Si	24,89	26,44	25,67	21,65	23,31	22,39
Ca	0,34	0,29	0,47	0,29	0,20	0,30
K	1,50	0,59	1,87	1,05	0,50	1,32
Na	0,17	0,03	0,08	0,22	0,01	0,14
Mg	0,69	0,16	0,23	0,59	0,12	0,25
Mn	0,07	0,06	0,05	0,04	0,04	0,02
Al	0,17	0,14	0,10	0,11	0,07	0,04
S	0,15	0,09	0,13	0,10	0,05	0,12
Fe	0,06	0,04	--	0,03	0,01	--
P	0,50	0,13	0,08	0,39	0,09	0,07
Cu	0,03	0,04	0,004	0,02	0,02	0,005
F	--	--	0,03	--	--	0,03
Cl	--	--	0,05	--	--	0,04
Сумма	100			100		

Далее приведены сравнительные данные элементного анализа золы РШ различных стран. По своему химическому составу зола различных видов РШ подобна: содержание кремния, который представлен кремнеземом, колеблется от 90–93 %, количество примесей от 5–7 %. Результаты пересчета содержания примесей в оксидной форме представлены в таблице 24.

Таблица 24 – Состав соединений, присутствующих в золе шелухи риса из разных регионах

Содержание соединения	Содержание, (весовой %)		
	Вьетнам	Мьянма	Россия
SiO ₂	90,45	93,20	92,79
Al ₂ O ₃	0,60	0,26	0,37
CaO	0,33	0,15	0,36
K ₂ O	0,57	0,24	0,76
Na ₂ O	0,11	0,014	0,054
MgO	0,71	0,21	0,29
MnO	0,04	0,03	0,03
SO ₃	0,41	0,15	0,38
Fe ₂ O ₃	0,05	0,02	--
P ₂ O ₅	1,15	0,24	0,20
CuO	0,005	0,02	0,001
П.П.П	5,575	5,466	4,762
Сумма	100	100	100

Выводы

1. Определено, что шелуха риса, выращенного в России, Вьетнаме и Мьянме, имеет подобный химический состав и характеристики: средний размер 3-5 мм, насыпную плотность около 120 кг/м³, зольность 20 %.

2. Установлены условия проведения термообработки рисовой шелухи для получения активного аморфного кремнезема – обжиг при 600 – 700 °С с притоком воздуха. При температурах 750 °С и выше кремнезем начинает кристаллизоваться в форме α -кварца, α -тридимита и α -кристобалита. Количество последнего увеличивается с увеличением температуры обработки.
3. Показано, что предварительная обработка РШ кислотой влияет на размер и прочность агрегатов частиц золы. Обработка приводит к увеличению размера частиц получаемой золы, что объясняется агрегированием образуемых в обжиге частиц кремнезема.
4. Изучение элементного состава золы показали, что кислотная обработка приводит к существенному уменьшению содержания в ней соединений таких элементов как магний и калий, при этом соединения кальция и алюминия повышают свое относительное содержание. Содержание углерода в золе зависит от толщины слоя РШ, подвергаемой термообработке, и при обеспечении достаточного притока воздуха в печи не превышает 7 % для температуры обжига 600 °С.
5. Определено, что содержание кремнезема в золе рисовой шелухи из Вьетнама составляет 90,5 %, из Мьянмы – 93,2 % и из России – 93 %, соответственно.
6. Показана возможность получения активных углей термообработкой РШ при температуре 600-650 °С с более развитой пористой структурой с целью повышения его сорбционной способности.
7. Обеспечение полноты сгорания РШ в теплоагрегатах электростанций, работающих на РШ позволяет использовать образуемую золу, как источник активного кремнезема (средний диапазон температур горения

РШ при выработке электроэнергии составляет около 400 - 650 °С для быстрого пиролиза, 600-850 °С для газификации).

Результаты исследований, описанных в этом разделе, опубликованы с ледующих работах:

1. Аунг Хтут Тху., Исследование влияние примесей и термообработки на цветовые характеристики золы рисовой шелухи, Назарова Ю.П., Захаров А.И., // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. /РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2017. - Т. 31, № 3. - С. 78 - 80.
2. Аунг Хтут Тху., Исследование термической обработки и содержания кремнезема в рисовой шелухе различных регионах, Захаров А.И. // «Инновационные материалы и технологии-2020: Между-научно-техн конф. Молодых ученых» г. Минск, Беларусь, С 106 – 109.
3. Аунг Хтут Тху., Технические показатели активного угля, полученного химической активацией углеродного остатка пиролиза рисовой шелухи, Со вин Мьинт, Клушин В.Н., между-научно-практической конф, «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность (ЭПЭБ)» г. Севастополь, 23 –26,9,2019.
4. Аунг Хтут Тху., Продукты щелочной обработки карбонизата рисовой шелухи, Со вин Мьинт, Клушин В.Н., , между-научно-практической конф, «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность (ЭПЭБ)», г. Севастополь, 23 –26,9,2019, Секция – 2(73), С. 1520-1523.
5. Aung Htut Thu., Technical indicators of active coal obtained by chemical activation of the carbon residue of rice hazel pyrolysis, Saw Win Myint., V.N. Klushin., Ninth International Conference on Advances in Bio-Informatics, Bio-Technology and Environmental Engineering - ABBE 2019, SEEK Digital Library, Pg. 28-31.

3.2 Получение растворимого стекла из рисовой шелухи и ее золы

При разработке технологии композиционных материалов из продуктов переработки шелухи риса особое внимание необходимо уделить получению из РШ раствора силиката натрия (жидкого стекла), которое может играть роль эффективной неорганической связки, упрочняющей композит и повышающей его огнестойкостью.

Возможными вариантами производства жидкого стекла может быть его синтез с использованием как кремнезема, полученного из рисовой шелухи, так и самой рисовой шелухи. Известно [102–104], что синтез жидкого силиката натрия может быть осуществлен с использованием автоклава или растворением кремнезема в растворе щелочи при нагреве в условиях нормального давления. Было решено использовать несколько способов синтеза, а затем сравнить их эффективность и свойства полученных стекол.

На рис. 33 показана общая схема получения жидкого стекла из РШ, в том числе из диоксида кремния, полученного ее термической обработкой.

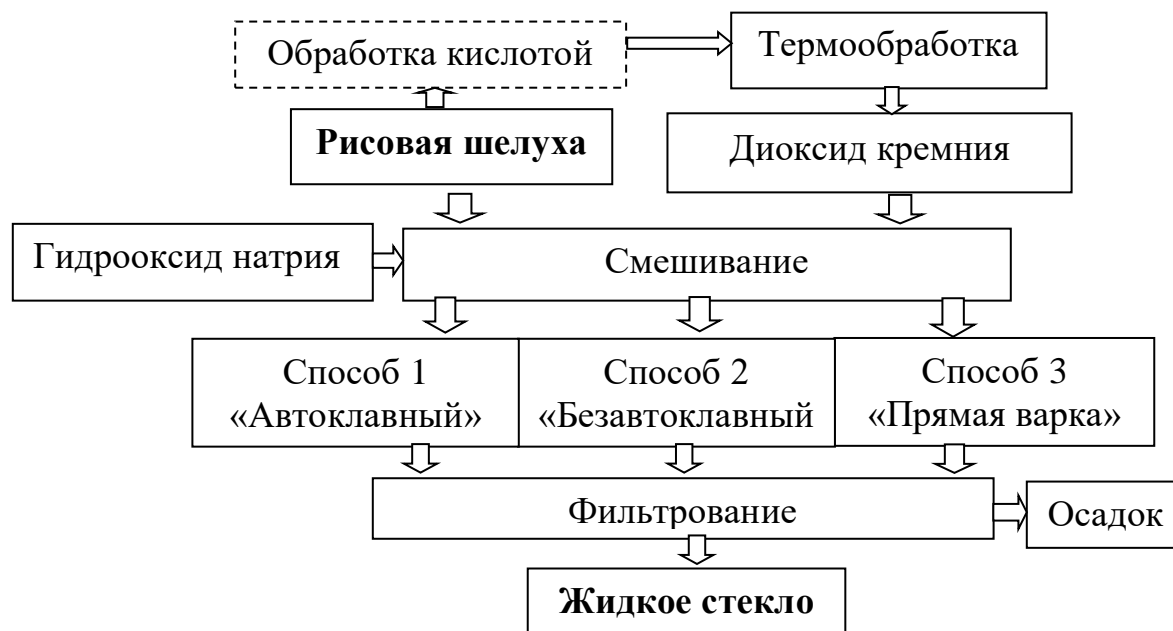


Рисунок 33 – Схема получения жидкого стекла из рисовой шелухи.

Пунктиром показаны необязательные стадии

Исходную РШ и полученную из нее золу использовали для получения жидкого стекла следующими способами:

- варкой золы рисовой шелухи с раствором гидроксида натрия в условиях автоклава (далее – «автоклавный способ»);
- варкой золы рисовой шелухи с раствором гидроксида натрия при нагреве в открытой емкости (далее – «безавтоклавный способ»);
- варкой РШ в растворе гидроксида натрия при нагреве в открытой емкости (далее – «способ прямой варки»);

3.2.1 Получение жидкого стекла из кремнезема рисовой шелухи автоклавным способом

Реакцию кремнезема и гидроксида натрия автоклавным способом осуществляли под давлением и нагреве внутри автоклава объемом 5 л, корпус которого выполнен из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием внутренней части. Температуру контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, подключенной к термоконтроллеру РЕХ-100, давление рассчитывали, исходя из объема пара и температуры с помощью уравнения Менделеева-Клапейрона устанавливающего зависимость между этими параметрами:

$$p \cdot V = \frac{m}{M} R \cdot T \quad (18)$$

Где, p – давление, V - объем, T - температура, m - масса газа, M - молярная масса газа, R - универсальная газовая постоянная ($R = 8,31$ дж/моль.К).

Синтез силиката натрия проводили из смеси золы рисовой шелухи и водного гидроксида натрия, взятых в различных пропорциях для достижения значений модуля кремнезема (молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) от 2,0 до 3. Для 100 г исходной смеси необходимое количество воды для растворения

силиката и получения концентрационной жидкого стекла составляло от 200 до 700 мл, для получения жидкого стекла низкой концентрации - от 1100 до 2000 мл [121, 123].

Содержание воды зависит от желаемой концентрации, которая хотя и влияет на плотность, но не очень влияет на модуль, потому что последний определяется соотношением кремнезема и щелочи.

Процесс проводили при температуре 170 – 190 °С при давлении 7,5 – 8 бар в течение 5 – 8 часов, включая загрузку/нагрев -1 час, варку с выдержкой - 3 часа, снижение давления -1 час, охлаждение – 3 часа.

Давление водяного пара при температуре 180 °С в герметичном автоклаве достигало 8 бар.

Металлические емкости, покрытые водостойкой эмалью, заполняли хорошо перемешанной смесью ЗРШ с раствором NaOH и помещали в автоклав (Рис. 34). После загрузки материалов люк автоклава герметично закрывали и нагревали до достижения давления 0,8 МПа в течение 1 часа. Выдержка под указанным давлением составляла до 3 часов.

В конце процесса варки в течение часа снижали давление в автоклаве до нормального, прекращая нагрев. Охлаждение автоклава до комнатной температуры занимало 3 часа.

Синтез протекал в соответствии со следующей реакцией:

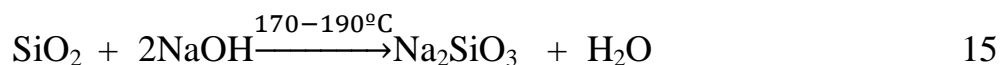




Рисунок 34 – Внешний вид автоклава: 1 - термопара, 2 - корпус, 3 - соединительный фланец, 4 - индикатор заданной температуры на блоке управления, 5 - выключатель, 6 – индикатор текущей температуры

Полученный раствор силиката извлекали из автоклава и фильтровали для удаления осадка на фильтровальной бумаге, используя колбу Бунзена с вакуумным водоструйным насосом, получали вязкий прозрачный раствор силиката натрия.

Далее определяли свойства полученного раствора силиката натрия: плотность, силикатный модуль, а также содержание SiO_2 , Na_2O и H_2O .

Силикатный модуль синтезированных стекол определяли титрованием по методике, описанной в главе 2.

После фильтрации раствора также были получены осадки, содержащие [125, 126] исходные вещества и примеси соединений Al, Fe, Mg, Ca.

Во время фильтрации раствор может поглощать CO_2 из воздуха с образованием карбоната натрия, который может присутствовать в осадке, наряду с непрореагировавшим кремнеземом.

Образующийся осадок по своему составу близок к натрий-силикатному стеклу и его можно использовать в качестве добавки при его производстве, а

также вводить в качестве сильного плавня в составы для получения керамических материалов.

Образующийся при синтезе осадок состоит из аморфных слоистых частиц, которые можно легко отделить путем декантации, если плотность полученного раствора не превышает $1,25 \text{ г/см}^3$. Таким образом, при получении жидкого стекла с низким модулем (до 2,5) для отделения осадка можно использовать стеклянную воронку с фильтровальной бумагой, но при получении высокомодульного стекла необходимо использовать систему фильтрации с вакуумным отсосом (колба Бунзена).

Согласно указанному в главе 3.1, предполагается, что 90 % кремнезема содержится в золе. И учитывают процент содержания оксида натрия в гидроксиде натрия, который определяют и рассчитывают массовый процент Na_2O в NaOH по стехиометрическим соотношениям.

Процедура подготовки заключалась в том, что сначала добавляли гидроксид натрия к воде, затем медленно смешивали с помощью верхнеприводной лабораторной мешалки из стали или стекла. При смешивании в результате химической реакции выделялось тепло. После этого в раствор NaOH медленно добавили РШЗ, перемешивали в течение 20 минут и перенесли в автоклав.

Материальный баланс показан в таблице 25 ниже.

Таблица 25 – Составы, используемые для синтеза жидких стекол с разным модулем и характеристики продукта, полученного автоклавным способом

Модуль ЖС	Содержание исходных материалов, г			Выход, %	Осадок, %	Потери, %
	ЗРШ	NaOH	H ₂ O			
2,0	20	12	140	91,8	5,2	3,0
2,5	20	9,3	140	90,6	6,1	3,3
3,0	20	7,7	140	84,7	10,1	5,2

В соответствии с результатами получено 85 – 92 % жидкого стекла. Осадок составлял приблизительно 5 – 10 % от общего количества смеси. Оставшийся процент - это потеря при обработке, передаче и т. д.

В таблице 26 указаны значения содержания кремния и натрия в синтезированном жидком стекле, определенные методом элементного анализа.

Таблица 26 – Результаты элементного анализа жидкого стекла с модулем 2 полученного автоклавным способом

Элемент	Содержание, %	
	весовое	атомное
Na	39,70	45,08
Si	60,30	54,92
Итог	100,00	100,00

Согласно результатам элементного анализа, расчет соответствовал в определенному модулю ЖС (2).

Определенные и рассчитанные характеристики, которые сравнивали с нормативными, результаты представлены в таблице 27.

Таблица 27 – Некоторые характеристики синтезированных автоклавным способом образцов жидкого стекла

Описание показателя	Результаты синтеза		
	Желтый-прозрачный	Прозрачный	Серо-густой прозрачный
Массовая доля кремнезема, %	19,0	24,0	28,5
Массовая доля оксида натрия, %	9,5	9,5	10
Плотность, г/см ³	1,27	1,30	1,38
Определенный модуль	2,0	2,45	2,9
Расчетный модуль	2,0	2,5	3,0

Характеристики полученных жидких стекол в целом соответствовали характеристикам общеприменимых стекол и ГОСТ 13078-81.

Из-за обесцвечивания раствора использовали единственный возможный способ определения модуля раствора.

3.2.2 Получение жидкого стекла из кремнезема рисовой шелухи безавтоклавным способом

Известны эксперименты по растворению золы рисовой шелухи (ЗРШ) в гидроксиде натрия с образованием раствора силиката натрия при низкой температуре и давлении окружающей среды [121-126].

Аморфный кремнезем реагирует с раствором NaOH при различных температурах активнее при повышении температуры. В работе [188] приведены многочисленные примеры получения растворов силиката натрия с разными модулями при различных температурах, так 25 % остатка (непрореагировавший кремнезем + углерод) остается при <100 °С, с увеличением температуры до 135 °С был достигнут выход 93 %.

Синтез жидкого стекла безавтоклавным способом проводят при атмосферном давлении. В качестве сырья использовали ЗРШ и гидроксид натрия марки «чда». Сначала рассчитанное количество порошка гидроксида натрия растворяли в дистиллированной воде, перемешивая до полного растворения, затем медленно вносили ЗРШ в колбу, постоянно перемешивая при 90 – 110 °С.

Соотношение компонентов сырья рассчитывали по приведенному выше уравнению химической реакции 15. Синтез был помещен в реактор из термостойкого стекла, оснащенный нагревателем и средствами контроля температуры (рис. 35).

Смесь кипятили при 90 – 110 °С в течение 60 – 180 минут при постоянном перемешивании.



Рисунок 35 – Внешний вид реактора для получения жидкого стекла безавтоклавным способом: 1 – холодильник, 2 – колба, 3 – смесь раствора щелочи с кремнеземом, 4 – электроплитка, 5 – регулятор мощности, 6 – погружная мешалка с приводом, 7 – термометр

Активный аморфный кремнезем биогенного происхождения, получаемый из РШ, дает возможность получения силиката натрия без высокой температуры и давления. Зола РШ легко растворяется в растворе гидроксида натрия при температуре около 100 °С.

После охлаждения полученного раствора его фильтровали на фильтровальной бумаге с помощью колбы Бунзена. В результате был получен вязкий прозрачный раствор силиката натрия. При получении жидкого стекла со значениями силикатного модуля до (2,8) можно фильтровать продукт синтеза при атмосферном давлении. Для высоких модулей (выше 2,8) иногда

необходимо использовать систему вакуумной фильтрации, потому что раствор слишком вязкий и количество осадка было большое.

Готовое ЖС представляет собой густую серо-прозрачную массу, Выход готового продукта составил около 90 %. Исходный состав и характеристики продукта синтеза приведены в таблице 28.

Таблица 28 – Составы, используемые для синтеза жидких стекол с разным модулем и характеристики продукта, полученного безавтоклавным способом

Модуль ЖС	Содержание исходных материалов, г			Выход, %	Остаток, %	Потери, %
	ЗРШ	NaOH	H ₂ O			
2,0	20	12	140	90,8	5,2	4,0
2,5	20	9,3	140	89,6	6,1	4,3
3,0	20	7,7	140	80,9	13,9	5,2

Эксперименты показали, что для увеличения выхода жидкого стекла необходимо увеличить время варки исходной сырьевой смеси до 180 мин, при этом выход жидкого стекла достигает 90 об. % (рис.36).

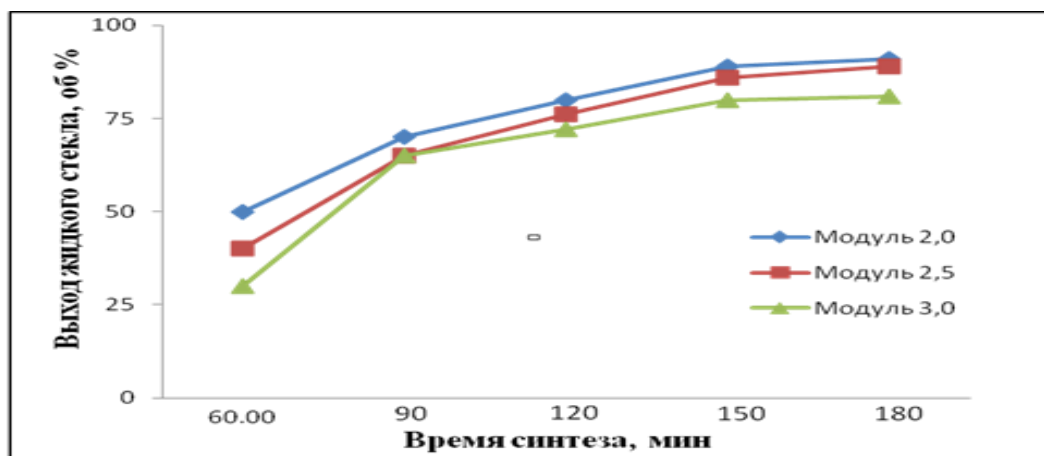


Рисунок 36 – Зависимость выхода готового продукта от времени синтеза жидкого стекла

В результате синтеза было установлено, что выход раствора силиката натрия при безавтоклавном способе синтеза несколько меньше, а осадок и потери больше, чем при автоклавном синтезе, поскольку CO_2 , содержащийся в воздухе, может реагировать с раствором во время обработки.

Таблица 29 – Элементный анализ полученного жидкого стекла с модулем 2,5

Элемент	Весовый%	Атомный%
Na	29,91	38,84
Si	70,09	61,16
Итог	100,00	100,00

Согласно результатам элементного анализа, расчет соответствовал в определенному модулю ЖС (2,5).

В таблице 30 представлены определенные и рассчитанные характеристики полученных неавтоклавным синтезом жидких стекол.

Таблица 30 – Некоторые характеристики синтезированных безавтоклавным способом образцов жидкого стекла

Показатель	Результаты синтеза		
	Прозрачный	Серый-прозрачный	Серо-густой прозрачный
Внешний вид			
Массовая доля кремнезема, %	20,0	25,0	30,0
Массовая доля оксида натрия, %	10,0	10,0	10,0
Плотность, г/см ³	1,29	1,31	1,40
Определенный модуль	2,0	2,44	2,87
Расчетный модуль	2,0	2,5	3,0

Были получены жидкие стекла из РШ и ее золы с использованием автоклавных и неавтоклавных способов синтеза. Исследованные методы характеризуются относительно высоким выходом продукта и уверенным достижением его нормативных показателей. Однако в зависимости от способа и параметров синтеза количество образовавшегося нерастворимого осадка значительно варьируется.

Наличие примесей в РШ и ее золе увеличивает продолжительность растворения SiO_2 в едкой щелочи, способствует образованию нерастворимого осадка (остатка) и препятствует образованию прозрачного раствора жидкого стекла.

Таким образом, приготовление раствора жидкого стекла из золы РШ возможно и автоклавным и неавтоклавным способами. В последнем случае были получены стекла с более низким модулем и большим количеством осадка. Способ более прост и применим для получения жидких стекол с невысоким значением модуля.

3.2.3 Получение жидкого стекла способом прямой варки

Следуя тенденциям в области энергосбережения, для синтеза из РШ жидкого стекла привлекателен способ варки непосредственно рисовой шелухи в растворе щелочи, который не требует предварительного обжига при высоких температурах для получения кремнезема. Ожидали, что при таком способе в растворе может оставаться значительное количество органических примесей, которые могут повлиять на свойства синтезированного продукта, которые необходимо сравнить со свойствами жидкого стекла, полученных традиционными способами.

Для подготовки РШ для синтеза силиката натрия способом прямой варки ее промывали водой и сушили при $105\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. Для ее

улучшения реакционной способности кремнезема РШ одну ее часть обрабатывали 1 н соляной кислотой при температуре 100 °С в течение 60 минут, затем промывали горячей дистиллированной водой до $\text{pH} = 7$, и высушивали. Высушенные образцы погружали в колбу с 12 – 15 % раствором NaOH , и перемешивали при 100 – 150 °С в течение 60 – 180 минут. После охлаждения раствора его фильтровали через фильтровальную бумагу и получили окрашенный раствор.

Синтезы обработанной и необработанной РШ были проведены одинаковым образом, и результаты явно различны. Полученный красновато-черный раствор был получен из обработанной РШ, а черный раствор был из необработанной РШ (рисунок 37).

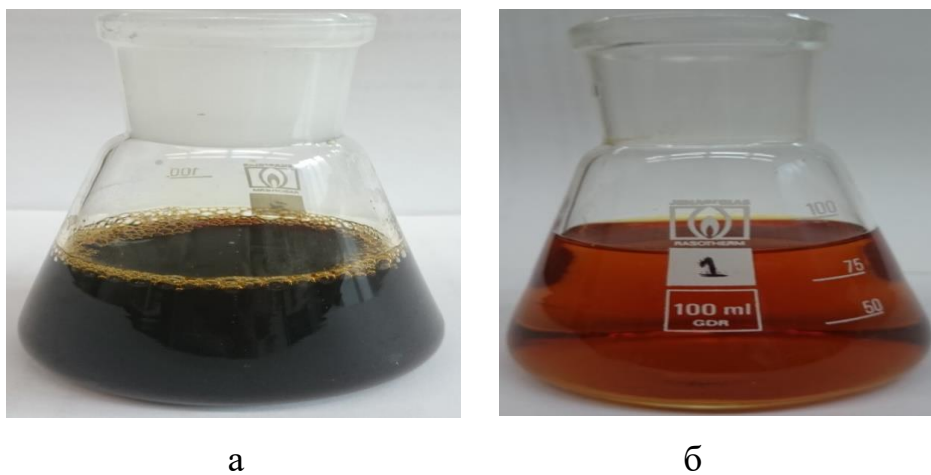


Рисунок 37 – Цвет растворов жидкого стекла, полученного способом «прямой варки» из: а - необработанной РШ, б – обработанной кислотой РШ

Помимо кремнезема РШ содержит такие органические материалы, как целлюлозу, лигнин, а также железо, медь, марганец и другие хромофорные атомы определенно в виде оксидов, которые обуславливают цвет готового продукта. Тёмные растворы силикатов, как правило, обладают низкими адгезионными свойствами [110], поэтому для широкого применения синтезированного жидкого стекла можно рационально использовать кислотную обработку.

Известно [111], что выщелачивание используют при получении целлюлозы из природных материалов, однако, в случае РШ вероятно тесная связь между кремнеземом и органической матрицей препятствуют полному его извлечению. При этом соотношение между количеством рисовой шелухи и гидроксидом натрия может быть недостаточно для получения высокомолекулярного жидкого стекла.

При обработке NaOH рисовой шелухи образуется окрашенный силикат натрия, в котором содержится много металлических примесей и органических примесей, таких как воскообразные вещества, натуральные жиры, гемицеллюлоза и алифатические цепи лигнина.

Существует очень мало возможных способов определения модуля обесцвечивания раствора - это титрование образца после экстракции или испарения раствора или расчет модуля после элементного анализа растворов. Однако они также трудны по многим причинам. В результате нам не удалось определить модуль ЖС, полученный непосредственно при варке рисовой шелухи.

В таблице 31 приведены характеристики жидких стекол, полученных способом прямой варки.

Таблица 31 – Характеристики образцов жидкого стекла, полученных разными способами, и их сравнение с нормативными характеристиками

Показатель	Результаты синтеза	
	Темно - красный	Чёрный
Внешний вид	Темно - красный	Чёрный
Массовая доля кремнезема, %	19 - 20	17 - 18
Массовая доля оксида натрия, %	9,3	9,3
Плотность, г/см ³	1,23	1,17
Расчетный модуль	2,0	2,0

Было установлено, что путем прямой варки невозможно получить высокомодульное стекло и сложно определить его модуль из-за окрашивания раствора. При этом раствор характеризуется низкой плотностью. Выпаривание раствора для повышения характеристик полученного продукта не проводили ввиду его нерациональности. Возможно использование этого дешевого способа синтеза для получения низкомодульных стекол, применяемых в различных отраслях промышленности.

Образуемый в процессе синтеза стекол различными способами осадок содержит волокнистую целлюлозу и лигнин, которые можно использовать как наполнители в промышленности композиционных материалов, строительных плитов, и.т.п.

Характеристики образцов были сравнены со стандартным нормативным жидким стеклом по ГОСТ 13078-81 представлены в таблице 32.

Таблица 32 – Сравнение характеристик полученных жидких стекол и стекол общего назначения по ГОСТу

Показатель	Нормативные характеристики жидкого стекла (ГОСТ13078-81)	Результаты синтеза		
		автоклав-ный способ	безавтоклав-ный способ	прямой варки
Внешний вид	Желтый на серо-желтый густая прозрачная жидкость	серо-прозрачный	серо-прозрачный	красно-серый
Массовая доля кремнезема, %	24,8 – 36,7	19,0 - 28.5	20 - 30	17 - 20
Массовая доля оксида натрия, %	8,1 – 13,3	9,5 - 10	10	9,3
Плотность, г/см ³	1,36 – 1,45	1,27 - 1,38	1,29 - 1,40	1,17-1,23
Силикатный модуль	2 – 3,0	2 - 2,8	2 – 2,9	не определен

Из анализа полученных результатов синтеза ЖС различными способами можно сравнить между собой автоклавный и безавтоклавный способы. В таблице 33 приведены параметры и результаты синтеза смесей состава ЗРШ- 20 %, NaOH- 9,3 %, H₂O – 140 % для получения ЖС с модулем 2,5.

Таблица 33 – Аппаратурно-технологические параметры синтеза ЖС, полученного автоклавным и безавтоклавным способами

Способ синтеза жидких стекол с модулем 2,5	Параметры синтеза			Выход, %	Остаток %	Потери, %
	Температура, °С	Давление, бар	Время, ч			
Автоклавный	170–190	7 – 8,5	5–8	91	6	3
Безавтоклавный	90 –110	—	1–3	90	6	4

Сравнение различных способов синтеза жидкого стекла из рисовой шелухи показало, что наиболее простым методом синтеза является неавтоклавный, позволяющий за короткое время получить продукт, который можно использовать во многих областях.

Синтез автоклавным способом следует использовать для получения ЖС с относительно высокими модулями, которые используют в связках, клеях, формовочных смесях холодного отверждения и т.д.

Жидкое стекло (ЖС) представляет собой раствор силиката натрия, содержащий различные фрагменты частично полимеризованного силиката. Технологические свойства стекол зависят от количества, размера и этих фрагментов. Наночастицы геля образуются в процессе роста растения и связываются с целлюлозными волокнами и лигнином. Поэтому часть исследований посвятили изучению характеристик наночастиц силиката

натрия в растворах, полученных из РШ, с использованием различных методов синтеза.

3.2.4 Исследование размеров наночастиц в синтезированном ЖС

Известно [114], в процессе реакции кремнезема и щелочи в жидком стекле образуются частицы силиката натрия разной степени полимеризации. Степень полимеризации и размер частиц, прежде всего, зависит от плотности раствора и модуля. С повышением модуля от 2,2 до 3,1 преобладающий размер частиц меняется с 5 – 6 нм до 8 нм.

Экспериментально, с помощью метода динамического светорассеяния на приборе «NanotrascTM ULTRA» определяли размер частиц жидких стекол, синтезированных различными способами.

Результаты измерений представлены на рисунках ниже.

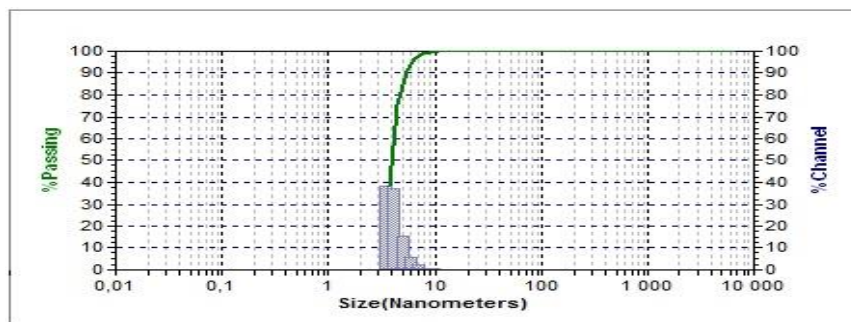


Рисунок 38 – Распределение размеров частиц силиката натрия в жидких стеклах, полученных автоклавным способом

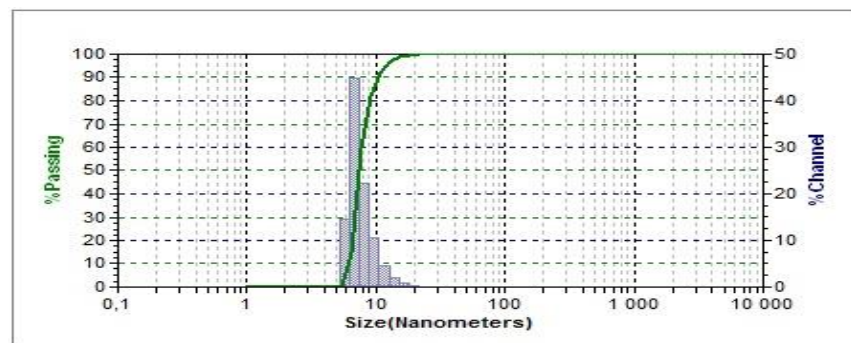


Рисунок 39 – Распределение размеров частиц силиката натрия в жидких стеклах, полученных безавтоклавным способом

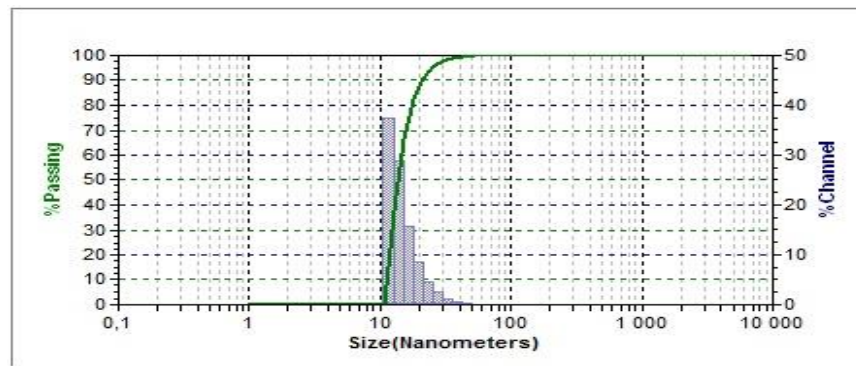


Рисунок 40 – Распределение размеров частиц силиката натрия в жидких стеклах, полученных способом прямой варки РШ

Из анализа данных измерения частиц следует, что минимальным размером частиц и большей однородностью - более 80 % всех частиц составляли частицы размером 4 – 5 нм, обладали жидкие стекла, полученные варкой при использовании автоклава ($M = 2,0$).

Синтез при нормальном давлении приводил к образованию жидкого стекла частиц с преобладающим размером от 6 до 11 нм ($M = 2,5$).

При применении способа «прямой варки» образовывались частицы от 10 до 13 нм.

При исследовании степени полимеризации анионов в растворах силиката натрия [114] расчетным методом определили размер частиц, который возрастал с увеличением модуля стекла от 5 – 6 нм (модуль 2,2) до 8 нм (модуль 3,1). При этом частицы всех исследованных стекол были представлены широким диапазоном степени полимеризации. Было решено исследовать степень полимеризации синтезированных стекол.

На рис. 41, табл. 34 представлены результаты определения степени полимеризации синтезированного жидкого стекла в сравнении со стеклом промышленного производства.

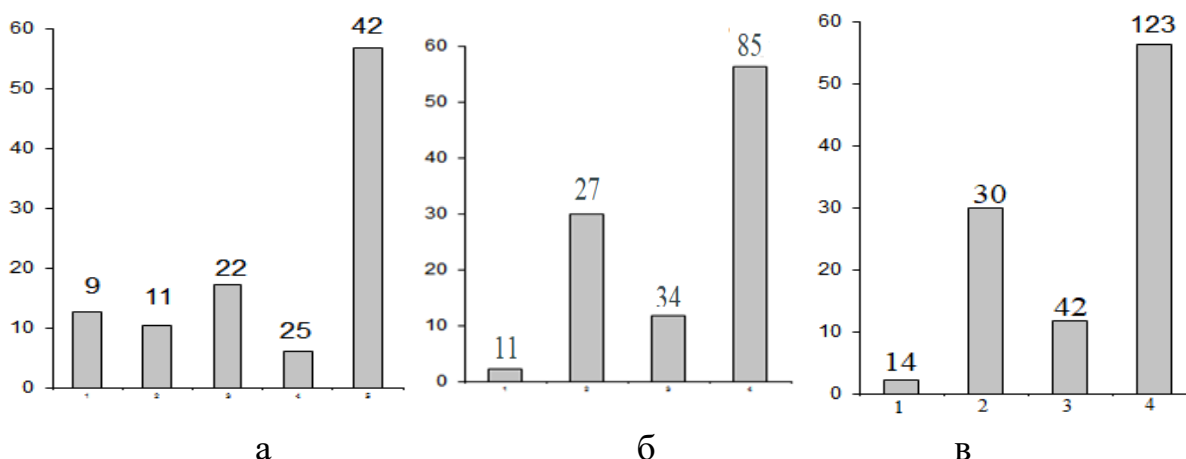


Рисунок 41 – Степень полимеризации кремнекислородных анионов в растворах силиката натрия (жидкого стекла) полученных: а – промышленным способом, б – автоклавным способом, в – безавтоклавным способом из кремнезема РШ

Таблица 34 (4 столбец) - Средневзвешанная степень полимеризации

Образец ЖС	Модуль	Плотность, г/см ³	Степень полимеризации	Размер частицы, нм
стандартное	2,5	1,289	30,65	3 – 6
автоклавное	2,5	1,294	60,18	3 – 8
безавтоклавное	2,5	1,427	72,44	6 – 10

Проведенные измерения показали, что синтезированные стекла содержат определенное количество кремнезема, не вступившего в реакцию с реагентом (гидроксидом натрия), что может быть объяснено присутствием в кремнеземе остатков органических соединений (см. раздел 3.1), блокирующих его растворение. Растворенный кремнезем представлен фрагментами, имеющими больший размер, чем анионы промышленных

жидких стекол (табл. 34), вероятно, из-за протяженности молекулярных цепочек анионов кремниевой кислоты образовавшихся и существующих в растворе в течение достаточно короткого времени («свежеприготовленное» жидкое стекло).

Проведенные ранее (разделы 3.2.1 - 3.2.3) измерения показали, что синтезированные стекла содержат определенное количество кремнезема, не вступившего в реакцию с реагентом (гидроксидом натрия), что может быть объяснено присутствием в кремнеземе остатков органических соединений (см. раздел 3.1), частично блокирующих его растворение. Растворенный прореагировавший кремнезем представлен фрагментами (полимерными агрегатами, которые могут быть весьма разветвленными), имеющими больший размер, чем анионы промышленных жидких стекол (табл.34). В работе [187] установили, что для натриевого жидкого стекла, полученного двухстадийным способом, с модулем 2,2 преобладают частицы диаметром 5 - 6 нм, увеличение модуля до 2,7 приводит к появлению частиц диаметром 7 нм, содержание которых соответствует 60 %.

Однако, помимо модуля на анионный состав ЖС может оказывать влияние концентрация силиката, которая при одинаковом модуле определяет плотность раствора, которая (табл.34) повышена по сравнению с плотностью исследуемого промышленного ЖС.

Вероятно, анионная структура ЖС, полученных растворением силикат-глыбы (двухстадийный способ) и прямым растворением в щелочи аморфного кремнезема, различны. При разваривании силикат-глыбы формируются более мелкие и не сильно отличающиеся по степени полимеризации анионные структуры. При растворении частиц аморфного SiO_2 с остатками органических соединений распределение кремнезема в растворе далеко не столь равномерно. На это указывает структура ЖС, содержащая большее

количество фракций анионов, отличающихся степенью полимеризации (рис.40), и в микрообластях с повышенной концентрацией кремнезема возникают условия для формирования более крупных анионных комплексов.

Для изучения адгезионных свойств синтезированных стекол проводили ряд исследований, в числе которых – изучение профилей пленок полимеризовавшегося стекла и краевого угла смачивания на различных поверхностях.

Исследования пленок синтезированных стекол, нанесенных на подложку силикатного стекла проводили с помощью многофункциональной автоматизированной системы NT-MDT ИНТЕГРА СПЕКТРА и атомно-силовом микроскопе «NTEGRA Prima».

Образование фрагментации, происходившей при медленной сушке в меньшей степени, чем в пленках стекла промышленного производства (рис. 41), может быть связано с наличием в составе растворов органических примесей.

Меньшая фрагментация и растрескивание при сушке в синтезированных ЖС, при прочих равных условиях, означает улучшение качества пленок связующего при производстве композитных материалов различного назначения. Так в [Айлер] указано, что чем больше трещин в образце при высушивании слое, тем хуже клеящая способность ЖС и ниже прочность образуемой им пленки.

Поверхность покрытия высушенных пленок разных жидких стекол показана на рисунке 42.

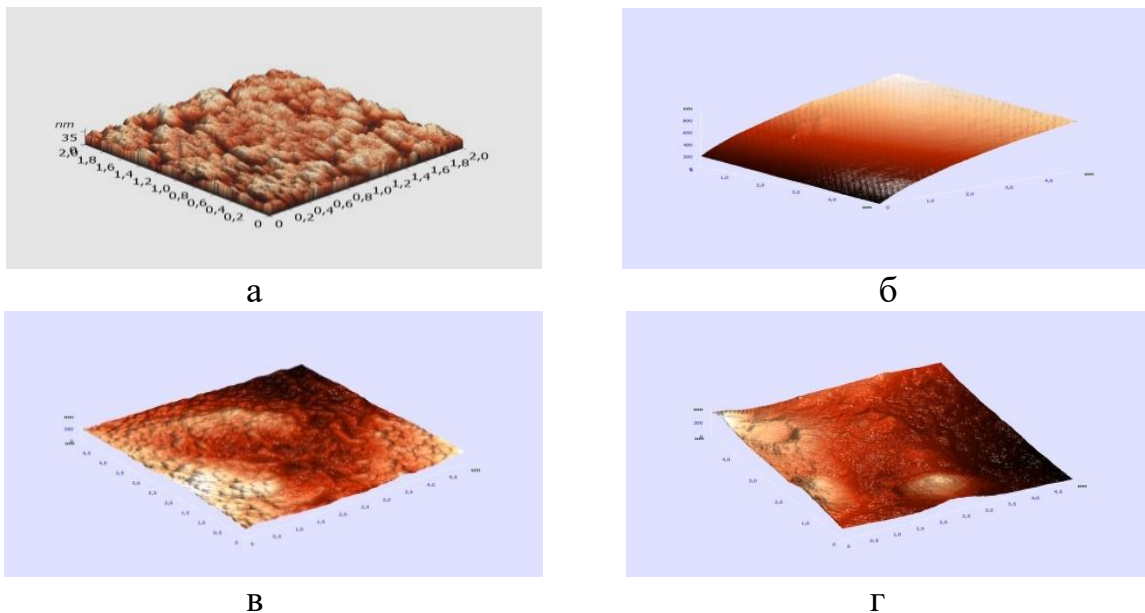


Рисунок 42 – Поверхность покрытия высушенных пленок жидких стекол: (а) – промышленного производства, и полученных автоклавным синтезом (б), в – безавтоклавным синтезом (в), «прямой варкой» (г)

Изучали углы краевого смачивания синтезированных стекол на различных поверхностях (пластины стекла, стали, дерева), использовали методику, описанную в разделе 2.2.20. Результаты измерений представлены в таблице 35.

Таблица 35 – Смачивание ЖС разных поверхностей (угол смачивания)

Способ синтез ЖС	Угол смачивания на поверхностях, град		
	стекла	стали	дерева
промышленный	30 - 33	42 - 45	23 - 25
автоклавный	31 - 35	43 - 46	23 - 26
безавтоклавный	30 - 34	42 - 44	22 - 24
способ «прямой варкой»	26 - 31	39 - 41	13 - 15

Как видно из таблицы, угол смачивания капли раствора автоклавного и неавтоклавного способов практически аналогичен стандартному раствору, используемому в промышленности. Углы смачивания жидкого стекла, синтезированного способом «прямой варки» ниже, чем у других стекол, что может быть связано с наличием в составе раствора органических соединений.

Определены размеры частиц в синтезированных стеклах и некоторые характеристики поверхности стеклянных пленок, что поможет в исследовании адгезионных процессов при создании композиционных материалов с использованием неорганического связующего.

Выводы

1. Тремя способами (автоклавным, безавтоклавным способами из золы РШ и способом «прямой варки» из РШ) были синтезированы натриевые жидкие стекла с характеристиками, соответствующими характеристикам стекол, используемым в промышленности: силикатный модуль 2 – 2,8, плотность 1,26 – 1,45 г/см³.
2. В зависимости от способа и параметров синтеза количество образовавшегося нерастворимого осадка значительно варьируется. В отличие от способа «прямой варки» автоклавный и безавтоклавный способы показали высокие выходы продукта (около 90 %) и хорошую воспроизводимость результатов, наиболее стабильные результаты достигаются при автоклавном синтезе.
3. Определены степень полимеризации кремнекислородных анионов и размеры частиц в синтезированных жидких стеклах, по сравнению с промышленными жидкими стеклами степень полимеризации и размер частиц выше в синтезированных стеклах, что может быть объяснено присутствием в синтезируемых ЖС остатков органических соединений.

4. Определенные краевые углы смачивания синтезированных стекол на различных поверхностях и профили полимеризовавшихся пленок показали хорошую адгезию и прочность пленок, что важно при их использовании в качестве связующего для создания композиционных материалов.

Результаты исследований, описанных в этом разделе, опубликованы в следующих работах:

1. Аунг Хтут Тху., Получение жидкого стекла с использованием золы рисовой шелухи, Захаров А.И. // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. /РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2017. - Т. 31, № 1. - С. 86 - 88.
2. Аунг Хтут Тху., Получение неорганической связки для холоднотвердеющих смесей, Захаров А. И. // Новые огнеупоры. 2018. № 6. С. 41-45.
3. Аунг Хтут Тху., Наночастицы жидких стекол, полученные из рисовой шелухи, Захаров А.И. // Химическая технология функциональных наноматериалов: Сб. Матер. Междунар. конф. со школой и мастер-классами для мол. ученых. - М., 2017. - Т. , № . - С. 42 - 44.

3.3 Получение жидкостекольных формовочных смесей с использованием синтезированного жидкого стекла

Жидкое стекло, синтезированное из кремнезема РШ, может быть использовано в качестве неорганической связки, обладающей целым комплексом преимуществ перед органическими связующими, такими как устойчивость к действию высоких температур, хорошая адгезия к различным поверхностям, прежде всего металлам и оксидным материалам, отсутствие выделений вредных веществ. Использование жидкого стекла в

композиционных материалах может быть проиллюстрировано на примере форм для литейного производства металлических изделий.

В литейном производстве используются различные составы и свойства формовочных и стержневых смесей, в зависимости от типа и химического состава связующего материала.

Основное производство отливок основано на использовании трех типов связующих материалов: глины, синтетических смол и жидкого стекла.

Значительное место по объемам производства принадлежит формовочным и стержневым смесям, при изготовлении которых в качестве связующего используется жидкое стекло, что позволяет сочетать такие важные технологические свойства, как высокая скорость отверждения, термостойкость и высокая точность размеров и относительно низкая стоимость.

Смеси холодного отверждения (ХТС) широко используются при производстве литейных форм для деталей из черных и цветных металлов и сплавов. Основным компонентом для них является крупнозернистый наполнитель (кварцевый песок, оливированный песок, нефелин и полевой шпат и т. д.). Эта глава работы посвящена определению применимости синтезированного жидкого стекла в качестве связующего в ХТС, используемых для получения металлических отливок.

Для сравнения свойств полученных образцов и форм с применением синтезированного жидкого стекла из кремнезема РШ в качестве связующего также использовали жидкое стекло промышленного изготовления.

При этом для сравнительных испытаний использовали промышленное и экспериментальное жидкое стекло с одинаковыми индексами модуля (M) и плотности (ρ).

С учетом рекомендаций [189] синтезировали ЖС со значениями модуля и плотности равными 2,5 и 1,36 г/см³, соответственно.

Получение ЖС с указанными показателями достигали добавлением едкого натра и воды в количестве, определяемом по методике, описанной в источнике [127]. В качестве огнеупорного наполнителя использовали кварцевый песок марки 1К₁О₃016 Люберецкого карьера.

Наиболее распространенный метод перевода ЖС в твердое состояние, от почти мгновенного осаждения до очень низкой скорости отверждения – введение добавки-отвердителя. Помимо контроля скорости отверждения введение отвердителей часто играет роль регулятора требуемых свойств отверждаемой системе, такие, как прочность, эластичность, пластические свойства, влаго- или газопроницаемость или непроницаемость, термостойкость, кислотостойкость, водостойкость и. т. д.

Основной способ применения жидкого стекла в литейном производстве предусматривает искусственное отверждение жидко-стеклянных смесей с использованием газообразных, жидких или твердых отвердителей или химических добавок-отвердителей. Процессы формирования конгломератных смесей могут быть рассмотрены в зависимости от использования различных типов отвердителей.

В данной работе в качестве отвердителя использовали гексафторсиликата натрия (Na₂SiF₆), который обеспечивает быстрое отверждение смеси. Силикофторид натрия является традиционным отвердителем для композиций различного назначения на основе жидкого стеклянного связующего. Его использование не требует использования специального оборудования, как в случае использования диоксида углерода в качестве отвердителя.

Взаимодействие гексафторсиликатных ионов и гидроксильных ионов ЖС происходит по реакции (10).

Оптимальной дозировкой силикофторида натрия, придающей водостойкость кислотоустойчивому ХТС, является добавление 15 – 20 % от массы жидкого стекла [190].

Это связано с тем, что необходимо сохранить живучесть смеси при быстром взаимодействии связующего с твердым кислым отвердителем с образованием геля [102-103]. Кроме того, мелкозернистый агрегат имеет большую удельную поверхность контакта со связующим, в результате чего химические реакции протекают более активно.

Учитывая тот факт, что количество жидкого стекла ХТС обычно составляет не более 5 %, достижение равномерного распределения отвердителя требует особого внимания [130].

На рисунке 43 показана общая схема получения образцов ХТС с использованием промышленного жидкого стекла или жидкого стекла, полученного из кремнезема РШ.

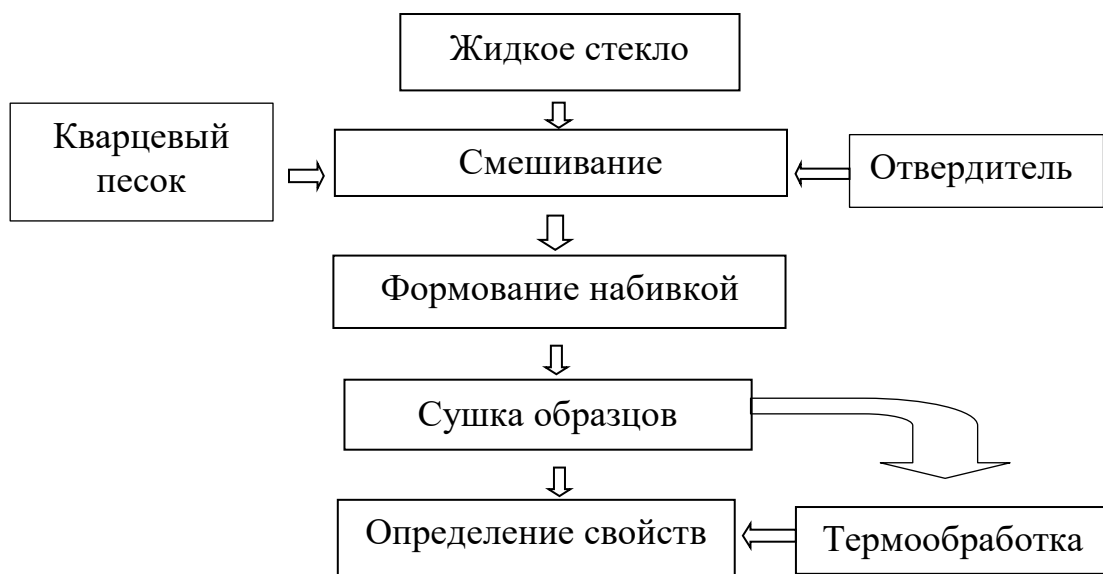


Рисунок 43 – Технологическая схема получения образцов ХТС

При приготовлении формовочной смеси на основе жидкостекольной связки, чтобы избежать неоднородностей, образования в ней сгустков, используемый в качестве наполнителя песок был разделен на две неравные части в соотношении 3 к 1. Большая часть песка была смешана с необходимым количеством жидкого стекла, а меньшая – с отвердителем. Затем полученные композиции были смешаны вместе.

Технологические свойства смесей определяли по методикам, описанным в ГОСТ 234090-78 (Пески формовочные, смеси формовочные и стержневые. Общие требования к методам испытаний).

Для изучения влияния количества добавок отвердителя и связующего, прочности образцов при прессовании под давлением 18 – 20 МПа были изготовлены цилиндрические образцы диаметром 28 мм и высотой 50 мм. Смесь для прессования готовили следующим образом. Песок отфильтровали через сито 0,2 мм и высушили. Затем, как упоминалось ранее, различные части песка тщательно смешивали с отвердителем (15 % от массы жидкого стекла) и жидким стеклом (3 % от массы песка), помещали в форму и прессовали. Время отверждения жидкокристаллических смесей с отвердителями составляло около 30 минут. После прессования образцы выдерживали в течение 24 часов при комнатной температуре.

Образцы были разделены на 2 партии для определения начальной (σ^{24}) и остаточной (σ^0) прочности на сжатие. На образцах первой партии на испытательном гидравлическом прессе определяли предел прочности при сжатии. Вторая партия образцов была испытана на остаточную прочность (предел прочности после термической обработки), которая является показателем выбиваемости металлической отливки из формы. Термообработку осуществляли обжигом в печи электрического сопротивления при температуре 800 °С со временем выдержки 1 час.

Перед проведением испытаний образцы измеряли, взвешивали и определяли их кажущуюся плотность с использованием штангенциркуля. Образцы имели плотность от 1,49 до 1,51 г/см³ и, в зависимости от этих показателей, разбивались на группы.

Результаты определений плотности и прочности образцов приведены в таблице 36 ниже.

Таблица 36 – Сравнение плотности и механической прочности образцов ХТС с использованием жидкого стекла промышленного производства и синтезированного жидкого стекла

Использованное жидкое стекло	Свойства образцов холодно-твердеющих смесей		
	Плотность, г/см ³	Прочность образцов при сжатии, МПа	
		исходная σ^{24}	остаточная σ^0
промышленного производства	1,49	3,4	4,0
	1,50	3,6	4,1
	1,51	3,8	4,3
синтезированное автоклавное	1,49	3,5	4,1
	1,50	3,7	4,3
	1,51	3,9	4,5
синтезированное безавтоклавное	1,49	3,5	4,0
	1,50	3,7	4,3
	1,51	3,9	4,5

Согласно результатам таблицы, приведенной выше, количество добавки жидкого стекла (3 %) достаточно для получения достаточно прочных для формовочных масс образцов [190].

После получения образцов с несколько избыточной прочностью были проведены эксперименты по определению необходимого количества добавляемого в смесь жидкого стекла и отвердителя.

Партию образцов изготавливали для испытаний механической прочности образцов при растяжении по методике, принятой в литейном производстве [189]. Способ приготовления исходной формовочной смеси был аналогичным описанному выше.

Предварительные исследования [130] показали, что содержание связующего, представленного синтезированным жидким стеклом, рационально уменьшить до 3,5 %.

Образцы в форме восьмёрки уплотняли в металлическом стержневом ящике 3-мя ударами лабораторного копра. Через 30 мин выдержки в форме, образцы извлекали из ящика и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов.

Предел прочности образцов на растяжение после 24 часовой выдержки σ_{24} и остаточную прочность образцов σ^o после термообработки при 800 °С определяли по стандартной методике на универсальной установке для определения прочности смесей в лаборатории кафедры «Машины и технология литейного производства» Московского политехнического университета.

Установлено, что даже при содержании экспериментального жидкого стекла в количестве 2,5 – 3,5 % смесь обладает прочностью достаточной для изготовления форм и стержней.

Результаты определения механической прочности образцов ХТС при растяжении приведены в таблицах 37 ниже.

Таблица 37 – Влияние содержания отвердителя прочность образцов

Использованное жидкое стекло	Содержание отвердителя, %	Прочность образцов при растяжении, МПа	
		исходная σ^{24}	остаточная σ^0
промышленного производства	15	0,30	1,02
	20	0,56	1,9
синтезированное	15	0,44	1,30
	20	0,69	2,11

Полученные результаты продемонстрировали возможность снижения количества добавок отвердителя с 20 до 15 % за счет начальной прочности на разрыв, достаточной для использования в литейном производстве.

Результаты экспериментов по влиянию количества связки на прочность образцов приведены в таблице 38, рисунке 44.

Таблица 38 – Зависимость прочности на растяжение и остаточной прочности смеси от количества жидкостекольного связующего (ЖС)

Содержание ЖС в смеси, %	Прочность образцов при растяжении, МПа	
	исходная σ^{24}	остаточная σ^0
2,0	0,27	0,35
2,5	0,39	0,67
3,0	0,44	1,31
3,5	0,78	2,30

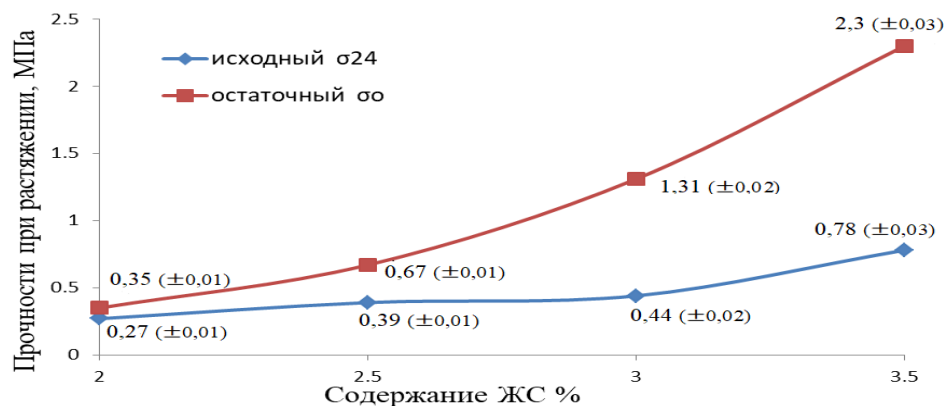


Рисунок 44 – Зависимость предела прочности при растяжении от количества ЖС для исходных (исходный предел прочности) и термообработанных (остаточный предел прочности) образцов

Из полученных данных было установлено, что оптимальным количеством добавки синтезированного жидкого стекла является 3 %.

В таблице 39 представлены результаты испытаний образцов с оптимальным количеством добавок.

Таблица 39 – Результаты испытаний механической прочности при растяжении формованных и термообработанных образцов с содержанием связки 3 % и отвердителя 15 %

Использованное жидкое стекло	Прочность образцов при растяжении, МПа	
	исходная σ^{24}	остаточная σ^0
промышленного производства	0,28	1,01
синтезированное	0,45	1,30

Как было сказано выше, остаточная прочность образцов является показателем, характеризующим выбиваемость смеси. Принято считать, что при значениях σ^0 до 1,5 – 2 МПа смесь выбивается удовлетворительно, при

значениях σ^o более 3 МПа – плохо. Проведенные эксперименты подтвердили факт удовлетворительной, но несколько избыточной прочности образцов, приготовленных из формовочной смеси с использованием синтезированного жидкого стекла, по сравнению с показателями прочности образцов, изготовленных с использованием жидкостекольной связки промышленного производства. Усадка образцов составляла около 1,2 %.

Для определения газопроницаемости из смеси оптимального состава готовили партию крупных образцов диаметром 50 мм и высотой 50 мм, на которых определяли также предел прочности на сжатие. Газопроницаемость является важной характеристикой жидкостекольных формовочных смесей, которая определяет возможность быстрого удаления воздуха через стенки формы при разливке металла и, соответственно, возможность избежать образования дефектов отливки.

Результаты испытаний представлены в таблице 40.

Таблица 40 – Сравнительная прочность и газопроницаемость образцов

Использованное жидкое стекло	Плотность образца, г/см ³ ,	Газопроницаемость, ед.	Средний предел прочности образцов при сжатии, МПа	
			исходных	термообработанных
промышленного производства	1,40 – 1,43	165	1,1	2,0
синтезированное	1,41 – 1,43	155	1,9	2,0

Испытания показали, что образцы, изготовленные с использованием жидкого стекла, даже при повышенных показателях начальной прочности имели удовлетворительные значения газопроницаемости.

После проведения прочностных испытаний провели эксперимент с отливкой чугунной детали в форму, изготовленную из холодно твердеющей смеси со связкой жидкого стекла, синтезированного из кремнезема рисовой шелухи.

Технологическая схема изготовления чугунной детали приведена на рисунке 45.

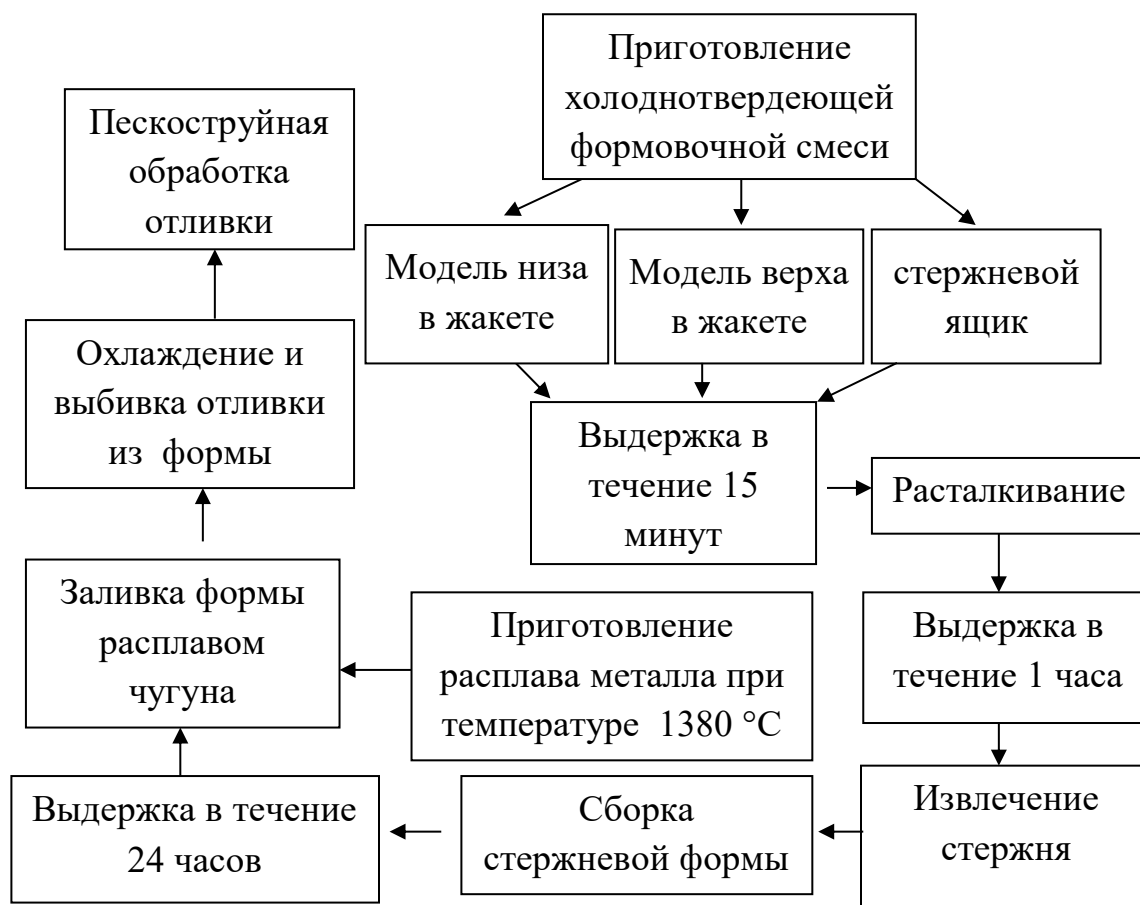


Рисунок 45 – Технологическая схема получения чугунной отливки

Из смеси оптимального состава с использованием синтезированного жидкого стекла были изготовлены стержневые формы. Модели для получения форм были изготовлены из модельного пластика на станке с

числовым программным управлением. На рисунках (46-47) показаны детали и формовочный ящик для отливки формы.



а

б

Рисунок 46 – Элементы литейной оснастки: а – верхняя и нижняя половины стержневого ящика, б – модельная плита верха в жакете



Рисунок 47 – Половины безопасной стержневой формы полученные из жидкостекольной смеси

Отливку выпускного коллектора для тюнингового мотоцикла получили из чугуна марки СЧ₂₀. Масса отливки составили 0,75 кг, минимальная толщина стенки – 4 мм. Температура заливки составляла 1380 °С.

Выбитую из формы отливку погрузили в воду, после чего стержень и шубу легко удалили стальной щёткой. На рисунке 48 показаны фотографии разрезанной отливки после пескоструйной обработки.

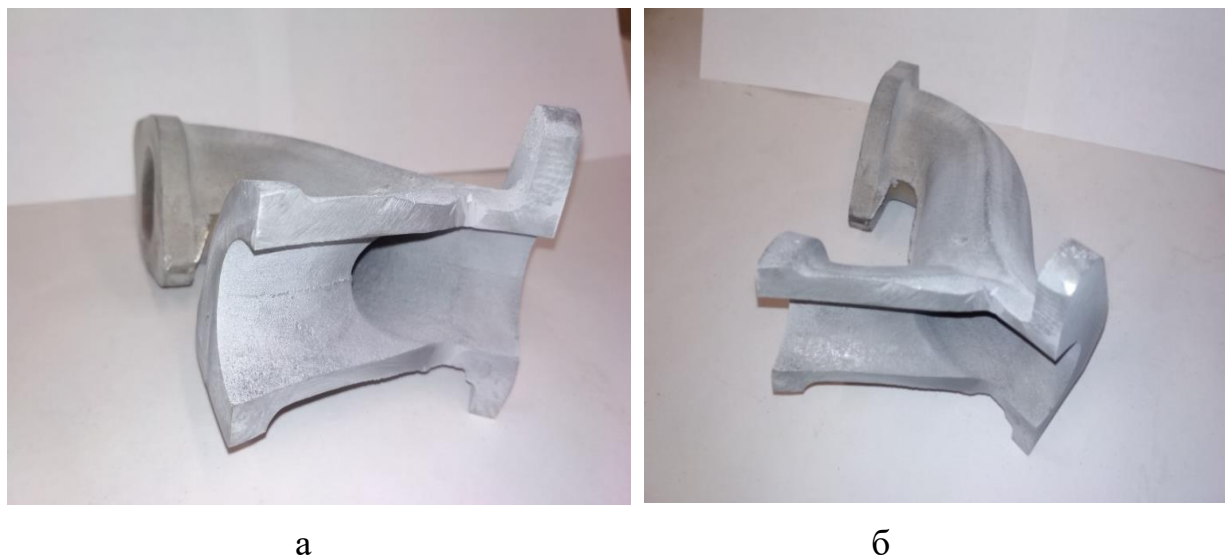


Рисунок 48 – Фотографии чугунной отливки выпускного коллектора (а, б)

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что жидкостекольное связующее, синтезированное с использованием кремнезема рисовой шелухи, позволяет получить более прочные образцы формовочной смеси, чем при использовании жидкого стекла промышленного производства.

При содержании отвердителя в количестве 15 % от массы экспериментального жидкого стекла манипуляторная прочность смеси достигалась через 30 – 35 минут после её уплотнения. При увеличении содержания отвердителя до 20 % это время сокращалось примерно на 15 %. Одновременно прочность на растяжение σ^{24} возрастала на ≈ 10 %. Прочность смеси позволила не прибегать к окрашиванию поверхности

формы, обычно производимым для предотвращения осыпания рабочего слоя формы.

Оптимизированный состав формовочной смеси с использованием синтезированного жидкого стекла (содержание связующего 3 % от массы кварцевого песка и содержание отвердителя 15 % от массы связующего) был испытан при заливке чугунной детали мотоцикла, хорошее качество которой (прежде всего, высокое качество поверхности) подтвердило выводы, сделанные из экспериментов.

Преимущества разработанной формовочной композиции заключаются в увеличении производительности, увеличении манипуляторной прочности формы и низкой шероховатости поверхности отливки. Композиция может быть рекомендована для мелкосерийного производства крупногабаритных деталей.

Также были проведены дополнительные эксперименты, имеющие своей целью сокращение количества материалов, используемых для производства формовочных смесей за счет использования добавки порошка РШ фракции менее 0,6 мм. Было высказано предположение, что добавка измельченной РШ позволит не только уменьшить количество используемого песка, но, прежде всего, улучшит газопроницаемость стенок формы (за счет образования дополнительной пористости) и выбиваемость отливки (за счет снижения остаточной прочности). Увеличение газопроницаемости и выбиваемости должно положительно сказаться на снижении вероятности образования дефектов.

Мелко измельченные рисовой шелухи (фракция < 0,6 мм) добавили в формовочную смесь в количестве от 0 до 2,5 % от массы песка. Внешний вид образцов с добавками порошка РШ приведен на рисунке 49.



Рисунок 49 – Внешний вид образцов ХТС с добавкой измельченной рисовой шелухи (отформованного) и (термообработанного)

Из составленных смесей изготавливали цилиндрические образцы, часть которых после 24 часовой выдержки испытывали на сжатие, а часть подвергали термообработке и затем подвергали испытанию на сжатие.

Результаты испытаний приведены в таблице 41 и рисунке 50.

Таблица 41 – Характеристики образцов формовочных смесей с использованием синтезированного жидкого стекла и добавок порошка РШ

Содержание порошка РШ, %	Плотность, г/см ³	Средний предел прочности образцов при сжатии, МПа	
		исходных	термообработанных
0	1,48	3,5	4,2
1	1,42	1,9	4,1
2	1,34 – 1,36	1,5	2,1
2,5	1,25 – 1,30	0,9	0,5
1*	1,42	1,6	3,9
2*	1,32 – 1,35	1,2	2,0
2,5*	1,24 – 1,30	0,7	0,3

Примечание: * - стандартное ЖС

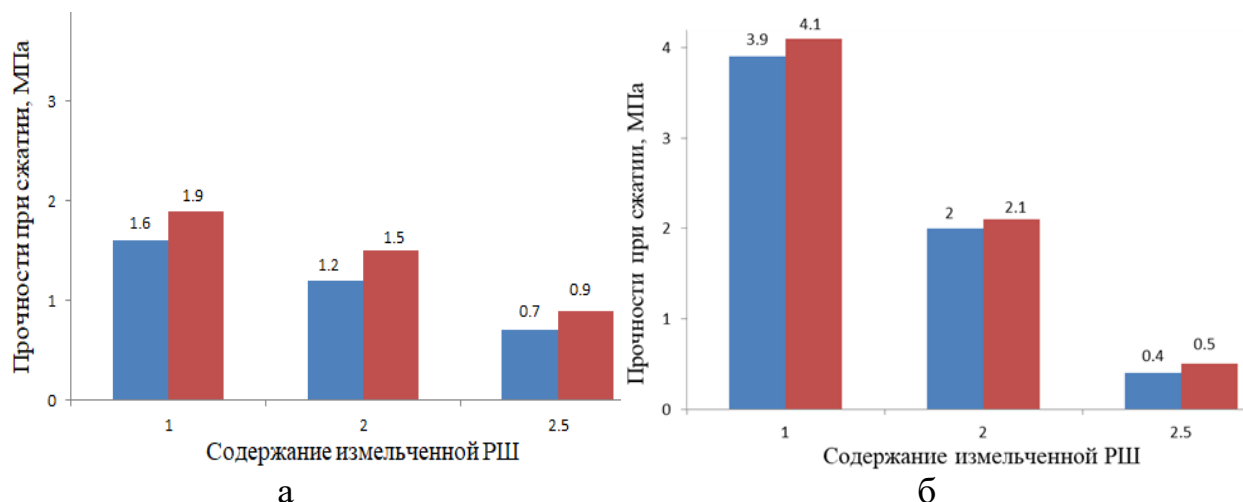


Рисунок 50 – Предел прочности при сжатии образцов ХТС с добавлением порошка рисовой шелухи: а - исходных, и б – термообработанных: Синий цвет - прочность образцов с синтезированным жидким стеклом, красный цвет - прочность образцов с жидким стеклом промышленного производства

Результаты, представленные на рис.50 подтверждают увеличение прочности формовочных смесей с порообразующими добавками при использовании в качестве связки синтезированных ЖС.

Выводы

1. Проведено экспериментальное сравнение характеристик формовочных смесей, полученных с использованием стандартного жидкого стекла и жидкого стекла, синтезированного с применением кремнезема рисовой шелухи.
2. Эксперименты показали повышенную прочность составов с синтезированным жидким стеклом, что позволило сократить количество вводимой связки до 3 % и количество вводимого отвердителя до 15 %. Время отверждения формы также было сокращено в 1,5 раза. Полученные с использованием разработанных составов образцы характеризовались хорошей газопроницаемостью.

3. Из формовочной смеси оптимального состава была изготовлена форма и проведена отливка чугунной детали мотоцикла с хорошим качеством поверхности. Натурное испытание изготовленной формы показало отсутствие дефектов, зависящих от формы. Разработанная композиция ХТС может быть рекомендована для использования при мелкосерийном производстве крупногабаритных деталей.
4. Высказано предположение, что достигнутые повышенные показатели прочности составов ХТС, полученные при использовании синтезированного жидкого стекла, объясняются повышением размера и средневзвешанной степени полимеризации анионов синтезированных ЖС.
5. Показано, что в формовочные смеси возможно введение до 2 % порошка РШ для улучшения их газопроницаемости и выбиваемости.

Результаты исследований, описанных в этом разделе, опубликованы в следующих работах:

1. Аунг Хтут Тху., Получение неорганической связки для холоднотвердеющих смесей, Захаров А. И. // Новые огнеупоры. 2018. № 6. С. 41-45.
2. Аунг Хтут Тху., Наночастицы жидких стекол, полученные из рисовой шелухи, Захаров А.И. // Химическая технология функциональных наноматериалов: Сб. Матер. Междунар. конф. со школой и мастер-классами для мол. ученых. - М., 2017. - Т. , № . - С. 42 - 44.
3. Аунг Хтут Тху., Свойства холоднотвердеющих смесей с жидкостекольным связующим, полученным из сельскохозяйственных отходов/ Захаров А.И., Маляров А.И./ Литейное производство, 2018, № 9, с. 22-25.

3.4 Получение композитных материалов для строительства из продуктов переработки РШ

В разделе 1.6 обзора литературы была показана перспективность использования РШ в качестве наполнителя теплоизоляционных композиционных материалов из-за ее малой плотности, низкой теплопроводности и наличия кремнеземистой неорганической части, повышающей биологическую и термическую устойчивость.

Целью данной части исследования было получение композиционных материалов, обладающих теплозащитными свойствами из продуктов переработки РШ с использованием в качестве неорганического связующего жидкого стекла, сопоставимых по своим свойствам с композитами на основе древесных отходов, используемыми в настоящее время. Такие продукты переработки РШ, наряду с частицами необработанной РШ, могут служить компонентами композиционных строительных материалов различного назначения – от изоляционных до конструкционно-изоляционных.

Задачами исследования были:

- получение наполнителей из РШ с различным размером частиц и определение их характеристик;
- выбор рецептуры смесей из наполнителей РШ, продуктов ее измельчения и термообработки для композитов с использованием жидкостекольной связки, полученной из кремнезема РШ;
- определение параметров получения изделий на основе выбранных составов;
- определение основных свойств полученных материалов (плотности, прочности, теплопроводности и водостойкости) и сравнение их с материалами, используемыми в данное время.

В первой части раздела приведены данные об исследованиях получения наполнителей РШ.

Первой задачей являлось получение мелких фракций РШ введение которых в материал в качестве наполнителей позволяет регулировать пористость и соответственно прочность материала.

Подготовка исходной РШ заключалась в промывке и последующей сушке при температуре 60 – 80 °С в течение 24 часов.

После промывки и сушки РШ измельчали в шаровой мельнице в фарфоровом барабане с уралитовыми мелющими телами в течение 5 часов, периодически определяя средний размер частиц РШ. Результаты проведенных анализов показаны на графике (рисунок 51). После 3 часов помола средний размер частиц РШ меняется мало.

Изменения зернового состава частиц РШ, происходящее во время помола представлено в таблице 42.

Насыпная плотность РШ измельченной в течение 3 – 5 часов составила 350 – 380 кг/м³.

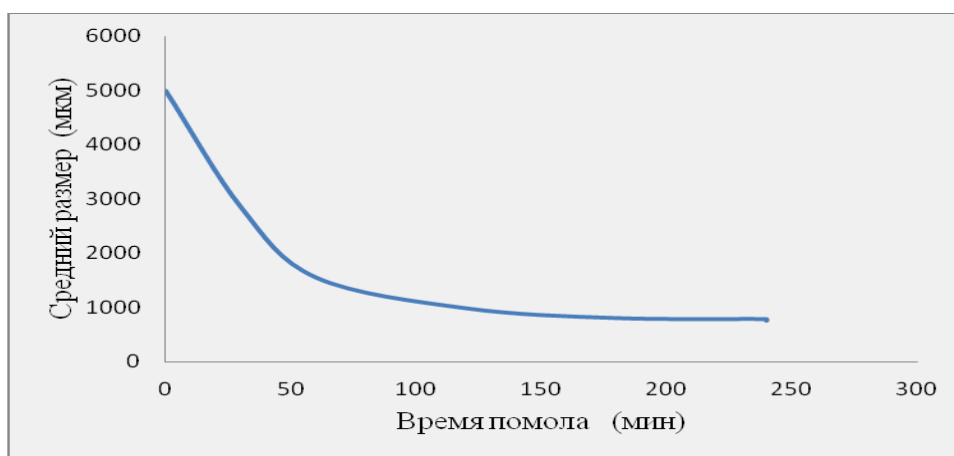


Рисунок 51 – Зависимость среднего размера частиц РШ от времени помола в шаровой мельнице

Таблица 42 – Влияние времени помола на зерновой состав РШ

Время помола, час	1	2	3	4	5
Фракция, мкм	Содержание фракции, %				
более 1000	28	15,4	3,9	-	-
800 – 900	17,3	16,2	7,9	5,3	-
600 – 700	19,8	20,3	22,9	20,9	19,8
400 – 500	15,2	19,1	24,1	23,9	20,5
200 – 300	11,4	15,2	20,4	24,8	29,5
менее 200	8,3	13,8	20,8	25,1	30,2

Наполнитель из измельченной РШ применяли в виде различных фракций, что позволяло регулировать плотность и пористую структуру материала.

Зерно РШ имеет чешуйчатую структуру с размером частиц до 5 мм (рисунок.4). Измельченную в течение 3-5 ч РШ, прорсеивали через сито 0,8 мм и использовали в качестве наполнителя мелкой фракции, средние размеры которой 0,5 мм (далее мелкая фракция РШ – МРШ). Использовали фракцию РШ, оставшуюся на сите, представленную частицами со средним размером менее 1,5 мм (далее средняя фракция РШ - СРШ). Полученный порошок РШ, измельченный в роторной мельнице до среднего размера 10 – 20 мкм (рис.52), также использовали в качестве добавки для нанесения покрытия (далее именуемой порошком рисовой шелухи - ПРШ).

Характеристики полученных материалов различных фракций представлены в таблице 43. На рис. 52 представлен размер частиц ПРШ.

Таблица 43 – Средние характеристики компонентов наполнителя РШ

Компонет наполнители	Размер частиц, мм		Средний размер, мм	Плотность, г/см ³
	Длина	Ширина		
Крупный (РШ)	4 - 6	1,5 – 3	1,5 – 5	0,113
Средняя фракция (СРШ)	1 - 2	0,9 – 1,4	0,8 – 1,4	0,285
Мелкая фракция (МРШ)	0,5	0,5	0,2 – 0,7	0,350
Порошок РШ (ПРШ)	0,01	0,02	0,01 – 0,02	0,582

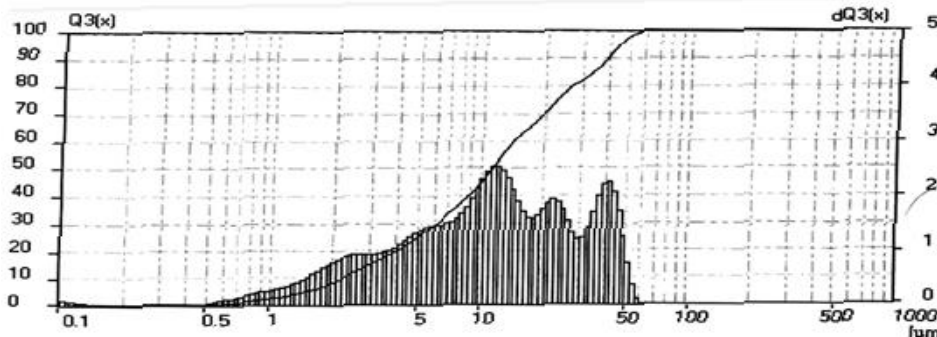


Рисунок 52 – Размер частиц порошок рисовой шелухи (ПРШ), измельченной на роторной мельнице

Таким образом для получения композиционных материалов использовали продукты переработки РШ: органический наполнитель различного размеров, золу кремнезема и жидкое стекло, синтезированное с использованием кремнезема РШ.

Зола рисовой шелухи (ЗРШ), полученная путем термообработки при температуре 600 – 700 °С в течение 4 часов в электропечи сопротивления при свободном доступе воздуха, использовалась в качестве специальной добавки, благодаря своей высокой дисперсности способствовала отверждению водяного стекла, повышала плотность и водостойкость материала, кроме того она использовалась для создания в качестве покровного покрытия, уплотняющего поверхность изделия.

Порошок фторсиликата натрия Na_2SiF_6 используется в качестве жидкого отвердителя стекла, благодаря чему достигается быстрая коагуляция силиката и происходит гелеобразование вокруг поверхности зерна наполнителя. После высыхания кремнезем, содержащийся в жидком стекле, превращается в силикагель, и материалы становятся водостойкими.

В композиционных материалах на основе связующих различной природы можно управлять основными свойствами путем регулирования характеристик структуры, состоящей из частиц грубых и тонких наполнителей, а также связки. В качестве связки были использованы различные синтезированные жидкие стекла и промышленные стандарты раствора жидкого стекла. ЖС имели модуль 2,5 и плотность $1,36 \text{ г/см}^3$ согласно рекомендациям патента [196], в котором указано, что при использовании жидких стекол с модулем ниже 2,4 требуется дополнительная щелочная нейтрализация, а при использовании жидкого стекла с модулем выше 3,6 прочность сцепления материала резко падает, и ухудшаются свойства изделия. Связующее с плотностью ниже $1,3 \text{ г/см}^3$ используется редко из-за низкого содержания основного вещества и низкой адгезии, а с плотностью выше $1,6 \text{ г/см}^3$ мало применимо из-за его высокой вязкости.

3.4.1 Теплоизоляционный материал

В качестве связующего для изоляционного материала использовали ЖС, полученное автоклавным и неавтоклавным способами из золы рисовой шелухи, описанной в разделе 2 работы. В разделе 3,3 показано, что при использовании синтезированного жидкого стекла получают композиционные материалы с кварцевым наполнителем (жидкокристаллические формовочные смеси) повышенной прочности. Поэтому для сравнения были приготовлены образцы аналогичных составов, в

которых в качестве связующего использовалось промышленное жидкое стекло с одинаковым модулем и плотностью.

Процесс приготовления изоляционных материалов был простым: сначала основные компоненты (зерно рисовой шелухи и мелкая фракция рисовой шелухи) взвешивали и хорошо перемешивали с добавкой золы РШ (1 этап), затем отвердитель смешивали с жидким стеклом для взаимодействия со всеми частицами связующего (2 этап), а полученные наполнители и связующее смешивали (3 этап). Смесь заливали в форму, затем производили заглаживание поверхности материалов деревянным инструментом. Отверждение происходило в течение 24 часов при комнатной температуре, затем образцы извлекали из формы и сушили при температуре 60 °С.

Для измерения прочности на изгиб использовали образцы с размерами 50x30x8 мм, для измерения теплопроводности – образцы с размерами 100x100x15 мм.

Образцы в виде балок и пластин были получены по технологической схеме, представленной на рис. 53.

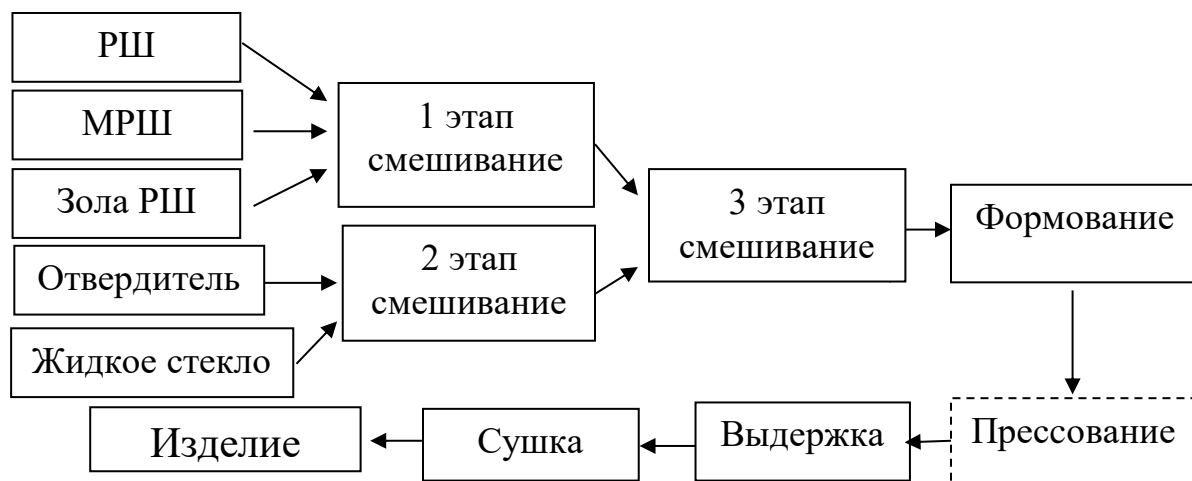


Рисунок 53 – Технологическая схема изготовления образцов композиционного материала, пунктиром показаны необязательные стадии



Рисунок 54 – Внешний вид образцов теплоизоляционных материалов от РШ

Предварительные эксперименты показали, что при введении связующего в количестве менее 50 % нельзя получить образцы без повреждений типа трещин, при введении количества связующего более 80 % образцы деформируются. Исходя из малого размера частиц наполнителей и их небольшой плотности, массовая доля вводимой связки была достаточно большой.

Так в исходном эксперименте было определено, что оптимальное постоянное количество связующего жидкого стекла (ЖС), обеспечивающее удовлетворительное качество образца, составляет 60 %. Оптимальное содержание добавки ЗРШ (зола РШ) определили как 10 % при содержании отвердителя 15 % по отношению к массе жидкого стекла. Результаты испытаний образцов с различными соотношениями наполнителей приведены в таблице 44.

Таблица 44 – Свойства образцов композиционных материалов различного состава. Используемые связки: СЖС - стандартное жидкое стекло, АЖС - автоклавное жидкое стекло, БЖС- безавтоклавное жидкое стекло

№	Тип используемого ЖС	Содержание наполнителя, %		Свойства образцов		
		РШ	МРШ	Плотность, г/см ³	Прочность при изгибе, МПа	Теплопроводность, Вт /мК
1.1	СЖС	10	30	0,45	0,63	0,069
1.2	СЖС	20	20	0,40	0,50	0,064
2.1	АЖС	10	30	0,47	0,80	0,069
2.2	АЖС	20	20	0,43	0,59	0,064
3.1	БЖС	10	30	0,48	0,79	0,069
3.2	БЖС	20	20	0,43	0,58	0,065

В таблице 44 приведены результаты измерений образцов различных составов, полученных с использованием жидкого стекла стандартного производства (СЖС) и жидких стекол синтезированных автоклавным (АЖС) и безавтоклавным (БЖС) способами. Образцы характеризовались низкой теплопроводностью (0,064 – 0,069 Вт/м·К) и различной прочностью.

Максимальную прочность при достаточно низкой теплопроводности показали образцы с соотношением мелкого наполнителя (МРШ) к крупному (РШ) как 3:1, при этом прочность образцов, изготовленных на синтезированных жидких стеклах, превосходила прочность образцов на жидком стекле промышленного производства.

Было обнаружено, что теплопроводность образцов, изготовленных с использованием частиц размером менее 1,5 мм, немного больше, чем с более

крупным наполнителем (средний размер зерна 5 мм) из-за меньшего количества пор.

Дальнейшие эксперименты были посвящены определению влияния количества вводимого связующего на свойства образцов. При введении разного количества связующего были получены образцы различной плотности (табл. 45). Небольшое увеличение плотности образцов составов, формованных на различных типах связующих (СЖС, АЖС и БЖС), вероятно, связано с различием плотностей жидких стекол (1,29 – 1,31 г/см³).

Таблица 45 – Предел прочности при изгибе и плотность образцов с различным содержанием связующего

№	Содержание, связки %	Характеристики образцов, формованных на связках из					
		СЖС		АЖС		БЖС	
		Плотность, г/см ³	Прочность, МПа	Плотность, г/см ³	Прочность, МПа	Плотность, г/см ³	Прочность, МПа
1	50	0,38	0,32	0,40	0,39	0,41	0,38
2	55	0,43	0,45	0,45	0,49	0,46	0,50
3	60	0,46	0,63	0,48	0,80	0,49	0,80
4	65	0,51	0,71	0,53	0,89	0,54	0,90
5	70	0,56	0,84	0,59	0,93	0,60	0,95
6	75	0,62	0,95	0,63	1,01	0,64	1,03
7	80	0,67	1,05	0,71	1,34	0,69	1,32

На рис. 55 показана зависимость прочности на изгиб образцов, сформированных на разных связках, от их плотности. Также приведены линии тренда для составов с разными связками, которые с вероятностью

более 90 % указывают на линейную зависимость прочности от плотности в измеряемом диапазоне.

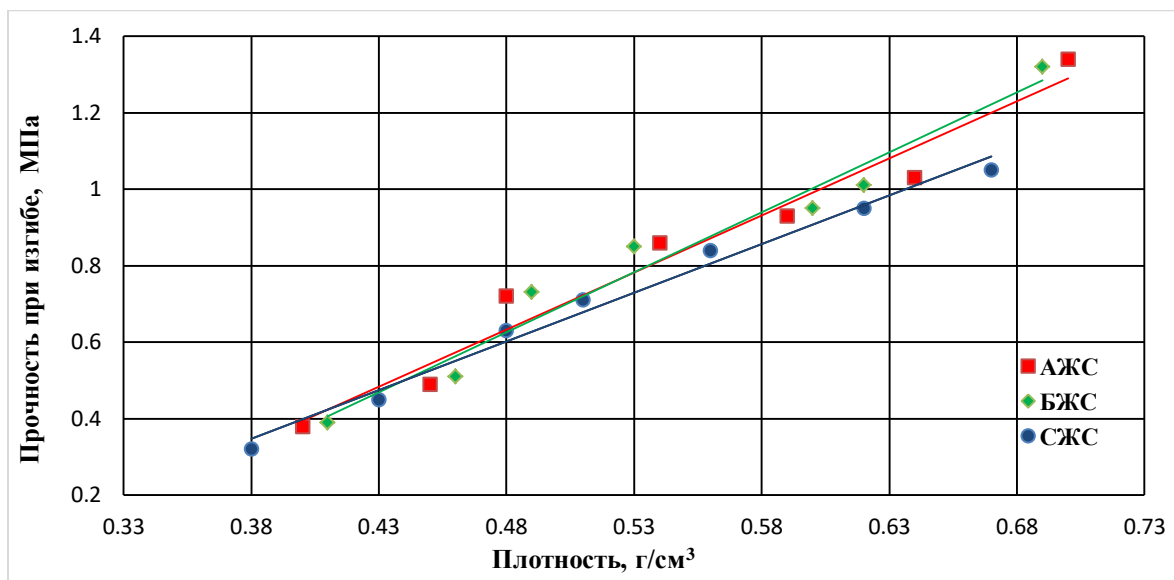


Рисунок 55 – Предел прочности при изгибе образцов, полученных с использованием различного количества связующих. СЖС - стандартное жидкое стекло, АЖС - автоклавное жидкое стекло, БЖС - безавтоклавное жидкое стекло

Влияние содержания наполнителя на прочность на изгибе показано на рисунке 55. Прочность на изгибе уменьшается с увеличением количества наполнителя. Это уменьшение может быть объяснено увеличением пористости и уменьшением плотности материала.

Влияние содержания наполнителя РШ на теплопроводность показано в таблице 46. Теплопроводность уменьшается с увеличением содержания наполнителя (от 20 до 50 %). Снижение теплопроводности связано с уменьшением плотности.

Таблица 46 – Предел теплопроводности и плотности образцов с различным содержанием связки

№	Содержание связки, %	Характеристики образцов, формованных на различных связках из					
		СЖС		АЖС		БЖС	
		Плотность, (г/см ³)	Теплопроводность (Вт/м·К)	Плотность, (г/см ³)	Теплопроводность (Вт/м·К)	Плотность, (г/см ³)	Теплопроводность (Вт/м·К)
1	50	0,38	0,059	0,40	0,060	0,41	0,061
2	55	0,43	0,063	0,45	0,065	0,46	0,065
3	60	0,46	0,069	0,48	0,069	0,49	0,069
4	65	0,51	0,078	0,53	0,087	0,54	0,089
5	70	0,56	0,085	0,59	0,092	0,60	0,098
6	75	0,62	0,096	0,63	0,101	0,64	0,103
7	80	0,67	0,104	0,71	0,137	0,69	0,135

Зависимость теплопроводности композиционных образцов от их плотности не так однозначна [174]. Из рисунка 56 виден ее нелинейный характер: в диапазоне плотностей 0,38 - 0,49 г/см³ теплопроводность образцов меняется мало и составляет 0,06 – 0,07 Вт/м·К, далее при изменении плотности от 0,5 до 0,64 г/см³ наблюдали линейный рост теплопроводности до 0,1 Вт/м·К, после увеличения плотности до 0,7 г/см³ теплопроводность резко возростала до 0,135 Вт/м·К. Из полученных результатов можно сделать вывод, что для получения эффективной теплоизоляции на основе предлагаемых составов желательно, чтобы их плотность не превышала 0,55 г/см³.

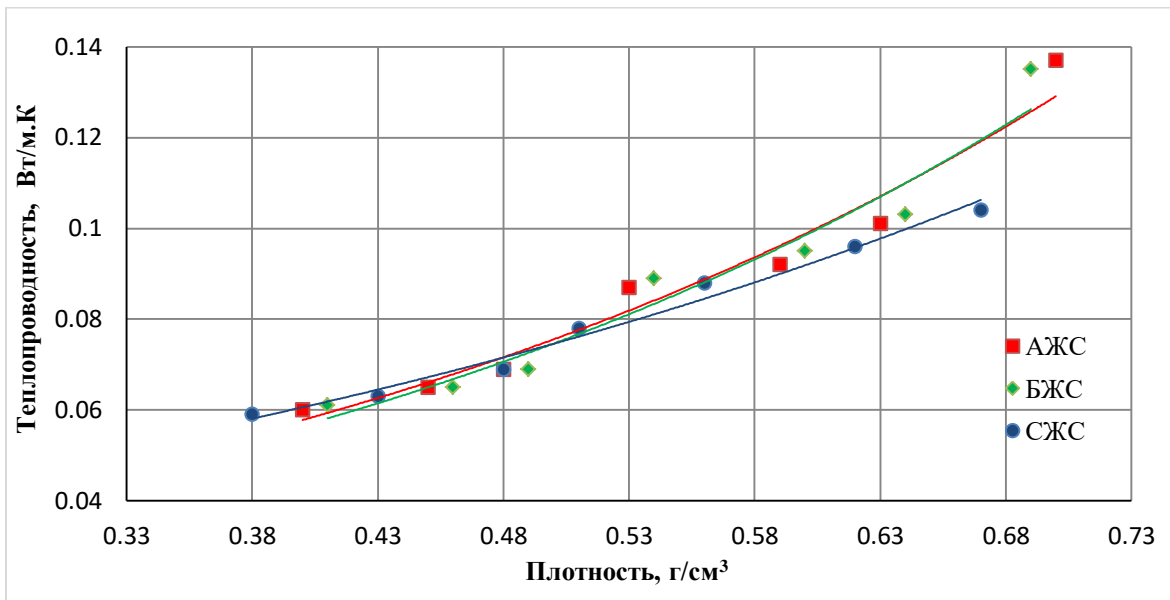


Рисунок 56 – Теплопроводность образцов, полученных с использованием различного количества связующих. СЖС - стандартное жидкое стекло, АЖС - автоклавное жидкое стекло, БЖС - безавтоклавное жидкое стекло

Недостатком материалов теплоизоляционных материалов низкой плотности, формируемых без приложения давления, можно считать невысокое качество поверхности, обладающей шероховатостью и высокой открытой пористостью, способствующей высокому водопоглощению. Высокое водопоглощение в свою очередь ведет к снижению водостойкости материала, и снижению прочностных свойств.

В таблице 47 приведены значения водопоглощения образцов, выполненных в соответствии с ASTM D1037 [178], погруженных в воду на 2 и 24 часа, высушенных при 105 °С в течение часа, и определена масса. Высокое водопоглощение, в свою очередь, приводит к снижению водостойкости материала, что снижает его прочностные свойства.

Таблица 47 – Водопоглощение образцов теплоизоляционных материалов

Время выдержки в воде	Водопоглощение образцов формованных на различных связках, %		
	СЖС	АЖС	БЖС
2 часа	63,87	62,96	63,27
24 часов	86,13	85,98	86,05

Для такого материала, как арболит [191], применяемого в промышленных масштабах, допустимый предел водопоглощения составляет 85 %, что превышает полученные показатели. Однако, как известно, арболит изготавливают с использованием гидравлического цементного вяжущего, тогда как образцы на основе жидкостекольной связки могут быть менее водостойки.

Уплотнение поверхностного слоя образцов позволило улучшить качество поверхности и значительно снизить водопоглощение. Для материалов на основе цементного вяжущего типа арболита допустимо указывают на величину водопоглощения до 85 % для теплоизоляционных блоков и до 75 % для строительства. Полученные образцы обладают таким водопоглощением, а образцы с нанесенным покрытием, подвергнутые последующей шлифовке, как будет показано ниже, имеют водопоглощение в 2,5 – 3 раза меньше.

Для снижения шероховатости и облагораживания внешнего вида листового материала, применяют несколько видов обработки поверхности – каширование (нанесение декоративной пленки), ламинирование (обработка листов специальной защитной плёнкой), обработка лакокрасочными составами [192]. Использование защитных покрытий заметно улучшают свойства изделий.

Для повышения стабильности свойств образцов их покрывали композицией, в которой смешивали золу кремнезема и жидкое стекло, соотношение которых составляет 20:80, и добавляли 15 % отвердителя по массе жидкого стекла. Смесь обладала пастообразной консистенцией и после нанесения образовывала мелкопористый материал. При введении в смесь 10 % ПРШ (порошка РШ) получали гладкое покрытие, которое, однако, было менее водостойко, чем покрытие без ПРШ.

Образцы сушили при 105 °С в течение часа до постоянной массы, затем покрывали и заглаживали поверхность, после чего сушили при комнатной температуре в течение 24 часов, затем при 120 °С до постоянной массы. После этого определяли характеристики образцов.

Материалы с покрытием показали лучшие механические свойства и водопоглощение, чем материалы из корок дуриана, кокоса и кукурузы [193]. Свойства полученных материалов сравнимы со свойствами строительного материала на основе древесных опилок с цементной связкой - арболита, используемого в настоящее время (табл. 48).

Таблица 48 – Сравнение характеристик образцов с арболитом

Материал	Плотность , кг/м ³	Прочность при изгибе, МПа	Теплопровод ность, Вт/м.К	Водопогло щение, % (на сут)
Арболит [191]	400 – 850	0,35 – 1,05	0,07 – 0,18	До 85
Непокрытый	410 – 700	0,40 – 1,35	0,06 – 0,13	До 86
Покрытый	600 – 1030	0,95 – 3,70	0,20 – 0,35	До 25
Покрытие с порошками РШ	500 – 950	0,80 – 2,80	0,10 – 0,21	До 40

В результате работы получены материалы на основе продуктов переработки отходов рисового производства и синтезированного из него

натриевого жидкого стекла, не уступающие по своим техническим характеристикам материалам на основе цементных вяжущих и древесных отходов. Преимуществами разработанных материалов может служить не только дешевизна сырья, используемого для их производства, но и то, что их производство частично решает экологическую проблему утилизации сельскохозяйственных отходов. Полученные образцы характеризуются достаточной влагостойкостью. Этот материал можно использовать в помещениях с повышенной влажностью для каркасного строительства, отделки стен и потолочных перекрытий, для перекрытия крыш и для монтажа внутренних перегородок.

На рисунке 57 показан внешний вид образцов покрытия и с ними.



Рисунок 57 – Внешний вид теплоизоляционных материалов:
 а – арболит, б – полученные образцы с покрытием содержащим ПРШ, в –
 образцы с покрытием без ПРШ

Для получения образцов большей прочности увеличивали давление при выдерживании образцов под нагрузкой.

3.4.2 Конструкционно-теплоизоляционный материал

Следующим этапом работы стало производство строительных материалов конструкционного и теплоизоляционного назначения из РШ и продуктов его переработки. Известно, что в строительстве используются такие материалы, как ДСП, ДВП (древесноволокнистые плиты) и др., основным сырьем является измельченная древесина и опилки, спрессованные под относительно высоким давлением при наличии или отсутствии нагрева. Задача заключалась в получении материалов на основе РШ и продуктов его переработки, с заменой полимерной связки на жидкостекольное связующее, тем самым повышая огнестойкость изделий и снижая себестоимость их производства.

В качестве связующего было использовано синтезированное жидкое стекло (раствор силиката натрия), полученное без применения автоклава. Содержание основного вещества (сухой остаток в жидком стекле) составляет 30 - 40 % при силикатном модуле 2,5 и плотности 1,36 г/см³.

Для конструкционного и теплоизоляционного материала использовали измельченную среднюю фракцию РШ (СРШ), которая оставалась над ситом (0,8 – 1,4 мм) и описанный выше порошок рисовой шелухи (ПРШ).

Предварительные эксперименты показали, что оптимальное соотношение между фракциями наполнителя -1:1 при различном содержании связующего (таблица. 49).

Таблица 49 – Составы, используемые для получения конструкционно-теплоизоляционных материалов

№	Содержание наполнителя, %		ЖС	Отвердитель (15 % от массы ЖС)	ЗРШ (10 % от массы ЖС)
	СРШ	ПРШ			
1	20,0	20,0	60	9,0	6,0
2	22,5	22,5	55	8,25	5,5
3	25,0	25,0	50	7,5	5,0
4	27,5	27,5	45	6,75	4,5
5	30,0	30,0	40	6,0	4,0

Процесс был аналогичен приготовлению теплоизоляционных материалов, описанных выше (рисунок 58), однако стадия прессования являлась обязательной.

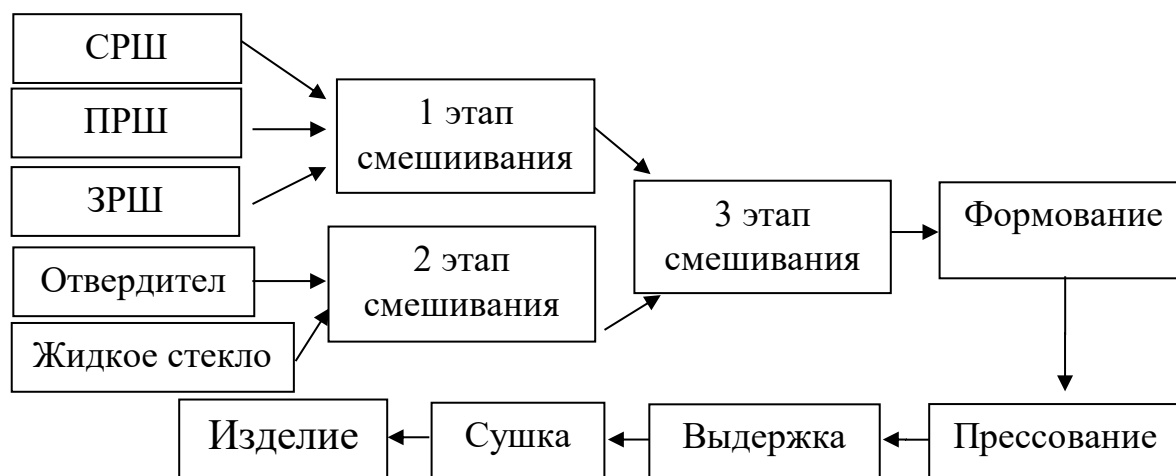


Рисунок 58 – Технологическая схема изготовления образцов конструкционно-теплоизоляционного материала РШ

Образцы первой партии размерами 160 x 30 x 15 мм и 100 x 100 x 15 мм для определения прочности и теплопроводности соответственно были

получены прессованием под давлением 10 МПа с выдержкой под давлением от 8 до 24 часов (таблица 47). Длительное время выдержки объяснялось необходимостью отверждения жидкостекольного связующего для получения прочности и предотвращения деформации образцов за счет упругого расширения.



Рисунок 59 – Образцы, полученные из рисовой шелухи, а – на прочность при изгибе, б – на теплопроводность

Использование натуральных волокон при изготовлении теплоизоляционных материалов, используемых в строительстве, снижает их качество при воздействии влаги и ухудшает их теплоизоляционные свойства за счет увлажнения.

Герметизация внутренней структуры путем ее изоляции снижает степень теплопередачи за счет излучения и конвекции, что может перевешивать отрицательный фактор более высокой теплопроводности влажных волокон [194].

Значения водопоглощения и толщины набухания образцов определяли в соответствии с ASTM D-1037, для чего погружали в воду (25 °С) на 24 часа, сушили при 105 °С в течение часа, затем определяли массу и толщину. Результаты испытаний образцов первой партии представлены в таблице 50.

Таблица 50 – Характеристики образцов (давление формования - 10 МПа)

№ образцы	Влажность, %	Плотность, г/см ³	Механические свойства		Стабильность размеров после 1 суток выдержки, %	
			Прочность при изгибе, МПа	Теплопроводность, Вт/мК	Водопоглощение (увеличение массы)	Набухание (увеличение размера)
1-1	5,12	0,76	5,8	0,24	34	24
1-2	5,08	0,85	6,6	0,25	32	22
1-3	5,05	0,87	8,9	0,28	30	21
1-4	5,10	0,81	5,9	0,25	33	23
1-5	5,13	0,75	5,6	0,23	36	25

Оптимальный состав используемой смеси (50 % содержания связки) обеспечивает максимальную плотность, прочность и минимальное водопоглощение и толщину набухания. При меньших или больших соотношениях между связкой и наполнителем наблюдали либо снижение прочности образцов, либо деформацию образцов после формования или образование дефектов на их поверхности в процессе разъема формы.

Однако полученные результаты уступали свойствам ДСП.

Для повышения прочности были изготовлены образцы, формованные под давлением 20 МПа с выдержкой под давлением от 8 до 24 часов. Результаты определения свойств образцов представлены в таблице 51.

Таблица 51 – Характеристики образцов (давление формования - 20 МПа)

№ образцы	Влажность, %	Плотность, г/см ³	Механические свойства		Стабильность размеров после 1 суток выдержки, %	
			Прочность при изгибе, МПа	Теплопроводность, Вт/мК	Водопоглощение (увеличение массы)	Набухание (увеличение размера)
2-1	5,03	0,91	10,8	0,28	30	23
2-2	5,00	0,97	13,1	0,30	28	22
2-3	4,95	1,05	15,2	0,31	27	21
2-4	5,02	0,94	11,5	0,29	29	22
2-5	5,05	0,89	10,6	0,27	31	24

Достигнутая прочность и другие характеристики были сравнимы с аналогичными для ДСП, применяемых в строительстве.

Определяли также изменение основных свойств после выдерживания образцов в воде и последующей сушки (таблице 52).

Таблица 52 – Характеристики образцов после выдерживания в воде (24 часа) и последующей сушки

№ состава	Плотность, г/см ³	Прочность, МПа	Теплопроводность, Вт/м.К
2-1	0,59	2,05	0,168
2-2	0,62	2,19	0,175
2-3	0,67	2,67	0,179
2-4	0,61	2,11	0,172
2-5	0,58	1,99	0,162

Результаты определений показали, что основные характеристики образцов после выдерживания в воде и последующей сушки претерпели

существенные изменения: плотность, прочность и теплопроводность уменьшились примерно в 2 - 3 раза. Однако, предел прочности не достиг критических значений.

Для улучшения стабильности свойств образцов их покрывали описанным выше (указать стр., на которой указан состав) составом и шлифовали. Приведенные в таблице 53 данные показали существенное улучшение свойств образцов, покрытых защитным составом, подвергнутых и неподвергнутых шлифовки.



Рисунок 60 – Внешний вид образца: а – без покрытия, б - с покрытием

Данные, представленные в таблице 53, показали значительное улучшение свойств образцов, покрытых защитным составом, подвергнутых и не подвергнутых шлифованию, а полученные образцы обладают достаточной влагостойкостью. В таблице приведены свойства образцов в сравнении с некоторыми строительными материалами на основе полимеров (ГОСТ 10632-2014 "Плиты древесно-стружечные" [195]). Образцы с покрытием, немногим уступая ДСП и МДФ (древесноволокнистая плита средней плотности) в коэффициентах теплопроводности, превосходят их в стойкости к воде.

Таблица 53 – Сравнение характеристик покрытый и непокрытый образцов полученного материала на основе РШ со свойствами МДФ, ДСП

Образцы	Плотность, кг/м ³	Прочность при изгибе, МПа	Теплопроводность, Вт/мК	Водопоглощение, %	Набухание, %
Легкие МДФ	750 – 900	15 - 23	0,2 – 0,3	4 – 31	6 – 25
ДСП	450 – 650	8 – 13	0,15 – 0,3	20 – 50	20 – 45
Без покрытия	890 – 1050	11 – 15	0,27 – 0,31	27 – 31	21 – 24
С покрытием	1020 – 1190	14 – 23	0,30 – 0,34	12 – 18	10 – 13

Согласно приведенным выше результатам, свойства материалов без покрытия подобны свойствам ДСП, а свойства материалов с покрытием подобны свойствам легких МДФ производства по ГОСТ 10632-2014.

Предел огнестойкости строительных конструкций определяется временным интервалом, в течение которого строительный материал начинает разрушаться [153,154]. Огнестойкость материалов зависит от пределов огнестойкости. Существует несколько способов повышения огнестойкости строительных конструкций, и самым простым и распространенным вариантом является модификация поверхностного слоя с помощью штукатурок.

Введение жидкого стекла повышает огнестойкость образцов, что было подтверждено испытанием с использованием газовой горелки с температурой пламени 800-1000 °С. Температуру на обратной стороне образцов толщиной 30 мм измеряли в течение 5 - 10 минут после начала воздействия пламени. Результаты испытаний и внешний вид образцов после их проведения представлены в таблице 54 и рис. 61.



Рисунок 61 – Внешний вид образцов после испытания открытым пламенем,
а - древесина, б - непокрытый образец, в - образец с покрытием

Таблица 54 – Результаты испытания образцов открытым огнем

Характеристика	Образцы		
	дерево	композит без покрытия	композит с покрытием
Время воздействия пламени с температурой 800-1000 °С, мин	5	10	10
Температура на обратной поверхности образца, °С	80	40	40
Глубина обугливания образцов, %	80	20	2

После каждого испытания на поверхности древесного образца оставалось 80 % полностью обуглившимся в каждом экземпляре и покрытых черным обуглившимся остатком, но композитные образцы оставались с небольшими повреждениями. В начальный период испытаний наблюдалось небольшое количество дыма, испускаемого с края поверхности образца. По результатам испытаний можно утверждать, что полученные образцы имеют повышенную стойкость к температуре и не подвержены быстрому горению или разложению. По предлагаемой технологии можно изготавливать Строительные конструкции, которые обладают достаточным уровнем

огнестойкости и перспективны для использования в строительстве, однако требуются дополнительные испытания для их сертификации.

Композиционные материалы на основе рисовой шелухи и продуктов ее переработки со связкой из неорганического жидкого стекла являются более экологически чистыми и безопасными для человека и окружающей среды, чем материалы с полимерными связующими и превосходят их по огнестойкости. Такой материал можно использовать в помещениях с повышенной влажностью для каркасного строительства, настенных и потолочных перекрытий, для перекрытия кровли и для монтажа внутренних перегородок.

Выводы

1. На основе продуктов отходов выращивания риса (рисовой шелухи, различных фракций измельченной РШ и ее золы) и синтезированного с использованием золы жидкого стекла были изготовлены композиционные материалы теплоизоляционного и теплоизоляционно-конструкционного назначения по комплексу свойств не уступающие подобным материалам на полимерной и цементной связке. Определены оптимальные составы, последовательность технологических операций, их оптимальные параметры. Изучены свойства полученных материалов.
2. Установлено, что для получения эффективной теплоизоляции содержание связующего должно составлять 60 – 65 %. Свойства полученных материалов: плотность не более 0,55 г/см³, теплопроводность не более 0,09 Вт/м К, прочность не менее 0,9 МПа.
3. Установлено, что для получения материалов теплоизоляционно-конструкционного назначения содержание связующего должно составлять

50-55 %. Свойства полученных материалов: теплопроводность около 0,3 Вт/м.К и прочность не менее 15 МПа.

4. Модификация полученных материалов путем нанесения покрытия, содержащего тонкие фракции измельченной РШ, ЗРШ и ЖС, повысила их огнестойкость и снизило влагопоглощение.

Результаты исследований, описанных в этом разделе, опубликованы в следующих работах:

1. Аунг Хтут Тху., Перспективы использования отходов выращивания риса для получения композиционных материалов, Захаров А.И., ТОМСК (II), кон, № 2 , Серия 14, 2018, С. 434-435.
2. Аунг Хтут Тху., Исследование термической обработки и содержания кремнезема в рисовой шелухе различных регионах, Захаров А.И. // «Инновационные материалы и технологии-2020: Между-научно-техн конф. Молодых ученых» г. Минск, Беларусь, С 106 – 109.
3. Аунг Хтут Тху., Получение неорганической связки для холоднотвердеющих смесей, Захаров А. И. // Новые огнеупоры. 2018. № 6. С. 41-45.
4. Аунг Хтут Тху., Теплоизоляционный материал на силикатной связке, полученный на основе отходов переработки риса, Захаров А. И., Техника и технология силикатов, 2018, Т. 25, № 4. - С. 115-118.

3.5 Технико-экономические аспекты производства композиционных материалов на основе рисовой шелухи

Результатами проведенных исследований явилась разработка основ технологии комплексной переработки рисовой шелухи с производством продуктов, имеющих достаточную потребительскую стоимость: жидкого стекла и композиционных тепло-изоляционных и конструкционно-

теплоизоляционных материалов для строительства. Как показали исследования, на основе синтезированного ЖС можно получить формовочные смеси для литья металлов, обладающие повышенными техническими характеристиками.

Для получения кремнезема из РШ - сырья для производства ЖС и разработанных композиционных материалов, применяется термическая обработка РШ, при проведении которой возможно использование РШ в качестве топлива, частично компенсирующего потребление энергии. Известно, что зола, образующаяся в значительном количестве при сжигании РШ, является отходом производства электроэнергии на ТЭЦ [45, 46].

Предлагаемых в данной работе технология отходы ТЭЦ (ЗРШ) может быть использованы в качестве наполнителя для композиционных материалов, т. к. имеет сходные характеристики с ЗРШ, используемой в данной работе. Для синтеза жидкого стекла также могут быть использованы отходы при невысоком содержании примесей, или ЗРШ может быть произведена отдельно, термообработкой РШ с утилизацией образовавшейся теплоты.

Ниже приведены приблизительные расчеты, которые показывают экономическую рациональность применения разработанных технологий.

Для сравнения с промышленным производством в табл. 55 приведены текущие цены основных компонентов сырья, используемого для синтеза жидкого стекла по принятой в промышленности двухстадийной технологии (силикат-глыбы) и предлагаемой технологии (ЗРШ, едкого натра) с учетом рецептуры. Сравнение основано на подобии процессов варки компонентов в автоклаве. В таблице 55 учтены технологические потери компонентов при варке силикат-глыбы - 5 %, ЗРШ - 10 %.

Таблица 55 – Современных цен разных компонентов сырья для ЖС

Компонент	Стоимость тонны, \$	Расчета на 1 тонн ЖС		Источник
		Используемые компоненты, тонн	Стоимость, \$	
Силикат-глыба	220 – 260	1,05	200 – 252	[197]
NaOH	300 – 320	0,1 – 0,15	30 – 35	[198]
ЗРШ	50 – 52	0,2 – 0,3	10 – 15	[199]

Согласно приведенным ценам на сырье в расчете на производства 1 тонны жидкого стекла стоимость силикат-глыбы составляет приблизительно \$ 250, а стоимость сырья (ЗРШ+NaOH) для предлагаемого синтеза составляет до \$ 50. Таким образом затраты на сырье для предлагаемого способа производства в несколько раз ниже.

На рис. 62 показана схема материального баланса технологии переработки 1 т РШ в строительные плиты из композиционного материала и 300 л ЖС. В качестве альтернативы значительной части сырья и экономии энергии, затрачиваемой на обжиг РШ для производства кремнезема, возможно использовать золы ТЭЦ, работающих на РШ, которые существуют в Республике Мьянма. В этом случае в предлагаемой схеме 1 т РШ заменяется 0,25 т наполнителей, а в качестве сырья для получения ЖС и добавок используют 0,15 т золы ТЭЦ.

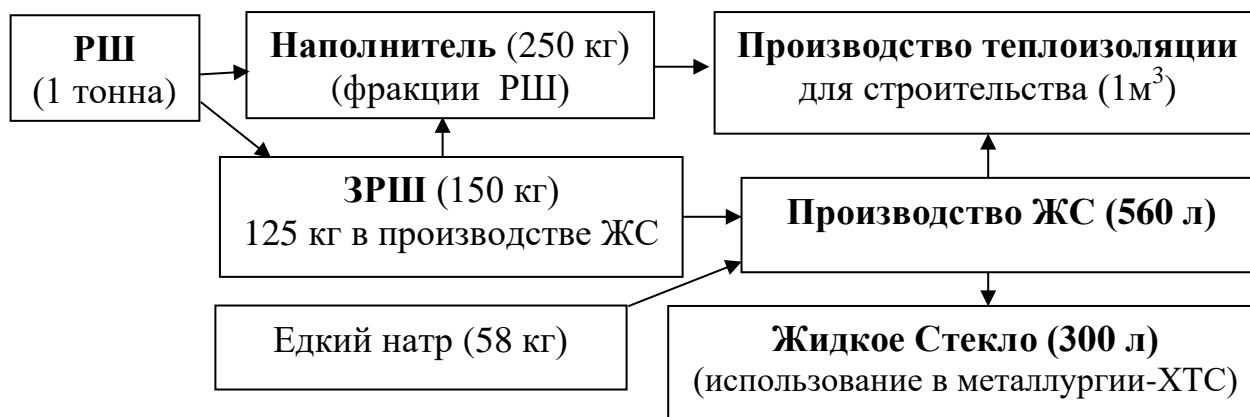


Рисунок 62 – Принципиальная схема материального баланса получения композиционных материалов строительного назначения из РШ

250 кг РШ частично измельчают и используют в качестве сырья для изготовления наполнителей, из 150 кг ЗРШ 125 кг используют для получения ЖС, 25 кг используют в качестве добавки в композит и его защитный слой.

По предлагаемой технологии из 1 т РШ можно получить 300 литров жидкого стекла и 1 м³ композиционных материалов для строительства - 56 теплоизоляционных плит размерами 1000 x 1000 x 17 мм (табл. 58).

Для сравнения примерного расчета экономичности производства предлагаемых композитов в таблицах 56 приведены современные цены на материалы-аналоги, стоимость сырья для их производства и средняя стоимость сырья для производства композитов из РШ. Доля сырья для производства арболита превышает остальные статьи расходов [200], для ДСП это также справедливо: доля сырья в себестоимости составляет около 30 %, а доля полимерного связующего еще выше [201]. Сравнение себестоимости продуктов по цене сырья вполне оправдано и в таблицах 57, 58 приведены приблизительные цены на сырье для производства используемых сейчас и разработанных композитов.

Таблица 56 – Современные цены сравненных материалов

Материал	Толщина, мм	Стоимость, \$/м ³	Источник
Арболит	ГОСТ 54854-2011	75 – 100	[202]
ДСП	15	300 – 450	[203]
МДФ	18	300 – 460	[204]

В таблице (57) показаны текущие мировые цены компонентов этих строительных материалов.

Таблица 57 – Современных цены сравненных стоимости сырья

Компонент сырья	Цена за 1000 кг, \$	1 м ³ ДСП/МДФ (650 – 800 кг/м ³)		Источник
		Используемые компоненты, кг	Стоимость, \$	
Стружка/щепа	70 – 90	260 – 320	20 – 25	[205, 206]
Опилки	100 – 150	195 – 240	28 – 35	[207, 208]
Смола /клей	850 – 1100	195 – 240	200 – 210	[209, 210]
Сумма			250 – 270	

Согласно этим ценам, средняя стоимость сырья для производства 1 м³ древесностружечных плит (ДСП и МДФ) составляет около \$ 250 (\$ 200 за связующее и \$ 50 за наполнитель).

В табл.58 указаны цены на сырье для производства 1 м³ композитов на основе РШ.

Таблица 58 – Приблизительный расчет стоимости сырья, расходуемого на производство теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных

ПЛИТ

Компонент сырья	Цена за 1000 кг, \$	На 1 м ³ теплоизоляционных плит		На 1 м ³ конструкционно-теплоизоляционных плит		Источник
		Используемые компоненты, кг	Стоимость, \$	Используемые компоненты, кг	Стоимость, \$	
РШ	50 – 60	240 – 260	13,75	250 – 260	14,1	[211]
Na ₂ SiF ₆	400-600	37,5 – 40,5	19,5	37,5 – 40,5	19,5	[212]
ЗРШ	50 – 52	12,5 – 13,5	0,6	12,5 – 13,5	0,6	[199]
ЖС	50	250 – 270	13	250 – 270	13	
Сумма			46,85		47,2	

Исходя из данных таблиц 57 и 58, цена на сырье для производства 1 м³ разработанных продуктов будет составлять около \$ 50, тогда как примерная стоимость сырья для производства 1 м³ ДСП/МДФ составляет около \$ 250. Таким образом по своей стоимости предлагаемые композиты имеют конкурентные преимущества перед используемыми сейчас.

Выводы

1. Проведено сравнение баланса материалов производства жидкого стекла. Согласно приведенным ценам, стоимость сырья, полученного из рисовой шелухи, используемого на производство 1 тонны жидкого стекла, составляет примерно 50 долларов, тогда как стоимость силикат-глыбы - 250 долларов. Таким образом, затраты на сырье для предлагаемого способа производства ЖС примерно на 80 % ниже затратам на сырье для двухстадийного промышленного способа.
2. Рассчитано, что из 1 тонны РШ по предлагаемой технологической схеме комплексной переработки возможно получить 300 л жидкого стекла и 56 теплоизоляционных плит размерами 1000 x 1000 x 17 мм.

Основные выводы исследования

1. Показано, что шелуха риса, выращенного в России, Вьетнаме и Мьянме, имеет схожие характеристики и химический состав. Установлены условия проведения термообработки рисовой шелухи для получения активного кремнезема (минимальная температура 600 °С), изучен фазовый (содержание кремнезема 90 – 93 %) и дисперсный (средний размер частиц 45 мкм) составы золы рисовой шелухи.
2. Из рисовой шелухи, полученного из нее кремнезема и раствора гидроксида натрия тремя различными способами (автоклавным, безавтоклавным, способом прямой варки) синтезированы натриевые жидкие стекла с характеристиками, соответствующими характеристикам стекол, используемым в промышленности (силикатный модуль 2,5, плотность 1,294 г/см³). Показано, что оптимальным способом синтеза натриевого жидкого стекла с использованием кремнезема РШ является автоклавный.
3. Определены степень полимеризации кремнийкислородных анионов (средневзвешанная степень полимеризации 60-62) и размеров частиц (средний размер анионных образований 6-11 нм,) в синтезированных стеклах. В отличие от промышленных жидких стекол, синтезированные стекла образуют более прочные полимеризованные пленки.
4. Установлена повышенная прочность формовочных холодно-твердеющих смесей с синтезированным жидким стеклом (до 1,9 МПа на сжатие, 0,45 МПа на растяжение), что позволило сократить количество вводимой связки до 3 % и количество вводимого отвердителя до 15 % от массы жидкого стекла. При этом время отверждения формы сократилось в 1,5 раза - до 25 минут. Полученные смеси обладали хорошей газопроницаемостью (155 ед.). Из формовочной смеси оптимального

состава изготовлена форма и проведена отливка чугунной детали мотоцикла, которая характеризовалась хорошим качеством поверхности (низкой шероховатостью). Натурное испытание изготовленной формы показало отсутствие дефектов, зависящих от формы.

5. На основе продуктов отходов выращивания риса (рисовой шелухи, золы РШ) и, синтезированного с использованием золы, жидкого стекла изготовлены композиционные материалы теплоизоляционного (теплопроводность 0,20 – 0,35 Вт/мК, прочность при изгибе 0,95 – 3,7 МПа, плотность 600–1030 кг/м³) и теплоизоляционно-конструкционного (теплопроводность 0,30 – 0,34 Вт/мК, прочность при изгибе 14 – 23 МПа, плотность 1020 – 1190 кг/м³) назначения, которые по комплексу свойств не уступают подобным материалам на полимерной и цементной связках. Определены рецептура материалов, параметры их производства и исследованы свойства. Модификация разработанных композиционных материалов путем нанесения покрытия, содержащего 20 % золы РШ и 80 % жидкого стекла, способствовала повышению огнестойкости и уменьшению влагопоглощения.
6. Разработана технологическая схема комплексной переработки РШ с получением композиционных материалов строительного назначения. Из 1 тонны РШ по предлагаемой схеме возможно получить 300 л жидкого стекла и 1 м³ композиционных материалов для строительства (56 теплоизоляционных плит размерами 1000 x 1000 x 17 мм). Проведенные расчеты показывают значительное снижение себестоимости продуктов по сравнению с используемыми аналогами, за счет низкой стоимости сырья.

Список литературы

1. Голубева Л. П., Проблемы управления и информатики в области использования вторичных материальных ресурсов. Использование отходов, попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий / М.: ВНИИЭСМ, Москва - 1990. С. 2-14.
2. Рисовая шелуха. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ngpedia.ru/id602117p3.html> (дата обращения: 11.10.2019).
3. Шелуха рисовая. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://chem21.info/info/132471/> (дата обращения: 22.04.2019).
4. Порошок из шелухи риса. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.vitameni.by/sheluharisa.htm> (дата обращения: 13.02.2019).
5. Разработана новая технология утилизации отходов рисового производства. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://sibac.info/12770> (дата обращения: 12.2.2020).
6. Липин Андрей, Эмпирический анализ несовершенной конкуренции на рынке риса в Азиатско-Тихоокеанском регионе / Квантиль -2013, №11, С- 41-59.
7. Daniel Workman., Rice Exports by Country / Jan,2,2019, <http://www.worldstopexports.com/rice-exports-country/> (дата обращения 4.2.2019)
8. FAO, Rice Market Monitor / 2018, Round up, Vol.(XXI), Issue.(1) <http://www.fao.org/3/I9243EN/i9243en.pdf> (дата обращения 4.2.2019)
9. Лысенко Ю.А., Проблемы и перспективы рисоводства на примере краснодарского края и республики адыгея / Чуев И.Н., Хрисониди В.А. // Economic Sciences, Fundamental Research, № 4, 2019.
10. Сергиенко В.И., Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи / Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, 2004, том XLVIII, № 3, с. 116-124.

11. Rachel Nelson, Burma - Union of Grain and Feed Annual 2018, Global Agricultural Information Network, 2018, Pg.1- 12.
12. Rachel Nelson, Burma - Union of Grain and Feed Annual 2019, USDA Foreign Agricultural Service / Global Agricultural Information Network, 2019.
13. Yu Yu Tun, An Analysis on the Factors Affecting Rice Production Efficiency in Myanmar/ Journal of East Asian Economic Integration-2015, Vol. 19, No. 2, 167-188.
14. Воронков М.Г., Кремний и жизнь. Биохимия, фармакология и токсикология соединений кремния / Зельчан Г.И., Лукевиц Э.Я. // Рига: Зинатне, 1978. – 558 с.
15. Холомейдик А. Н., Получение, состав и свойства кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса, дисс, к.х.н: 02.00.01, Владивосток, 2016.
16. Пат. РФ2161124С1, Способ подготовки рисовой шелухи для получения высокочистого диоксида кремния / Виноградов В.В., Былков А.А. (С01В 33/12), Опубликовано: 2000.12.27.
17. Пат. SU 1696386А1, Способ получения нитрида кремния / Саркисян О. А., Прилуцкий Э. В., Захаров, А. И., Власов. А. С. // С01 В 21/068, Опубликовано: 1991.12.07
18. Пат. SU 1699917 А1, Способ получения карбида кремния / О.А. Саркисян, Э.В. Прилуцкий, А.И. Захаров, А.С. Власов // С 01 В 31/36., Опубликовано: 1991.12.23.
19. Захаров А. И., Перспективы использования биогенного сырья для производства керамики / Беляков А.В., // Стекло и керамика. 1995. № 10. С. 19 – 22.
20. Зеленков В. Н., Свойство кремнефильности растений участка "Активная" дачных гидротермальных источников Мановского вулкана // Кварц. Кремнезём: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт. 2004. С. 284 – 285.

21. Цой Е.А., Кремнийсодержащие соединения из соломы риса: состав строение, свойства / Автореф. дис. к.х.н: 03.02.08-экология(химия)(хими.наук) / Владивосток- 2015.
22. Ma J.F., Soil, fertilizer and plant silicon research in Japan / Takahashi E., // Elsevier Science B. V. 2002. – 280 p.
23. Ma, J.F., Silicon Uptake and Accumulation in Higher Plants // Yamaji, N, Trends in Plant Science, 2006, 11(8), Pg. 392-397.
24. Mahbod Sahebi. Importance of Silicon and Mechanisms of Biosilica Formation in Plants // BioMed Research International, Vol-2015, Pg.16.
25. Flavia B., Agostinho., Effect of Different Silicon Sources on Yield and Silicon Uptake of Rice Grown under Varying Phosphorus Rates / Brenda S. Tubana., Murilo S. Martins., Lawrence E. Datnoff., // Plants (Basel). 2017 Sep; 6(3): 35.
26. Kaerlek W. J., Effect of silicon on plant growth and drought stress tolerance, M.Sc. Dissertation, 2012, Utah State University, Logan, p. 87.
27. Ma J.F., A rice mutant defective in active Si uptake / Tamai K, Ichii M, Wu K, // American Society of Plant Biologists (ASPB), Plant Physiology, 2002,130 (4), Pg.2111-2117.
28. Lim, JS., A review on utilization of biomass from rice industry as a source of renewable energy / Mana, ZA, Alwi, SRW & Hashim, H, // Renewable and Sustainable Energy Reviews - 2012, vol. 16, p. 3084-3094.
29. Kirana Soerono. How does rice get to your plate? // Economy / Asia Wide, kontinentalist - May 1, 2018.
30. Fernandes I. J., Review of the rice production cycle: By-products and the main applications focusing on rice husk combustion and ash recycling / Waste Management & Research - 2014, 32(11), Pg.1034-1048.
31. S. Chandrasekhar. Review Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview / K. G. Satyanarayana, P. N. Pramada, P. Raghavan, T. N. Gupta // Journal of Materials Science - 2003, Volume 38, Issue 15, pp 3159–3168.

32. Sun, L. Y., Silicon-based materials from rice husks and their applications / Gong, K. C. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*-2001, 40 (25), 5861-5877.
33. Каравай Л.В., Гидролизованная Рисовая Шелуха для Производства Мучных Изделий / Левочкина Л.В. // *Пищевая Промышленность*, 11/2008, 53 с.
34. Wei Zichao. Comprehensive Applications of Rice Husk Biomass / Master's Theses – 1033, University of Connecticut, 2016. https://opencommons.uconn.edu/gs_theses/1033 (дата обращения 4.2.2019)
35. Rama Rao G.A., Nature and reactivity of silica available in rice husk and its ashes / Sastry R.K and Rohatgi Bull P.K., // *Mater. Sci* - 1989, vol.12(5), p. 469-479.
36. Земнухова Л.А., Исследование условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса / Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. // *Журнал прикладной химии*-2005. Т. 78- 2, С. 324—328.
37. Земнухова Л.А., Использование рисовой шелухи для производства высокочистого аморфного диоксида кремния / Сергиенко В.А. // Источник: https://www.saveplanet.su/tehno_377.html ©SavePlanet.su Сохраним Планету (дата обращения: 11.07.2019)
38. Geetha D., Preparation and Characterization of Silica Material from Rice Husk Ash - An Economically Viable Method / Ananthiand A, Ramesh PS. // *Research & Reviews:Journal of Pure and Applied Physics, RRJPAP* - 2016, Volume 4, Issue 3, 20–26 p.
39. Banerjee, H. D., Investigation on the production of silicon from rice husks by the magnesium method / Sen S., Acharya H. N. // *Mater. Sci. Eng.* 1982, 52, Pg.170 - 173.
40. Rohani A. B., Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk / RosiyahYahya, Seng NeonGan, // *Procedia Chemistry*, Vol-19 (2016), Pg. 189 – 195.

41. Korotkova T. G., Physical Properties and Chemical Composition of the Rice Husk and Dust / Ksandopulo S. J., Donenko A. P., Bushumov S. A., Danilchenko A. S. // Orient J Chem - 2016, 32(6), 3213-3219 p.
42. Пат. 2473244 РФ, МПК⁵¹ C05D 9/02, ДОБАВКА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ // опубл: 2013.01.27.
43. Перспективные методы переработки рисовой лузги. [Электронный ресурс]. URL: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=6216 (дата обращения: 21.12.2019)
44. Mohammed Bakari. I. Y., Characterization of rice husks as a biofuel feedstock towards sustainable rural rice processing in Sub-Saharan Africa / Diss. Ph.D, McGill University - 2016, Montreal, Canada.
45. T. Kapur. Electricity generation from rice husk in Indian rice mills: Potential and financial viability / T. C. Kandpal., H. P. Garg.T. // Biomass and Bioenergy, Volume 10, Issues 5–6, 1996, Pages 393-403.
46. Электричество из рисовой шелухи, [Электронный ресурс]. URL: <https://4science.ru/successStories/Risovaya-sheluha> (дата обращения: 21.12.2019)
47. J. Sutasa. Effect of Rice Husk and Rice Husk Ash to Properties of Bricks / Procedia Engineering - 2012, 32, 1061 –1067.
48. Tillman D.A., Biomass co-firing: the technology, the experience, the combustion consequences / Biomass Bioenergy – 2000, 19, 365-384 p.
49. Sun L. Y., Extraction of Lignocellulose and Synthesis of Porous Silica Nanoparticles from Rice Husks: A Comprehensive Utilization of Rice Husk Biomass / American Chemical Society (ACS) Sustainable Chem & Eng - 2013, 1(2), 254-259 p.
50. Kapur, P. C., Production of reactive bio-silica from the combustion of rice husk in a tube-in-basket (TiB) burner / Powder Technol - 1985, 44, 61–63 p.
51. Thipwimon Chungsangunsit. Emission Assessment of Husk Combustion for Power Production / World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Energy and Environmental Engineering - 2009, Vol.3, No.5, 625 – 630 p.

52. N. Soltani. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials / A.Bahrami., M.I.Pech-CanulL., A.González. // Chemical Engineering Journal -2015, Vol. 264, Pg. 899-935.
53. Liangming Xiong., Burning Temperature Dependence of Rice Husk Ashes in Structure and Property / Edson H. S., Pornapa Sujaridworkun, Shigetaka WADA and Kazuya SAITO // Journal of Metals, Materials and Minerals - 2009, Vol.19 No.2 p.95-99.
54. Kumar S., Utilization of Rice Husk and Their Ash: A Review / Sangwan P, Dhankhar R. Mor V, Bidra S, // Res. J. Chem. Env. Sci. 2013, Volume 1, Issue 5, 126-129 p.
55. Применение возобновляемых источников энергии в ресурсосбережении российской энергетики. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-vozobnovlyaemyh-istochnikov-energii-v-resursosberezhении-rossiyskoy-energetiki> (дата обращения: 19.12.2019).
56. Kathy Lu. Materials in Energy Conversion, Harvesting, and Storage / 2014, ISBN-13: 978-1118889107, Pg. 158 - 167.
57. R. A. Ebaid., Utilization of rice husk as an organic fertilizer to improve productivity and water use efficiency in rice fields / I. S. El-Refae // African Crop Science Conference Proceeding -2007, vol. 8, p.1923–1928.
58. D. Buchan et al., Soil microbial communities and activities under intensive organic and conventional vegetable farming in West Java, Indonesia / B. Moeskops, S. Sukristiyonubowo // Applied Soil Ecology - 2010, vol. 45(2), pp. 112–120.
59. S. Savci., An agricultural pollutant: chemical fertilizer / International Journal of Environmental Science and Development-2012, vol. 3, no. 1, pp. 77–80.
60. Ta YeongWu. Biotransformation of rice husk into organic fertilizer through vermicomposting / Ecological Engineering – 2012, Vol-41, Pp.60-64.
61. Пат. РФ 2438344 С₁, Кормовая мука из рисовой лузги и зеленого чая для сельскохозяйственных и непродуктивных животных и способ ее

- получения / Шаполова Елена Геннадиевна // ИХТТМ СО РАН, заявл. 13.09. 2010; опубл.10.01.2012.
62. T. H. Aliyu. Assessment of the effect of rate and time of application of rice-husk powder as an organic amendment on cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) inoculated with cowpea mottle virus / O. S. Balogun., O. O. Alade // *Agriculture and Biology Journal of North America* - 2011, vol. 2(1), pp. 74–79.
 63. Ramy Salemdeeb. Environmental and health impacts of using food waste as animal feed: a comparative analysis of food waste management options / *Journal of Cleaner Production* - 2017, Vol (140) 2, Pg- 871-880.
 64. Atsushi Naito. Low-cost technology for controlling soybean insect pests in Indonesia, *Food & Fertilizer Technology Center*–1999, p. 14. <https://trove.nla.gov.au/version/42176235> (дата обращения: 18.6.2019).
 65. Orthoefer, F. T., (2005). "Chapter 10: Rice Bran Oil". In Shahidi, F. Bailey's *Industrial Oil and Fat Products*. 2 (6 ed.), ISBN 978-0-471-38552-3, John Wiley & Sons, Inc.2012, p. 465.
 66. Pradosh Prasad Chakrabarti., Chapter 3 - Processing Technology of Rice Bran Oil // *Rice Bran and Rice Bran Oil, Chemistry, Processing and Utilization*, 2019, Pg. 55-95.
 67. L. Luduena. Nanocellulose from rice husk following alkaline treatment to remove silica / D. Fasce, V.A. Alvarez, P.M. Stefani // *Peer-reviewed article Bioresources* - 2011, 6(2), pg.1440 - 1453.
 68. Mehdi Jonoobi. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review // *Cellulose* - April 2015, Vol 22(2), Pg. 935–969.
 69. Suzana Malia. Nanocellulose Produced from Rice Hulls and its Effect on the Properties of Biodegradable Starch Films, *Materials Research, São Carlos*, 2016, Vol.19(1), pg. 167- 174.
 70. Anwar Maruf. Lignin Isolation Process from Rice Husk by Alkaline Hydrogen Peroxide: Lignin and Silica Extracted. / Bambang Pramudono., Nita

- Aryanti. // International Conference on Chemistry, Chemical Process and Engineering [ICCPE -2017], AIP conf. Proc. 1823, (1): 020013, pp.1-5.
71. Nayak J.P., Effect of sintering temperature on mechanical behaviour and bioactivity of sol–gel synthesized bioglass-ceramics using rice husk ash as a silica source / Bera J // Applied Surface Science - 2010, Volume 257 (2), Pg. 458-462.
 72. P.C. Kapur. Thermal insulations from rice husk ash, an agricultural waste / Ceramurgia International - 1980, Vol. 6, Issue 2, Pages 75-78.
 73. Ramadhansyah Putra Jaya. Properties of Mortar Containing Rice Husk Ash at Different Temperature and Exposed to Aggressive Environment / Advanced Materials Research - 2013, Vol. 620, Pg. 87-93.
 74. Halimatun Hamdan. ²⁹Si MAS NMR, XRD and FESEM studies of rice husk silica for the synthesis of zeolites / J. of Non-Crystalline Solids - 1997, 211(1-2), Pg.126-131.
 75. Sarangi M.S., Effect of temperature on morphology and phase transformations of nanocrystalline silica obtained from rice husk / A Multinational Journal - 2009, 82(5), 377 — 386 p.
 76. Chie, Y. L., A review on the synthesis of SiC from plant-based biomasses / Cheong, K. Y. // Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials - 2011, 176 (13), 951-964 p.
 77. Potturu V. Kumar. Study of formation of silicon carbide in the Acheson process / Dr. Govind S. Gupta. // Process metallurgy, steel research 73 (2002) NO.2, 31- 38 p.
 78. Okutani, T., Preparation of SiCl₄ from rice hull ashes (part 2). Effect of alkaline and alkaline earth metal salt additives on chlorination of rice hull ashes / Nakata, Y., Ishikawa, K., Takeda, K., // J. Ceram. Soc. Jpn. (Int. Ed.). 1991, Vol. 99, 305 p.
 79. Chen, J.M., The chlorination kinetics of rice husk / Chang, F. W., // Ind. Eng. Chem. Res. 1991, Vol 30, 2241 p.

80. Fernandes, I., Characterisation of Rice Husk Ash produced using different biomass combustion techniques for energy / Calheiro, D, Kieling, A, Moraes, C, Roch, T, Brehm, F, Modolo, F // Fuel - 2016, vol. 165, pp. 351-359.
81. K. K. Larbi., Synthesis of high purity silicon from rice husk / MSc Thesis, 2010, University of Toronto, Canada.
82. R. M. Mohamed. Electrical and thermal properties of c-irradiated nitrile rubber/rice husk ash composites / R. M. Radwan, M. M. Abdel-Aziz and M. M. Khattab. // J. Appl. Polym. Sci., 2010, 115, 1495-1502.
83. Bajpai, P. K., Synthesis of mordenite type zeolite / Rao, M. S., Gokhale, K. V // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1978, 17, 223 p.
84. Dalai, A. K., Synthesis of NaX Zeolite using silica from rice husk ash. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1985, 24(3), 465-468 p.
85. Процесс отливки стали на Оскольском электрометаллургическом комбинате ОЭМК. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://works.doklad.ru/view/pqhjgF5E9fY.html> (дата обращения: 16.07.2019).
86. Рисовая шелуха для замедления остывания металла. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://kyzyl.metaltorg.ru/prodazha/risovaya-sheluka-dlya-zamedleniya-ostyvaniya-metalla_prodam_list_2 (дата обращения: 11.11.2017).
87. Tae Sung Kim. Effect of Rice Husk Ash Insulation Powder on the Reoxidation Behavior of Molten Steel in Continuous Casting Tundish / Yongsug Chung., Lauri Holappa., Joo Hyun Park. // Metallurgical and Materials Transactions B - 2017, Vol.48 B, 1736 – 1747.
88. Patent. KZ 26869., Способ получения микро-мезопористого углеродного адсорбента, Опубликовано: 15.05.2013.
89. Жолбаева Г.А., Разработка технологии использования рисовой шелухи в качестве нефтесорбента, Казахстан. (дата обращения: 16.05.2019). http://www.rusnauka.com/SND/Ecologia/1_+zholbaeva.rtf.htm

90. Guo, Y., Performance of electrical double layer capacitors with porous carbons derived from rice husk / J. Qi, Y. Jiang, S. Yang, Z. Wang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – V. 80(3), p. 704 – 709.
91. C.Y Lu., Catalytic treating of gas pollutants over cobalt catalyst supported on porous carbons derived from rice husk and carbon nanotube / M. Y. Wen., K. H. Chuang. // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, V. 90, Is. 3–4. – P. 652 – 661.
92. Нгуен Мань Хиеу. Процессы Термической Переработки Рисовой Шелухи При Получении Активированного Углеродного Материала и Их Аппаратурное Обеспечение, дисс. к.т.н. томск – 2018, 190 с.
93. Yeletsy P.M. Synthesis and study of carbon-silica nanocomposites, meso- and microporous carbon materials from high-ash biomass / Diss. Ph.D. Novosibirsk, 2009, 115 p.
94. Нгуен Мань Хиеу. Получение активированного угля пиролизом рисовой шелухи Вьетнама / Коробочкин В. В. // *Инжиниринг георесурсов*, 2017, Т.328. № 5. С.6-15.
95. C. Real., Preparation of silica from rice husks / M. D. Alcala and J. M. Criado. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79, 2012-2016.
96. S. Chandrasekhar., Effect of organic acid treatment on the properties of rice husk silica / P. N. Pramada and L. Praveen. // *J. Mater. Sci.* 2005, 40, 6535-6544.
97. R. Conradt., Nano-structured silica from rice husk / P. Pimkhaokham and U. Leela-Adisorn. // *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, 145, 75-79.
98. Hallah Ahmad Alyosef. Characterization of Biogenic Silica Generated by Thermo Chemical Treatment of Rice Husk / *Particulate Science And Technology*, July 2013, Vol-31(Issue 5), Pg.524-532.
99. D. S. Subbukrishna., Precipitated silica from rice husk ash by IPSIT process / K. C. Suresh, P. J. Paul, S. Dasappa and N. K. S. Rajan. // *Proceedings of 15th European Biomass and Exhibition*, 2007, Berlin, Germany, pp. 2091-2093.

100. Garry L. Rempe., Application of rice husk ash as fillers in the natural rubber industry, Nuchanat Na-Ranong, Journal of Applied Polymer Science -2005, 98(1), 34 – 41.
101. Нгуен Тиен Хоа. Высококачественный бетон с использованием золы рисовой шелухи в условиях жаркого влажного климата Вьетнама: дисс.... к. т. н., 05.23.05, Москва, 2005, 172 с.
102. Корнеев В.И., Растворимое и жидкое стекло / В.И. Корнеев, В.В. Данилов. – СПб: Стройиздат, 1996. – 216 с.
103. Корнеев В.И., Производство и применение растворимого стекла. Жидкое стекло. Л.: Стройиздат. – 1991. – 176 с.
104. Михайленко Н.Ю., Строительные материалы на жидкостекольном связующем. Часть 1. Жидкое стекло как связующее в производстве строительных материалов / Н.Ю. Михаличенко, Н.Н. Клименко, П.Д. Саркисов // Техника и технология силикатов. – 2012. – № 4. – С. 25–28.
105. Лотов, В.А., Использование водных растворов жидкого стекла при тушении пожаров // Стекло и керамика. – 2011. – № 7. – С. 32-34.
106. Inoue S., Preparation and properties of elastic polyimide-silica composites using silanol sol from water glass / S. Inoue¹, K. Morita, K. Asai, H. Okamoto // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – Vol. 92. – Iss.4. – P. 2211–2219.
107. P K Kamani., Water-borne non-toxic high-performance inorganic silicate coatings / M Vajpayee and G Parashar // Surface Coating International Part B: Coating Transactions, 2003, Vol.86, B3, 169 -246.
108. Айлер, Р., Химия кремнезёма. Часть 1. Пер. с англ. / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. – 416 с.
109. Айлер, Р., Химия кремнезёма. Часть 2. Пер. с англ. / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. – 416 с.
110. Иванов, М.Ю., Особенности формирования структуры и свойств модифицированной жидкостекольной композиции / М.Ю. Иванов // Системы. Методы. Технологии. – 2013. – № 3 (19). – С. 156-163.

111. Гончикова, Е.В., Натрийсиликатные вяжущие и материалы на их основе / Е.В. Гончикова, Н.В. Архинчеева, Е.В. Доржиева, А.В. Цыремпилова // Строительные материалы. – 2010. – № 11. – С. 42-43.
112. Тихомирова И.Н., Модифицирование кварцево-жидкостекольных композиций органическими смолами / Т.В. Скорина // Стекло и керамика. – 2008. – № 10. – С. 50-52.
113. Гришина, А.Н., Прочность жидкостекольных композитов, отвержденных ферроборовым шлаком / А.Н. Гришина, Е.В. Королев // Строительные материалы. – 2012. – № 6. – С. 66-68.
114. Кудяков, А.И., Зернистые теплоизоляционные материалы на основе силикатнатриевых композиций с добавками продуктов сульфатно-целлюлозной переработки древесины / А.И. Кудяков, М.Ю. Иванов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2009. – № 4. – С. 78-88.
115. Wang J., An improved sodium silicate binder modified by ultra-fine powder materials / J. Wang, Z. Fan, H. Wang, X. Dong, N. Huang // China foundry. – 2007. – Vol. 4. – No.1. – P. 26–30.
116. Леушин, И.О., Теоретические аспекты некоторых методов повышения технологичности жидкостекольных стержневых смесей, отверждаемых по CO₂- процессу / И.О. Леушин, К.А. Маслов, А.Ю. Субботин // Литейщик России. – 2010. – № 6. – С. 36-38.
117. US Pat. 3984526 Method of Manufacturing Aqueous Solutions of Alkali Polysilicates / Haase, R., Hunger, V., Lenz, A. // 1976.
118. Пат. РФ 2132817., Способ получения жидкого стекла гидротермальным методом / Ю. В. Пасечников, В. А. Лотов, В. И. Верецагин. --- № 98104515/25, опубл.10.07.99.
119. Фишман И. Р., Современные способы производства жидкого стекла // Технология, экономика, организация производства и управления. Сер. 8. Вып. 37. М.: 1989, с. 40.
120. Тарасова Ирина Даниловна. Низкотемпературный синтез жидкого стекла и получение теплоизоляционных материалов на его основе / Автореф.

- дисс. к.т.н. 05.17.11.технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, Белгород - 2005 г.
121. Пат. РФ 2106304. Способ получения водорастворимых силикатов из золы рисовой шелухи / Земнухова Л. А., Добржанский В. Г., Сергиенко В. И. // опубл. Март 10, 1998.
122. E. Kamseu., Substitution of sodium silicate with rice husk ash-NaOH solution in metakaolin based geopolymer cement concerning reduction in global warming / L. M. Beleuk à Moungamb., M. Cannio., Ndigui Billong., Duangrudee Chaysuwan., U. ChinjeMelo., C. Leonelli. // Journal of Cleaner Production-2017, Vol.142, Part 4, Pg.3050-3060.
123. Edson, L. F., Conversion of rice hull ash into soluble sodium silicate / E. Gratieri, L. H de Oliveira, S. L. Jahn // Materials Research, 2006, Vol. 9, № 3: P. 335- 338.
124. M. Sjahrul., Use of Sodium Silicate from Rice Husk Ash Basic Materials for Coating Electrolytes in the Synthesis of Magnetite Nanoparticles / Hasmiah, Muhammad Zakir, Maming // international journal's RJSITM - 2013, Vol.03, (02), 46 -56 pg.
125. Fernanda Andreola. The Environmental Friendly Route to Obtain Sodium Silicate Solution from Rice Husk Ash: A Comparative Study with Commercial Silicates Deflocculating Agents / Luisa Barbieri., Isabella Lancellotti // Waste and Biomass Valorization - 2019, <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00849-w>
126. S. R. Kamath., Silica gel from rice hull ash: preparation and characterization / A. Proctor // Cereal Chemistry 75 (1998) 484-487.
127. И. Н. Тихомирова. Степень полимеризации кремниевой кислоты в растворах силикатов щелочных металлов / А. В. Беляков, А. И. Захаров, А. В. Макаров // Стекло и керамика. — 2017. — № 6. — С. 33–36.
128. Голофаев А. Н., Технология литейной формы. Лагута В. И., Хинчаков Г. В.– Луганск: Изд-во ВНУ, 2001. – 264 с.

129. О. И. Пономаренко., Опыт изготовления отливок на основе жидкого стекла с использованием АЦЭГ*/ А. М. Каратеев, Н. С. Евтушенко, Т. В. Берлизова // МЕТАЛЛ И ЛИТЬЕ УКРАИНЫ - 2010, № 11, 20-23 с.
130. Солохненко В.В., Разработка технологии литья по выплавляемым моделям в формы из жидкостекольной холоднотвердеющей смеси с жидким сложноэфирным отвердителем / дисс к.т.н, 05.16.04 - Литейное производство, Москва, 2017.
131. В. А. Лотов., Применение модифицированного жидкостекольного вяжущего в производстве строительных материалов / Ш. А. Хабибулин. // Строительные Материалы, научно-технический и производственный журнал -2015, 72- 75 с.
132. Вьюнков С. Н., Технология древесных плит с использованием связующего на основе жидкого стекла, дисс. к.т.н по ВАК РФ 05.21.03- Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины, Санкт-Петербург, 1999.
133. Теплоизоляционные композиты на основе рисовой шелухи. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://ztbo.ru/o-tbo/lit/problemi-recultivacii-otho-dov/teploizolyacionnie-kompoziti-1> (дата обращения: 17.01.2015)
134. Ayrilmis N., Effect of resin type and content on properties of composite particleboard made of a mixture of wood and rice husk / Kwon, J. H.; Han, T. H. // International Journal of Adhesion and Adhesives - 2012, (38), 79-83.
135. Kim, H. S., Thermo-gravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites / Yang, H.-S.; Kim, H.-J.; Park, H.-J. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry - 2004, 76 (2), 395-404 p.
136. K. Majeed., Influence of maleic anhydride-grafted polyethylene compatibiliser on the tensile, oxygen barrier and thermal properties of rice husk and nanoclay-filled low-density polyethylene composite films / A.Hassan, and A.A.Bakar // Journal of Plastic Film and Sheeting – 2014, 30(2), pg.120-140.

137. Kaci M., Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites / Djidjelli H, Boukerrou A, Zaidi L // *Exp Polym Lett* - 2007, Vol. 1, 467–473 p.
138. Dr.Anbu Clemensis Johnson. Particleboards from Rice Husk: a brief introduction to Renewable materials of Construction / Dr. Nordin bin Yunus // Y. Bhg. Dato, Engr. FIEM, P. Eng.Jurutera June 2009.
139. V. Ramasamy, Compressive Strength and Durability Properties of Rice Husk Ash Concrete / *KSCE Journal of Civil Engineering* -2012, 16 (1), pp. 93-102.
140. A. M. Fadzil., Engineering Properties of Ternary Blended Cement Containing Rice Husk Ash and Fly Ash as Partial Cement Replacement Materials / M. J. M. Azmi, A. B. B. Hisyam, and M. A. K. Azizi // *ICCBT* -2008, A (10), pp. 125-134.
141. Zhihai He., Compressive strengths of concrete containing, rice husk ash without processing / *Revista Română de Materiale* // *Romanian Journal of Materials* -2018, 48 (4), 499 – 506.
142. M. Nehdi., Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete”, J. Duquette, A. El Damatty, *Cement and Concrete Research*, (2003), 1203–1210.
143. Kalyan Kumar Moulick. Prospective Use of Rice Husk Ash to Produce Concrete in India // *International Scholarly and Scientific Research & Innovation* - 2015, vol. 9 (3), p 324-329.
144. Meryman, H., The Emergence of Rice Husk Ash – A Complimentary Cementing Material with Untapped Global Potential // *Structures Congress* 2009, pp. 1-10.
145. Данг Ши Лан. Высокоэффективный пенобетон с применением золы рисовой шелухи / дис.. канд. техн. наук : 05.23.05 Москва, 2006, 168 с.
146. K. Kartini., The Absorption characteristics of rice husk ash concrete / H. B. Mahmud, M. S. Hamidah, B. Nor Azmi. // *Proceeding of the Brunei International Conference on Engineering and Technology (BICET 2005)*

- Building a knowledge Based Society with Engineering and Technology, vol. 2, 491-499 p.
147. K. Kartini., Sorptivity and surface absorption of rice husk ash (RHA) concrete / H. B. Mahmud, and M. S. Hamidah, M. S. // Proceeding of the 9th International Conference on Concrete Engineering and Technology (CONCET 2006) Structural Concrete for the Millennium, Kuala Lumpur, pp. 209-219.
 148. M. H. Zhang., Rice husk ash paste and concrete: some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste / R. Lastra, V. M. and Malhotra // Cement and Concrete Research - 1996, 26 (6), pp. 963- 977.
 149. Sisman, C., Effects of organic waste (rice husk) on the concrete properties for farm buildings / Gezer, E.; Kocaman, I. // Bulgarian Journal of Agricultural Science - 2011, 17 (1), 40-48 p.
 150. V. Saraswathy., Corrosion Performance of Rice Husk Ash Blended Concrete / S. Ha-Won // Construction and Building Materials – 2007, 21(8), pp. 1779-1784.
 151. H.S. Kim., The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites / B.-H. Lee, S.-W. Choi, S. Kim, and H.-J. Kim // Applied Science and Manufacturing - 2007, Vol. 38(6), Pg.1473-1482.
 152. Tomoshige. Synthesis of ceramic compounds utilizing woody waste materials and rice husk / Faiziev S., // Construction and Building Materials Science Forum -2003, Vols. 437-438, Pg. 411-414.
 153. Туренко Лилия Федоровна. Создание строительных теплоизоляционных материалов на основе органических волокнистых отходов / дисс.. канд тех наук 05.23.08, Омск, 1999, 167 с.
 154. Francesco Asdrubalia. A review of unconventional sustainable building insulation materials // Sustainable Materials and Technologies - 2015, Volume 4, Pages 1-17.

155. Ramezaniyanpour G. Bina., The role of rice husk ash in production of lightweight structural panels / H. Rahimi // Proceedings 3rd International Conference on Concrete, May 2000, Tehran, Iran.
156. Temitope A. K., Recycling of Rice Husk into a Locally-Made Water-Resistant Particle Board//Onaopemipo AT, Olawale AA, Abayomi OO, Ind Eng Manage, 2015 Vol (4) 3, 164 p.
157. P. M. Stefani., Particleboard Based on Rice Husk: Effect of Binder Content and Processing Conditions / D. C. Marin, R. A. Ruseckaite and E. M. Ciannamea // J. Renew. Mater., Scrivener Publishing LLC, Feb.13.2017.
158. Reza Arjmandi. Rice Husk Filled Polymer Composites / Azman Hassan, Khaliq Majeed, and Zainoha Zakaria // International Journal of Polymer Science (Hindawi) - 2015, ID: 501471, Malaysia.
159. ГОСТ 3118-77., Реактивы. Кислота соляная. Технические условия (с Изменением N1), ОКП 26 1234, 0010 07, 1/1/1979.
160. ГОСТ 2184-77., Кислота серная техническая, МКС 71.060.30, ОКП 21 2110, 21 2120, 01/07/78.
161. ГОСТ 4328-77. Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия (с Изменениями N 1, 2), ОКП 26 1142, 0080 04, 1978/07/01.
162. ГОСТ 4919.1-77: Реактивы и Методы приготовления растворов индикаторов, ОКП 26 3831, СТ СЭВ 809-77, 19/07/2010.
163. ГОСТ 4463-76 Реактивы. Натрий фтористый. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3, с Поправкой), ОКП 26 2112, 1190 05, 1977/07/01.
164. ГОСТ 2138-91. Пески формовочные. Общие технические условия., МКС 25.120.30, ОКП 41 9110, 1993-01-01.
165. ГОСТ 19433-88. Грузы опасные. Классификация и маркировка (с Изменением N 1), МКС 01.040.13, ОКСТУ 0079, 1990-01-01.
166. ГОСТ 13078-81., Стекло натриево жидкое. Технические условия (С Изменениями N 1, 2), ОКП 21 4511/ 1.01.92.
167. ГОСТ 1412-85. Чугун с пластинчатым графитом для отливок. Марки, МКС 77.080.10, ОКП 41 1120, 1987/01/01.
168. ГОСТ 13586.5-2015, Зерно. Метод определения влажности.

169. Центр коллективного пользования им. Д.И. Менделеева, ЦКП; 2008.
Сайт ЦКП: <https://muctr.ru/staff/admin-dep/ckp/info/>
170. Лемешев Д.О., Методы исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Макаров Н.А. // учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 120 с.
171. Матюхина О. Н., Методы рентгенофазового анализа: текст лекций / О.Н. Матюхина, Е.А. Косинов // - М.:РХТУ им Д. И. Менделеева, 2010, С.52.
172. Практикум по технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. Пособие / Л. И. Сычева., Е.Н. Потапова., Д.О. Лемешев., Н. Ю. Михайленко., А. И. Захаров., И. Н. Тихомирова., А. В. Беляков., Е. Е. Строганова., Под ред. Н. А. Макарова, - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, 2019. – 270 с.
173. Практикум по технологии керамики / Под ред. И.Я. Гузмана. М.:ООО РИФ «Стройматериалы», 2004. 195 с.)
174. ГОСТ EN 12089-2011, Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения характеристик изгиба, МКС 91.100.60. Сайт: <http://docs.cntd.ru/document/1200093418>
175. Измеритель теплопроводности ИТП-МГ4 «250», «100», руководство по эксплуатации паспорт, в Реестре средств измерений РФ № 020080124, МОСК ОБЛ, общество с ограниченной ответственностью «СКБ Стройприбор», Челябинск, 2007.
176. ГОСТ 23409.26-78.,Смеси жидкие самоотвердеющие. Метод определения пенообразующей способности и устойчивости пены растворов поверхностно-активных веществ.
177. Справочник по чугунному литью./ Под ред. Д-ра техн. Наук Н. Г. Гиршовича. – 3-е изд., перераб. И доп. – Л.: Машиностроение. Ленингр. Отд-ние, 1978.- 758 с., ил.
178. ASTM D1037–12., Standard Test Methods for Evaluating Properties of Wood-Base Fiber and Particle Panel Materials // D07.03, K4, 7, 2016.
179. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Лабораторный практикум: учеб. Пособие / И. Н.

- Тихомирова, А. В. Макаров, С. В. Кирсанова. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 92 с.
180. ГОСТ 18995.1-73. Продукты химические жидкие. Методы определения плотности, с Изменениями N1, ОКСТУ 2409, 2609, 1974-07-01.
181. Брэдваров А., Новый метод для определения модуля водного стекла. – Машиностроение(София), 1961, 10, №6, С. 21–22.
182. Соколович В.Е., Экспресс-метод определения модуля раствора силиката натрия. – Стекло и керамика. 1963, №9, С11.
183. Соколович В.Е., К экспресс-методу определения модуля раствора силиката натрия. – Стекло и керамика. 1975, №10. С36.
184. Технология материалов и изделий электронной техники: Лабораторный практикум / Г.Д. Кротова, В.Ю. Дубровин, В.А. Титов, Т.Г. Шикова. // ГОУ ВПО Иван. Гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2007. 156 с.
185. ГОСТ Р 57270-2016, Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть, ОКС 13.220.50.
186. Iyenagbe B. Ugheoke., A critical assessment and new research directions of rice husk silica processing methods and properties / Othman Mamat // Maejo Int. J. Sci. Technol. 2012, 6(03), 430-448.
187. Скорина Т. В., Структурообразование в композициях на основе растворимых силикатов щелочных металлов/ Диссер. на соиск. степени кандидата технических наук. М., 2010. – 130 с.
188. Patent US5833940A. Production of soluble silicates from biogenetic silica / Roy S. ReiberWilliam A. MallowJesse R. Conner // Date of Patent: Nov. 10, 1998.
189. Формовочные материалы и технология литейной формы: Справочник. / С.С. Жуковский, Г. А Анисович, Н. И. Давыдов и др. // Под общ. ред. С.С. Жуковского,-М.: Машиностроение, 1993. 432 с.
190. John R. Brown. Chapter 14. Sodium silicate bonded sand / Foseco Ferrous Foundryman's Handbook (Eleventh Edition) // ISBN - 978-0-7506-4284-2, Imprint- Butterworth-Heinemann, 2000, Pages 204-215.

191. ГОСТ 19222-84., Арболит и изделия из него. Общие технические условия. – М.: Строиздат, 1984.
192. Patent US 3977888A. Inorganic coating compositions with alkali silicate/ Ryuichi Sano., Nobuhiro Kurano., Hiroshi Iwai., Iwao Momiyama, Kansai Paint Company, Ltd., Japan, Nov. 15, 1974.
193. Joseph Khedari. New insulating particleboards from durian peel and coconut coir / Sarocha Charoenvai., Jongjit Hirunlab // Building and Environment 38 (2003) 435–441.
194. Jiří Zach. Investigation of the Process of Heat Transfer in the Structure of Thermal Insulation Materials Based on Natural Fibres / Richard Slávik, Vítězslav Novák // Procedia Engineering, Vol-151, 2016, Pages 352-359.
195. ГОСТ 10632-2014. Плиты древесно-стружечные, МКС 79.060.20, 2015-07-01.
196. Pat. US 6638354., Precipitated silicas, silica gels with and free of deposited carbon from caustic biomass ash solutions and processes / Douglas K. Stephens, Clyde W. Wellen, Jeffrey B. Smith, Kenneth F. Kubiak., 29.05.03.
197. Твердый кусковый силикат натрия/стакан для воды: [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://russian.alibaba.com/product-detail/solid-lump-sodium-silicate-water-glass-62438083447.html?spm=a2700.8699010.normalList.1.76a8471f0SZBN7&s=>, дата обращения: 18.06.2020.
198. Едкий натр гидроксид натрия 99 % / NaOH щелочной: [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://russian.alibaba.com/product-detail/caustic-soda-sodium-hydroxide-99-naoh-alkali-60132114943.html?spm=a2700.galleryofferlist.0.0.7f8f756cfAKfqA&s=p> (дата обращения: 18.06.2020).
199. Industrial Burned Rice Husk Ash Powder:[Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.indiamart.com/proddetail/burned-rice-husk-ash-4827790312.html> (дата обращения: 18.06.2020).
200. Выгодно ли изготавливать арболитовые блоки в домашних условиях: [Электронный ресурс] Режим доступа: URL:

- <https://bouw.ru/article/vigodno-li-izgotavlivaty-arbolitovie-bloki-v-domashnih-usloviyah>, Дата обращения: 1.06.2020.
201. Г. М. Шварцман., Д. А. Щедро. Производство древесностружечных плит, Лесная промышленность, Москва-1987, 319 с.
202. Арболитные блоки (деревянный камень):[Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://russian.alibaba.com/product-detail/we-manufacture-and-sell-arbolite-blocks-woodstone--50034509223.html?spm=a2700.galleryofferlist.0.0.a4707cffkfi87> (дата обращения: 28.06.2020).
203. Высокое качество ДСП):[Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://russian.alibaba.com/product-detail/high-quality-Luli-hot-sale-particle-60710913421.html?spm=a2700.galleryofferlist.0.0.20f93865xT0tf7&s=p> (дата обращения: 28.06.2020).
204. 18 мм обычная МДФ/Сырье МДФ доска):[Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://russian.alibaba.com/product-detail/18mm-plain-mdf-raw-mdf-board-from-luli-group-60420301905.html?spm=a2700.galleryofferlist.0.0.5f8a1280SglEya&s=p> (дата обращения: 28.06.2020).
205. Дешевые щепы/древесная стружка/опилки на продажу: [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://russian.alibaba.com/product-detail/cheap-wood-chips-wood-shavings-sawdust-for-sale-62007641887.html?spm=a2700.galleryofferlist.0.0.74381f7d2aXptr> (дата обращения: 28.06.2020)
206. Древесный чип с низкой ценой:[Электронный ресурс]. Режим доступа: https://russian.alibaba.com/product-detail/wood-chip-with-low-price-50044791300.html?spm=a2700.md_ru_RU.deiletai6.3.39f01582ghwj30 (дата обращения: 28.06.2020).
207. Эвкалипт, сосна, акация, Melaleuca, резиновые щепы:[Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://russian.alibaba.com/product-detail/eucalyptus-pine-acacia-melaleuca-rubber-wood-chips-at-best-price->

- 50014291844.html?spm=a2700.themePage.VN.57.6e675d28nTS3e (дата обращения: 28.06.2020).
208. Опилки высшего качества:[Электронный ресурс]. Режим доступа:<https://russian.alibaba.com/product-detail/top-quality-sawdust-for-sale-50039469706.html?spm=a2700.galleryofferlist.0.0.cc7abe82PHWx0g> (дата обращения: 28.06.2020).
209. Древесные клеи УФ смола порошок для отделки ДСП:[Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://russian.alibaba.com/product-detail/wood-adhesives-uf-resin-powder-for-finishes-particle-board-60678088543.html?spm=a2700.galleryofferlist.0.0.1d016f332K1oeo> (дата обращения: 28.06.2020).
210. Карбамид Формальдегид порошок/фанера производство карбамид формальдегид Смола цена:[Электронный ресурс]. Режим доступа: https://russian.alibaba.com/product-detail/urea-formaldehyde-glue-powder-plywood-production-urea-formaldehyde-resin-price-60087500089.html?spm=a2700.md_ru_RU.deiletai6.9.19b652c919TcYq (дата обращения: 28.06.2020).
211. Rice Husk: [Электронный ресурс]. Режим доступа:<https://www.indiamart.com/proddetail/rice-husk-21970803988.html> (дата обращения: 28.06.2020).
212. Na_2SiF_6 :[Электронный ресурс]. Режим доступа:https://www.alibaba.com/product-detail/Sodium-Fluorosilicate_119967128.html?spm=a2700.9099375.0.0.Nut60V (дата обращения: 28.06.2020).