

**ANALYSIS OF THE APPLICATION OF RICE HUSK
IN CEMENT TECHNOLOGY**

**АНАЛІЗ ЗАСТОСУВАННЯ РИСОВОЇ ЛУЗГИ
В ТЕХНОЛОГІЇ ЦЕМЕНТУ**

Natalia Dorogan¹

DOI: <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-310-1-2>

Abstract. This chapter contains results of research on the use of industrial waste in the composition of the starting mixtures for the manufacture of cement in accordance with modern resource saving requirements. In the experimental work, the methods of physico-chemical analysis of silicates and standardized testing of the properties of mineral binding materials were comprehensively applied. The object of the study was raw material mixtures for the production of low-temperature fired cement (≤ 1200 °C) based on the system carbonate rock (limestone) – multi-ton industrial waste (rice husk and TPP fly ash). Calculations and analysis of probable compositions of raw mixtures with the possible content of investigated industrial waste as man-made raw materials were performed using the "RomanCement" and "Clinker" computer programs. New compositions of starting raw material mixtures with content agro-industry and thermal energy waste were determined. The peculiarities of the formation of the phase composition and properties of the mineral binder during firing with the specified maximum temperature and varying the quantitative ratio of the components in the composition of the initial mixture are shown. A conclusion was made about the possibility of effective utilization of the investigated multi-ton industrial waste as man-made raw materials for the production of mineral binders for a comprehensive solution to the issues of resource saving and chemical technology for the production of silicate building materials.

¹ PhD, Senior Lecturer, Department of Chemical Technology of Composite Materials, National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ukraine

1. Вступ

Питання розширення сировинної бази виробництва силікатних матеріалів є предметом численних досліджень, при цьому наголос робиться на залученні в технологічні процеси відходів інших галузей промисловості, в тому числі агропромислового комплексу як техногенної сировини [1–3].

Переробка відходів сільськогосподарського виробництва – важлива проблема сучасності. Відходи тваринництва, птахівництва, рослинництва, а також зернопереробної та харчової промисловості розглядаються як біомаса для отримання рідкого (біоетанолу) і газоподібного (біогазу) палива, вискоефективних органічних добрив (компостів) і кормових добавок. З іншого боку, утилізація відходів агропромислового комплексу сприяє запобіганню забрудненню повітряного і водного басейнів, ґрунту і посівів.

Разом з тим, більшість побічних продуктів і відходів виробництва, що утворюються після переробки сільськогосподарської сировини, характеризується цінним хімічним складом і може бути використане для виготовлення різної продукції.

В якості вихідних сировинних компонентів можуть бути використані наступні відходи зернопереробної промисловості: висівки, відходи при очищенні і сортуванні зернової маси (зернові відходи), зернова смітна домішка, травмовані зерна, щуплі і пророслі зерна, насіння дикорослих рослин, некондиційне зерно [4].

Рис та зернові культури служать джерелом утворення великої кількості відходів. Рисова лузга (рис. 1) – багатотоннажний відхід рисового виробництва, який забруднює навколишнє середовище. Перед підприємствами по переробці рису гостро стоїть проблема використання рисової лузги [5; 6]. У процесі переробки кожних 50 кг рису-сирцю накопичується в середньому 10 кг лузги. Таким чином, при річному врожаї в 1 млн т утворюється близько 200 тис. т рисової лузги. При насипній масі 140 кг/м³ це становить 1,4 млн м³. Навіть після спалювання лушпиння утворюється 0,14 млн м³ золи. І хоча деякі фірми розвивають ринок рисової лузги та її похідних, тим не менше 75 % лузги спалюють. Решта 25 % використовують як корм або підстилки для худоби та домашньої птиці, бойлерного палива або добавки до інших кормів, при виготовленні клею для фанери, в якості ізоляційного і



Рис. 1. Рисова лузга

абразивного матеріалів, для приготування інших очисних сумішей і регулювання складу ґрунту.

Рисову лузгу використовують при виготовленні мила, мінеральних добрив та фурфуролу. Вона входить до складу корму для худоби; після обмелу рисову солому часто використовують у складі корму або в якості підстилки для худоби. Залишаються після обмолоту дрібні шматочки рисових зерен – «пивоварний рис» – застосовують в пивоварінні.

Міністерство сільського господарства дало висновок, в якому зазначило, що при внесенні в ґрунт 3000 кг соломи на 1 га спільно з азотними добривами урожай рису збільшувався приблизно на 0,5 т на 1 га, тоді як спалювання соломи знижувало урожай за той же період приблизно на 650 кг на 1 га, якщо не застосовувалися з компенсаційною метою азотні добрива.

При внесенні в ґрунт соломи, що містить азоту 0,7 % або більше, з цих полів збирався урожай рису на 800 кг з 1 га більше, ніж з полів, де рисова солома спалювалася. Рисова солома повинна містити не менше 0,55 % азоту, щоб її вплив на ґрунт не виявилося негативним.

Рисову лузгу застосовують для меліорації ґрунту. Її розкидають по всій поверхні полів з розрахунку 200 т на 1 га і перекопують ґрунт на глибину 1-1,5 м за допомогою спеціальних плугів.

З рисової соломи можна виготовляти папір точно так само, як з соломи зернових культур, проте ця ідея поки не має комерційного успіху [7].

Вміст мінеральних компонентів досягає в лушпинні 10–20 % (мас.), із яких 80–95 % приходить на долю діоксиду кремнію. Рисова лузга в якості сировини характеризується доступністю і дешевизною.

Розроблена методика синтезу бінарних оксидів ZrO_2/SiO_2 і TiO_2/SiO_2 з використанням делігніфіцированого рисового лушпиння в якості кремнеземистої матриці.

Лузга рису відрізняється по хімічному складу від плодкових оболонок інших злаків з високим вмістом аморфного кремнезему і може бути використана для виготовлення ряду кремнійвміщуючих продуктів з наступним використанням їх в якості сорбентів для очистки води. В літературі є дані по отриманню сорбентів з соломи і лузги рису і вилученню ними іонів таких металів, як залізо, свинець, мідь, кадмій, нікель, кобальт, селен, але дані по очистці ними водних розчинів від іонів марганцю (II) обмежені. Вивчення поглинальної здатності продуктів переділу рисової лузги по відношенню до іонів Mn (II) у воді. Представлено результати дослідження механізму сорбції іонів марганцю з модельних водних розчинів аморфним і кристалічним зразками діоксиду кремнію, отриманими з рисового лушпиння, з використанням методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС).

Відходи виробництва рису також можуть самостійно служити дешевими сорбентами для очищення різних рідких середовищ або використовуватися для отримання з них вуглець-, кремній- і фосфорвмісних матеріалів з високими сорбційними характеристиками. Для збільшення поглинальної здатності сорбентів застосовуються різні способи обробки вихідного рослинного матеріалу – механічні, фізичні, хімічні та фізико-хімічні методи, включаючи термічну обробку сировини. Вивчено вплив термообробки рисової лузги на поглинальну здатність отриманих сорбентів по відношенню до іонів металів Fe (III), Cu (II), Cd (II), Pb (II) у розчинах.

Показано, що зразки рисової лузги, які підлягали термообробці, володіють більш високою сорбційною ємністю по відношенню до вивчених іонів металів у порівнянні з сорбентами, отриманими при кислотному і лужному гідролізі.

На прикладі переробки соломи і лузги рису показана можливість реалізації ресурсозберігаючого підходу до переробки сільськогосподарських відходів з метою отримання цінних товарних продуктів. При переробці рису утворюються два види відходів, що представляють інтерес для отримання целюлози, – солома і лузги. Масова частка соломи рису від загальної наземної частини рослин становить 42... 62 %, а лузга – 20 % від маси виробленого товарного рису.

Рисова солома і лузга є перспективною сировиною для отримання цінних продуктів – діоксиду кремнію і целюлози з високим виходом продуктів.

Для покращення експлуатаційних властивостей будівельних розчинів і бетонів на основі портландцементу широко використовується ультра дисперсна пуцоланова добавка мікрокремнезем (МК) – викид виробництва феросиліцію. Крім МК ультрадисперсні техногенні продукти: біла сажа (БС) і аморфний діоксид кремнію (АДК). Вивчення впливу цих добавок на експлуатаційні властивості будівельних розчинів на основі портландцементу є перспективним. Крім того використання добавки АДК, яка являється продуктом згорання рисової лузги, вирішує питання утилізації сільськогосподарського відходу.

Цікавість до кремнію різко зросла у зв'язку із розвитком електроніки, зважаючи на напівпровідні властивості цього елемента. В даний час прилади на основі кремнію становлять близько 98 відсотків усіх вироблених у світі напівпровідникових приладів. При цьому вихідною речовиною для всіх з'єднань кремнію, в тому числі і для отримання чистого елементного кремнію, є діоксид кремнію SiO_2 .

Діоксид кремнію знаходиться в природі або в кристалічній, або в аморфній формі. Аморфний кремнезем хімічно активніший, і при необхідності його можна перевести за допомогою нагрівання в кристалічну форму. Визнано, що одним із джерел отримання чистого аморфного кремнезему можуть бути відходи переробки рису. Вказується, що з 1 тонни рисової соломи можливо отримати від 70 до 120 кг аморфного кремнезему, з 1 тонни рисової лузги – від 120 до 200 кг із вмістом SiO_2 від 90 до 99,999 %.

Великі об'єми утворення та накопичення відходів переробки рису та особливості хімічного складу привертають увагу до можливості їх застосування у масоємному виробництві цементу, що стало метою наших досліджень.

2. Експериментальна частина

Вибір об'єктів дослідження в даній роботі здійснювався відповідно до основної мети – виготовлення цементу низькотемпературного випалу (≤ 1200 °С) при комплексному використанні різновидів природної сировини та техногенної – агропромислових відходів виробництва рису. Такий вибір обумовлюється можливістю розвитку технології цементу з дотриманням вимог ресурсозбереження по енергоощадженню та утилізації відходів промисловості.

2.1. Хіміко-мінералогічний склад сировини

Об'єктом дослідження стали сировинні суміші для виготовлення в'язучого типу романцемент на основі систем різновидів карбонатних порід, що традиційно використовуються у цементній промисловості, з рисовою лузгою.

Для виготовлення вихідних сировинних сумішей застосовано:

- крейду Здолбунівського родовища Рівненської обл.;
- вапняк та мергель Дубовецького родовища Івано-Франківської обл.;
- мергель Бахчисарайського родовища АР Крим;
- рисову лузгу – відходи переробки рису Херсонської області.

За хімічним складом (табл. 1) серед карбонатної сировини проби мергелів відрізняються від крейди та вапняку меншим вмістом оксиду кальцію (42,1-47,2 проти 52,8-55,0 мас. %), більшим вмістом оксидів кремнію (8,3-16,7 проти 0,8-3,1 мас. %) та алюмінію (3,1-5,7 проти 0,1-0,3 мас. %). При цьому мають місце суттєві відмінності мергелів по кількісному співвідношенню оксидів. Проба дубовецького мергелю (1d) відрізняється від бахчисарайського (1b) по співвідношенням $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 - 2,4$ проти 2,7, $\text{CaO} : \text{SiO}_2 - 2,5$ проти 5,7, $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 - 7,4$ проти 15,2 при дещо більшому вмісті Fe_2O_3 .

Проба рисової лузги при близькому до дубовецького мергелю вмісті SiO_2 характеризується наявністю лужних оксидів $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ та високим показником втрат при прожарюванні.

Аналіз мінералогічного складу досліджуваної сировини, проведений з застосуванням дифрактометра ДРОН – 3М, показав, що основними породоутворюючими мінералами досліджуваної сировини є: крейди та вапняку – кальцит, мергелів – кальцит, кварц, каолінит, рисової лузги – аморфний кремнезем (рис. 2).

Хімічний склад сировини

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	в.п.п
крейда	0,77	0,25	0,13	-	55,0	0,25	0,08	-	-	43,49
вапняк	3,13	0,06	1,05	-	52,82	0,52	0,10	-	-	42,32
мергель 1d	16,70	5,67	1,71	-	42,13	0,68	0,17	-	-	33,21
мергель 2b	8,32	3,11	1,31	-	47,22	1,02	0,65	-	-	39,37
лузга рису	15,64	0,24	0,12	-	0,61	0,45	0,18	0,48	0,28	82,00

Аналіз можливого вмісту рисової лузги у бінарних сумішах для виготовлення мінеральних в'язучих проводили на основі розрахунків із застосуванням створеної комп'ютерної програми «РоманЦемента» [8–10].

Результати комп'ютерних розрахунків показали, що можливий вміст рисової лузги у бінарних вихідних сировинних сумішей суттєво залежить від різновиду карбонатного компонента (рис. 3).

Так, при використанні бінарних сумішей з крейдою або вапняком в інтервалі рекомендованих значень гідравлічного модулю

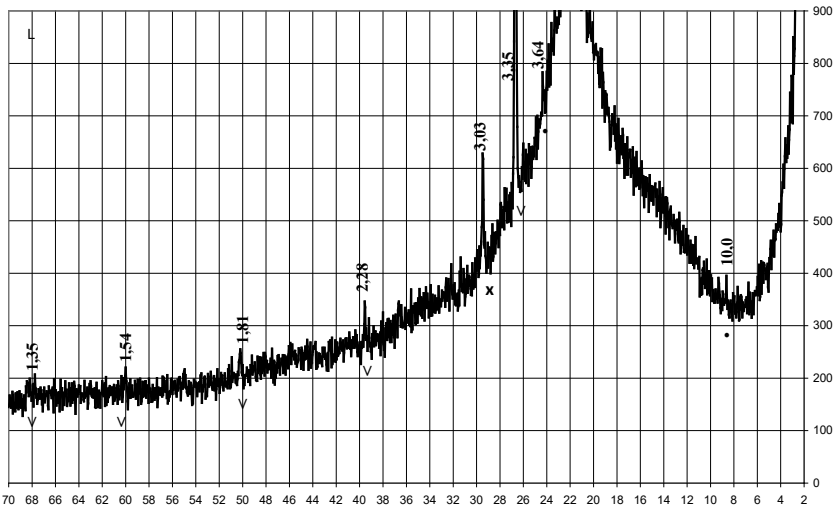


Рис. 2. Дифрактограма проби рисової лузги

Позначення: v – кварц; x – кальцит; • – гідромусковит

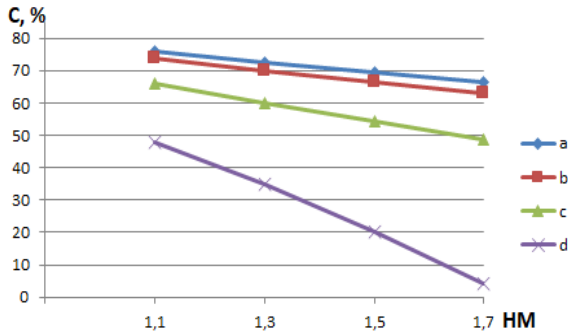


Рис. 3. Залежність вмісту рисової лузги (С) в суміші на основі крейди (а), вапняку (b), мергелю 1b (с), мергелю 1d (d) від гідравлічного модулю НМ

НМ=1,1-1,7 можливий вміст рисової лузги становить від 63 до 76 мас. %, при застосуванні бахчисарайського мергелю – від 49 до 66 мас. %, при застосуванні дубовецького мергелю – від 4 до 48 мас. %.

У відповідності із вказаними відмінностями якісного складу та кількісного співвідношеннями компонентів відрізняються хімічні склади мінеральних в'язучих з бінарних сумішей (табл. 2).

Таблиця 2

Хімічний склад в'язучого з бінарних сумішей

Система	Вміст оксидів, мас. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
крейда-лузга	35,19-45,29	0,79-0,89	0,39-0,45	51,28-61,89	1,25-1,49	0,49-0,60
вапняк-лузга	34,36-44,54	0,52-0,72	1,32-1,46	51,17-61,74	1,46-1,68	0,46-0,57
мергель 1b-лузга	29,89-40,81	3,74-4,27	1,61-1,81	50,78-61,12	1,85-2,01	1,05-1,06
мергель 1d-лузга	25,68-37,54	7,09-8,38	2,19-2,55	51,54-62,19	1,03-1,32	0,17-0,32

Вказані відмінності хімічного складу визначають значення кремнеземного та глиноземного модулів в'язучого матеріалу та їх залежність від різновиду карбонатного компоненту та можливого вмісту рисової лузги (рис. 4).

Очевидно, що в інтервалі значень гідравлічного модуля $HM=1,1-1,7$ в'яжучі, отримані з бінарних сумішей із застосуванням крейди або вапняку характеризуються більшими значеннями кремнеземного модуля $n=17,44-31,8$, ніж при застосуванні мергелів, де $n=2,5-7,6$.

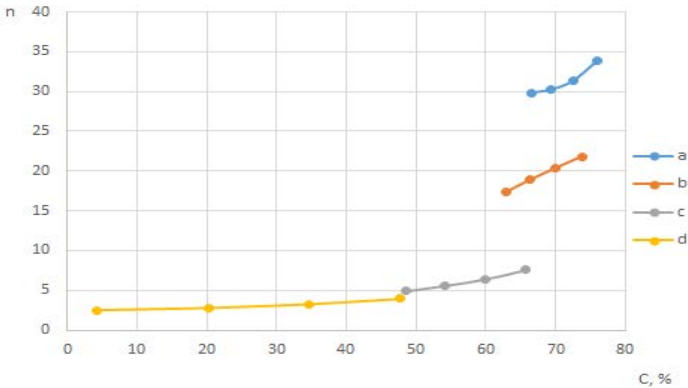


Рис. 4. Залежність кремнеземного модулю n від вмісту рисової лузги (C) в суміші на основі крейди (a), вапняку (b), мергелю 1b (c), мергелю 1d (d)

При цьому в'яжучі на основі системи крейда-лузга за значеннями кремнеземного модуля $n=29,8-33,8$ перевищують систему вапняк-лузга із $n=17,4-21,8$. В'яжучі на основі системи мергель бахчисарайський-лузга із $n=4,9-7,6$ перевищують за значеннями кремнеземного модуля систему мергель дубовецький-лузга із $n=2,5-4,0$.

Таким чином, серед досліджуваних систем різновидів карбонатної сировини з рисовою лузгою у випадку системи мергель дубовецький-лузга при вмісті останньої $C=4,3-27,7$ мас.% можливо отримати мінеральні в'яжучі, що характеризуються кремнеземним модулем $n=2,4-3,0$, що відповідає рекомендованим показникам для цементу.

Щодо глиноземного модуля його найменшими значеннями $p=0,4-0,5$ характеризуються в'яжучі із застосуванням вапняку, а найбільше відповідаючими рекомендованим для цементу – в'яжучі із застосуванням крейди із $p=1,9-2,0$.

Згідно з результатами аналізу комп'ютерних розрахунків для подальшого дослідження було обрано сировинні суміші на основі системи мергель дубовецький-рисова лузга (табл. 3).

Таблиця 3

Склад досліджуваних сировинних сумішей

Код суміші	Вміст компонентів, мас. %	
	мергель 1d	лузга
1м+	100	-
Г19	95,7	4,3
Г18	72,3	27,7

Очевидно, що за хімічним складом суміш Г18 із більшим вмістом рисової лузги відрізняється від обох інших вмістом та кількісним співвідношенням оксидів: $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 - 3,9$ проти $2,9-3,0$, $\text{CaO} : \text{SiO}_2 - 1,9$ проти $2,4-2,5$ при приблизно рівному $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 7,3-7,4$ (та меншому вмісті оксидів заліза – $1,3$ проти $1,6-1,7$ %, табл. 4).

Таблиця 4

Хімічний склад сировинної суміші

Код суміші	Вміст оксидів, мас. %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	в.п.п
1м+	16,70	5,67	1,71	42,13	0,68	0,17	33,21
Г19	16,66	5,44	1,65	40,35	0,67	0,11	35,12
Г18	16,44	4,17	1,27	30,62	0,61	0,12	46,77

Результати рентгенофазового аналізу показують особливості фазових перетворень при випалі досліджуваних сировинних сумішей (рис. 5-7).

Після випалу на максимальній температурі 1200°C має місце повне руйнування кристалічних ґраток породоутворюючих мінералів сировинних компонентів, утворення нових кристалічних фаз та склофази. Зразки досліджуваних проб після випалу характеризуються аналогічним якісним фазовим складом, проте відрізняються ступенем їх розвитку та відповідно кількісним співвідношенням. Так, проба в'язучого Г19 з 4,3 мас.% лузги відрізняється від проби 1м+ з мергелю збільшенням утворень кристалічних фаз алюмінату кальцію та геленіту. В'язуче проби Г18 з більшим вмістом лузги відрізняється від

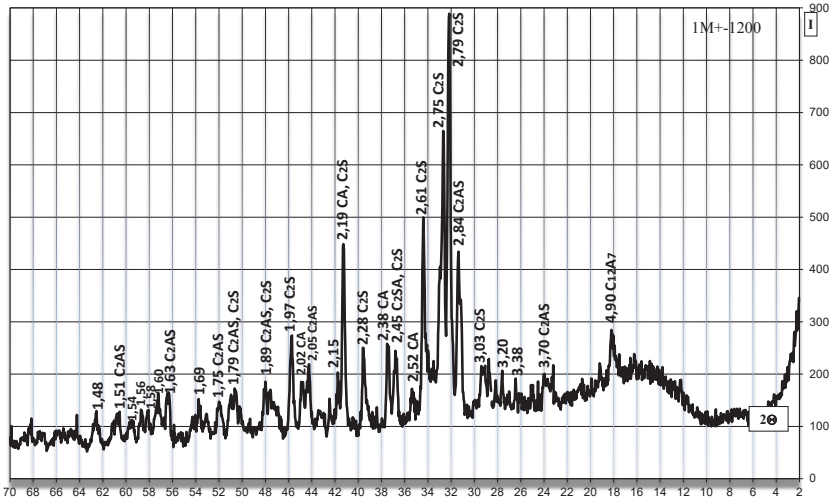


Рис. 5. Дифрактограма проби 1M+ (1200 °C)

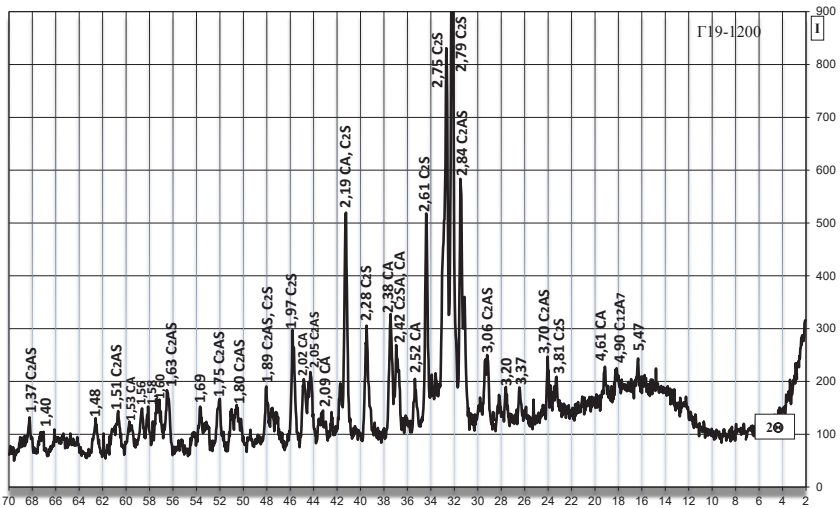


Рис. 6. Дифрактограма проби Г19 (1200 °C)

Г19 більшим розвитком кристалічних фаз СА (2,52 Å), C₂AS (2,84 Å) та аморфної склоподібної фази (за площею дифузного гало), при цьому інтенсивність рефлексів C₂S (2,79, 2,75, 2,61 Å) зменшується.

За результатами технологічних тестувань (табл. 5) після випалу на максимальну температуру 1200 °С згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 «В'язучі мінеральні» [1] отриманий матеріал відноситься до групи середньої міцності (30-50 МПа).

Таблиця 5

Властивості в'язучого матеріалу

Показники		Код проби					
		1100 °С			1200 °С		
		1М+	Г18	Г19	1М+	Г18	Г19
Тонкість помелу, залишок на ситі 008, мас. %		7	8	8	7	7	7
Терміни тужавлення, хв.	початок	60	10	15	25	60	20
	кінець	110	25	30	40	210	35
Міцність на стиск через 28 діб, МПа		27,5	27,9	28,6	38,7	38,8	39,4

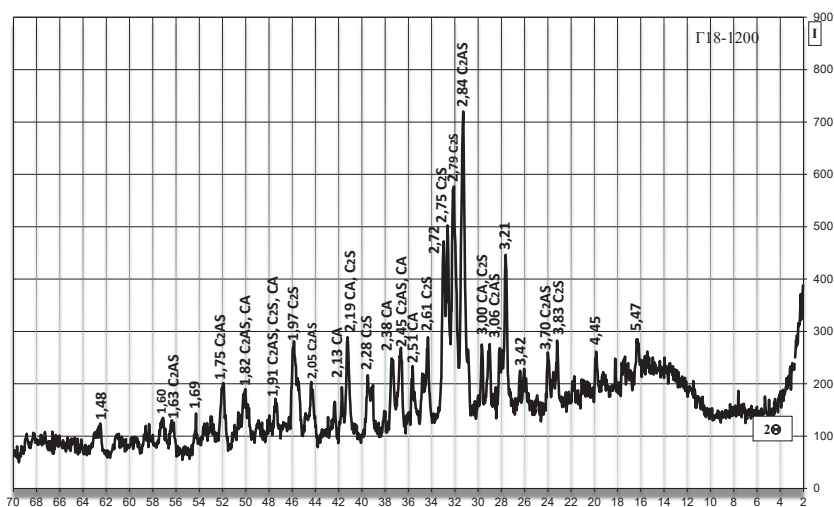


Рис. 7. Дифрактограма проби Г18 (1200 °С)

За швидкістю тужавлення проби 1М+ і Г19 відносяться до групи швидкоотужавлюючих (термін початку від 15 до 45 хв), характерними представниками якої вважаються ангідритовий і глиноземистий цемент. Проба Г18 належить до групи нормальнотужавлюючих (термін початку від 45 хв до 2 год), характерними представниками якої вважаються портландцемент, пуцолановий цемент і шлакопортландцемент.

2.2. Аналіз 3-компонентних сумішей для виготовлення в'язучого

Застосування 3-компонентних сировинних сумішей було використано з метою оптимізації складів і характеристик мінерального в'язучого матеріалу. При цьому було досліджено суміші на основі системи вапняк-лузга з добавками третього компонента природного (каолін) та техногенного (зола виносу ТЕС) походження.

За результатами розрахунків із застосуванням комп'ютерної програми «РоманЦемент» встановлено, що при використанні системи вапняк-лузга-каолін в інтервалі значень гідравлічного модуля $HM=1,10-1,70$ при введенні 10 мас. % каоліну КС-1 можливий вміст рисової лузги становить від 36,6 до 52,0 мас. %, а при введенні 20 мас. % КС-1 – від 10,2 до 30,2 мас. % (рис. 8).

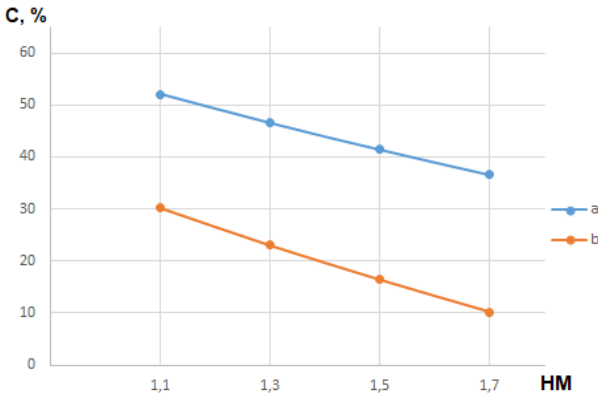


Рис. 8. Залежність вмісту рисової лузги (С) в системі вапняк-лузга-каолін КС1 від гідравлічного модуля НМ при введенні каоліну 10 мас. % (а) і 20 мас. % (б)

Відповідно до змін кількісного співвідношення компонентів та хімічного складу сировинних сумішей кремнеземистий модуль в'язучого n становить від 2,8 до 3,3 при введенні 10 мас.% каоліну та від 1,6 до 2,0 при введенні 20 мас.% (рис. 9).

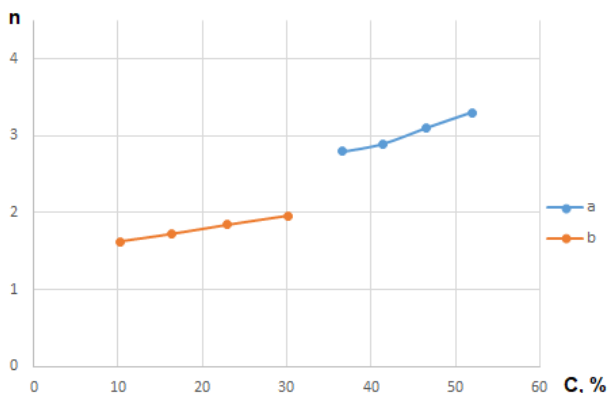


Рис. 9. Залежність кремнеземного модуля n від вмісту рисової лузги (C) в системі вапняк-лузга-каолін при введенні каоліну 10 (a) і 20 (b) мас.%

Згідно з проведеними розрахунками та аналізом для дослідження особливостей фазового складу та властивостей мінерального в'язучого на основі системи вапняк – каолін – відходи переробки рису було обрано проби 15L – 17L (табл. 6). При цьому в суміші 15L і 16L вводили безпосередньо рисову лузгу, у суміш 17L – золу лузги, попередньо випаленої на 600 °C.

Таблиця 6

Склад сировинних сумішей

Код суміші	Вміст компонентів, мас. %			
	вапняк	лузга рисова	каолін КС-1	Зола лузги
15L	63,5	20,0	16,5	-
16L	51,5	40,0	9,0	-
17L	76,5	-	13,5	10,0

Досліджувані суміші характеризуються відмінностями хімічного складу (табл. 7, 8). Очевидно, що за хімічним складом суміш 16L із більшим вмістом рисової лузги відрізняється від 15L вмістом та кількісним співвідношенням оксидів: $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,6$ проти 2,1, $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2,2$ проти 2,6, $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 8,2$ проти 5,5 та дещо меншим вмістом оксидів заліза.

Суміш 17L із золою лузги відрізняється від проб з лузгою більшою концентрацією SiO_2 (при співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$) та CaO (при співвідношенні $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2,3$ та $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 7,9$) та дещо більшим вмістом оксидів заліза.

Таблиця 7

Хімічний склад сировинних сумішей

Код проби	Вміст оксидів, мас. %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	в.п.п
15L	13,02	6,13	0,74	33,84	0,46	0,14	45,67
16L	12,12	3,36	0,62	27,32	0,47	0,14	55,92
17L	17,93	5,18	0,91	40,82	0,63	0,16	34,37

Після випалу з максимальною температурою 1100 °C при однаковому числі гідравлічного модулю $\text{HM}=1,7$ проба 16L відрізняється від 15L більшим значенням кремнеземного модулю n (3,0 проти 1,9) та меншим числом гідравлічного модулю p (5,4 проти 8,3). Проба 17L із золою лузги за значеннями модулів n і p близька до проби 16L.

Таблиця 8

Хімічний склад в'язучого матеріалу

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
15L	23,96	11,29	1,36	62,29	0,84	0,26
16L	27,50	7,62	1,40	62,10	1,06	0,32
17L	27,32	7,89	1,39	62,20	0,96	0,24

Рентгенофазовий аналіз дозволив виявити деякі особливості фазових перетворень при випалі досліджуваних сумішей, що проявляються у відмінностях інтенсивностей характерних піків кристалічних фаз силікатів, алюмосилікатів і алюмінатів кальцію (рис. 10–12).

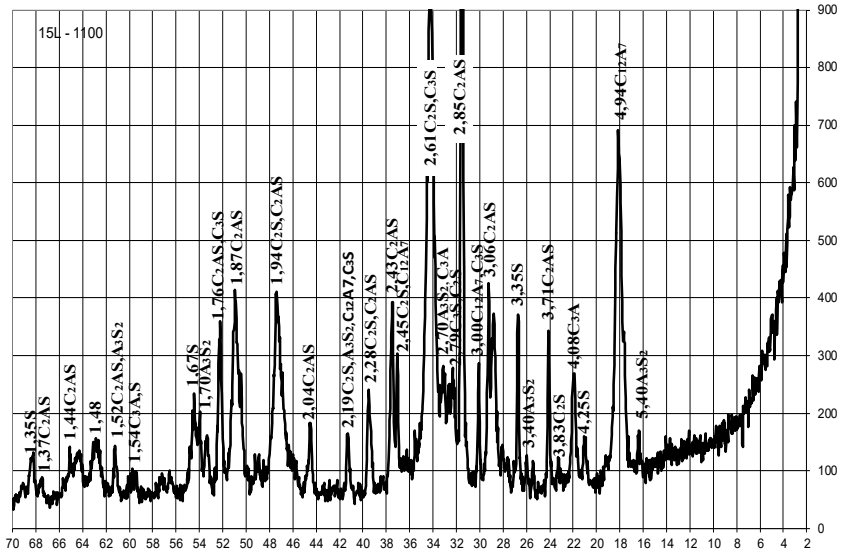


Рис. 10. Дифрактограмма проби 15L (1100 °C)

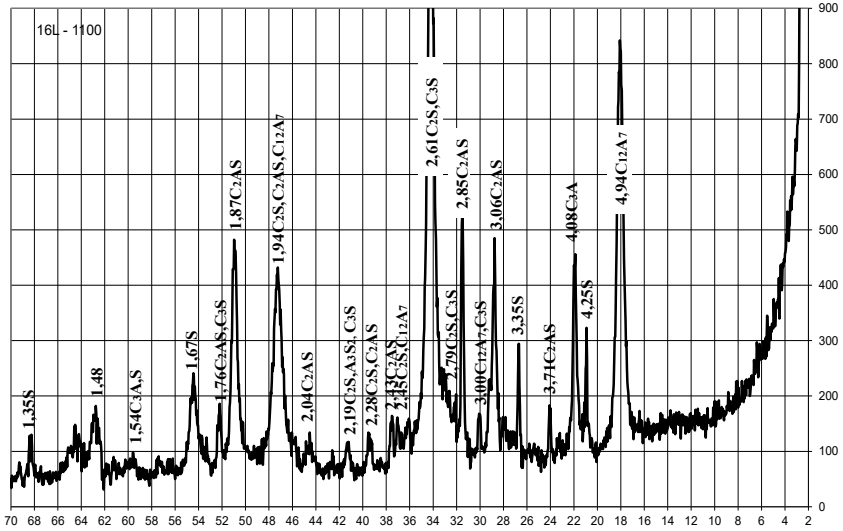


Рис. 11. Дифрактограмма проби 16L (1100 °C)

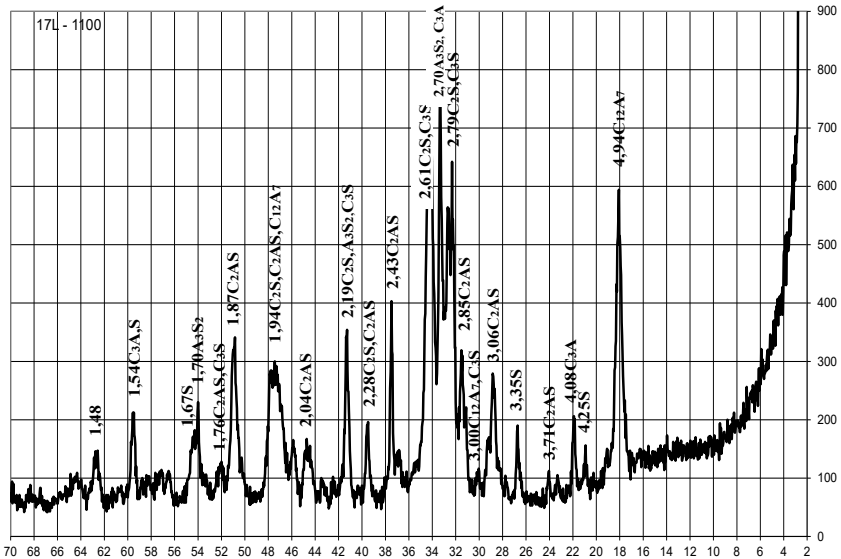


Рис. 12. Дифрактограма проби 17L (1100 °С)

Отримані результати тестувань проб на основі системи вапняк – рисова лузга – каолін КС-1 після випалу з максимальною температурою 1100 °С свідчать про відмінності їх в’язучих властивостей (табл. 9).

Таблиця 9

Властивості в’язучого матеріалу та розчину

Показники		Код проби					
		В’язуче			Розчин		
		15L	16L	17L	15L	16L	17L
Тонкість помелу, залишок на ситі 008, мас. %		7	8	8	7	7	7
Терміни тужавлення, хв.	початок	55	55	90	175	225	20
	кінець	260	270	250	270	325	90
Міцність на стиск через 28 діб, МПа		-	-	-	22	23	20

Згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 за швидкістю тужавлення проби в'язучого 15L і 16L з 20–40 мас. % лузги відноситься до групи нормальнотужавіючих (термін початку від 45 хв. до 2 годин), характерними представниками якої вважаються портландцемент і шлакопортландцемент.

Проба 17L із золою лузги також відноситься до групи нормальнотужавіючих, але відрізняється від 15L, 16L більшим часом початку тужавлення (90 проти 55 хв).

Проби 15L і 16L розчину з синтезованим в'язучим із лузгою відносяться до групи повільнотужавіючих (термін початку не раніше 2 годин), характерним представником якої вважається романцемент.

Щодо розчину з досліджуваними сумішами, то за швидкістю тужавлення проби 15L і 16L відносяться до групи повільнотужавіючих (термін початку не раніше 2 год.). При цьому проба 16L із більшим вмістом лузги у сировинній суміші відрізняється від 15L, більшим часом початку та кінця тужавлення. При застосуванні в'язучого із золою лузги спостерігається інтенсифікація процесу тужавлення: проба 17L за швидкістю тужавлення відноситься до групи швидкотужавіючих (термін початку не раніше 2 год.), у порівнянні проба 17Г з добавкою рисової лузги відрізняється меншим часом загальної тривалості процесу тужавлення.

2.3. Комплексне застосування відходів промисловості

Комп'ютерні розрахунки та аналіз сумішей на основі системи вапняк-рисова лузга-зола виносу показали, що можливий зміст лузги становить від 10 до 70 мас. % в інтервалі значень гідравлічного модуля $HM=1,10-1,70$. При цьому загальний вміст лузги та золи виносу як техногенних компонентів становить від 39 до 72 мас. % при $HM=1,10$ та від 30 до 61 мас. % при $HM=1,70$ (рис. 13).

Для дослідження особливостей фазового складу та властивостей мінерального в'язучого на основі системи вапняк – зола виносу – відходи переробки рису було обрано проби 18L – 20L (табл. 10).

При цьому в суміші 18L і 19L вводили безпосередньо рисову лузгу, у суміш 20L – золу лузги, попередньо випаленої на 600 °С.

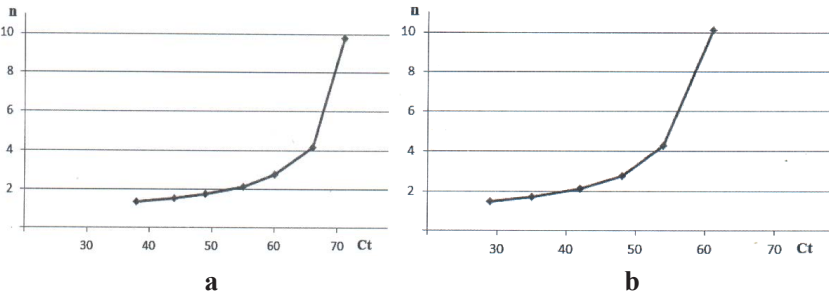


Рис. 13. Залежність кремнеземного модулю n від концентрації техногенної сировини (C) в системі вапняк-лузга-зола виносу при $NM=1,1$ (а) і $NM=1,7$ (б)

Таблиця 10

Склад сировинних сумішей

Код суміші	Вміст компонентів, мас. %			
	вапняк	лузга рисова	зола виносу	Зола лузги
18L	64,0	20,0	16,0	-
19L	51,5	40,0	8,5	-
20L	77,0	-	13,0	10,0

Досліджувані суміші характеризуються відмінностями хімічного складу (табл. 11, 12). Очевидно, що за хімічним складом суміш 19L із більшим вмістом рисової лузги відрізняється від 18L вмістом та кількісним співвідношенням оксидів: $SiO_2 : Al_2O_3 - 6,9$ проти $4,1$, $CaO : SiO_2 - 2,3$ проти $2,7$, $CaO : Al_2O_3 = 15,9$ проти $11,2$ та меншим вмістом оксидів заліза.

Суміш 20L із золю лузги за вмістом та кількісним співвідношенням оксидів близька до суміші 19L.

Після випалу при однаковому числі гідралічного модулю $NM = 1,7$ проба 19L відрізняється від 18L більшим значенням кремнеземного модулю n ($2,8$ проти $1,7$) та дещо меншим числом глиноземного модулю p ($0,68$ проти $0,71$). Проба 20L із золю лузги за значеннями модулів n і p близька до проби 19L.

Таблиця 11

Хімічний склад сировинних сумішей

Код проби	Вміст оксидів, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	в.п.п
18L	12,91	3,11	4,41	34,77	0,67	0,13	44,00
19L	12,05	1,75	2,58	27,87	0,58	0,14	55,03
20L	17,83	2,69	3,96	41,58	0,80	0,16	32,98

Таблиця 12

Хімічний склад в'язучого матеріалу

Код проби	Вміст оксидів, мас. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
18L	23,05	5,56	7,87	62,09	1,20	0,23
19L	26,80	3,89	5,73	61,98	1,29	0,31
20L	26,60	4,02	5,91	62,04	1,19	0,24

Рентгенофазовий аналіз дозволив виявити деякі особливості фазових перетворень при випалі досліджуваних сумішей, що проявляються у відмінностях інтенсивностей характерних піків кристалічних фаз силікатів, алюмосилікатів, алюмінатів і алюмоферитів кальцію (рис. 14-16).

Отримані результати тестувань проб на основі системи вапняк – рисова лузга – зола виносу ТЕС після випалу з максимальною температурою 1100 °С свідчать про відмінності їх в'язучих властивостей (табл. 13).

Таблиця 13

Властивості в'язучого матеріалу

Показники	Код проби						
	В'язуче			Розчин			
	18L	19L	20L	18L	19L	20L	
Тонкість помелу, залишок на ситі 008, мас. %	7	8	8	7	7	7	
Терміни тужавлення, хв.	початок	10	20	20	35	35	50
	кінець	20	50	90	45	45	240
Міцність на стиск через 28 діб, МПа	-	-	-	22	21	23	

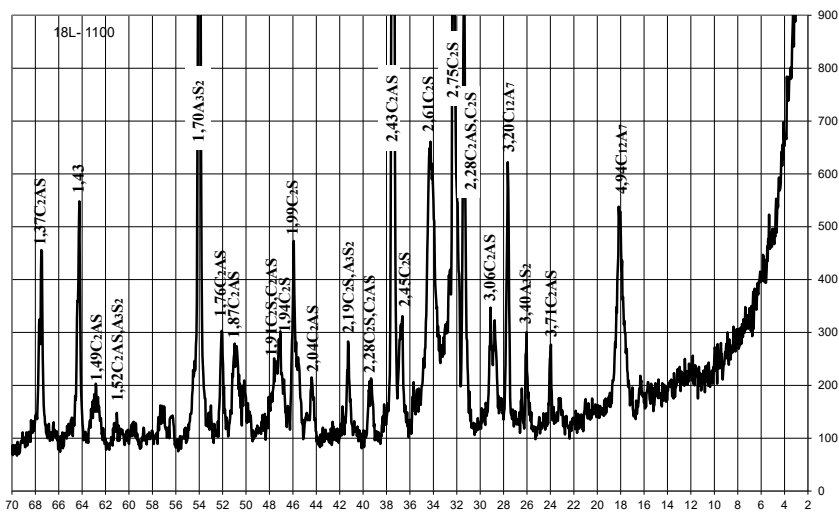


Рис. 14. Дифрактограмма проби 18L (1100 °C)

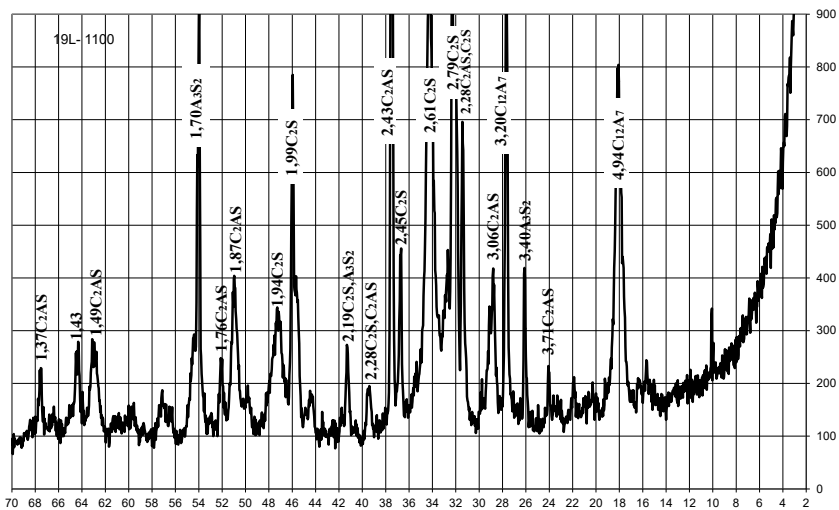


Рис. 15. Дифрактограмма проби 19L (1100 °C)

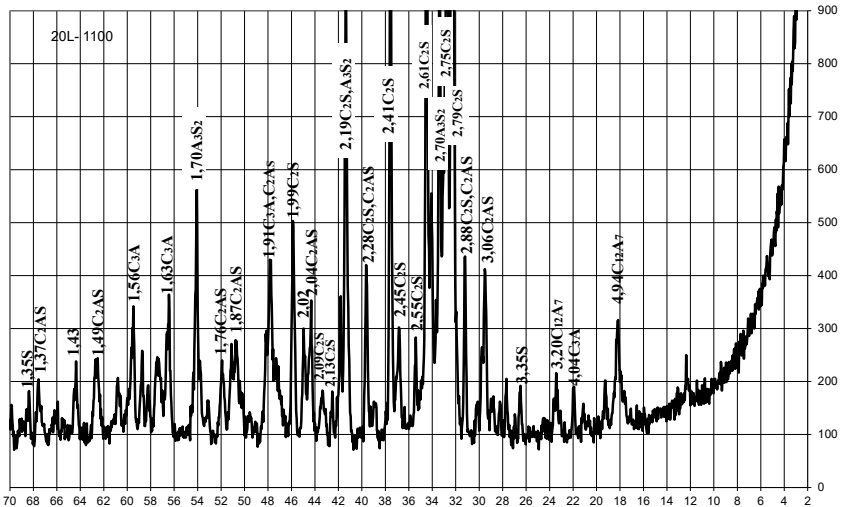


Рис. 16. Дифрактограма проби 20L (1100 °C)

Згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 за швидкістю тузавлення проба в'язучого 18L з 20 мас. % лузги відноситься до групи надшвидкотужавіючих (термін початку не пізніше 15 хв.), характерними представниками якої вважаються розширювальний та напружуючий цемент.

При збільшенні вмісту лузги до 40 мас. % проба 19L відноситься до групи швидкотужавіючих (термін початку від 15 до 45 хв.), характерними представниками якої вважаються ангідритовий та глиноземистий цемент і шлаколужні в'язучі. При цьому очевидно спостерігається збільшення часу кінця (50 проти 20 хв.) та загалом уповільнення процесу тузавлення.

При застосуванні золи лузги проба 20L також відноситься до групи швидкотужавіючих та відзначається подальшим уповільненням процесу тузавлення із терміном кінця 90 хв.

Проби 18L і 19L розчину з синтезованим в'язучим із лузгою відносяться до групи швидкотужавіючих, а проба розчину 20L із золою лузги – до групи нормальнотужавіючих (термін початку від 45 хв. до 2 годин), характерними представниками якої вважаються портландцемент і шлакопортландцемент.

2.4. Аналіз сировинних сумішей з лузгою для виготовлення клінкеру

Проведені з застосуванням комп'ютерної програми «Клінкер» [11] розрахунки та аналіз отриманих результатів показали, що у рекомендованому інтервалі КН можлива концентрація відходів переробки рису у складі сировинних сумішей суттєво залежить від різновидів та кількісного співвідношення інших компонентів, при цьому між вмістом відходів та числом коефіцієнту насичення існує обернено пропорційна залежність.

Так, у трикомпонентній суміші на основі системи крейда – глина кривинська – рисова лузга можливий вміст останнього становить від 5,6 до 18,4 мас. % та зростає із зменшенням числа КН і кількості глини (рис. 17).

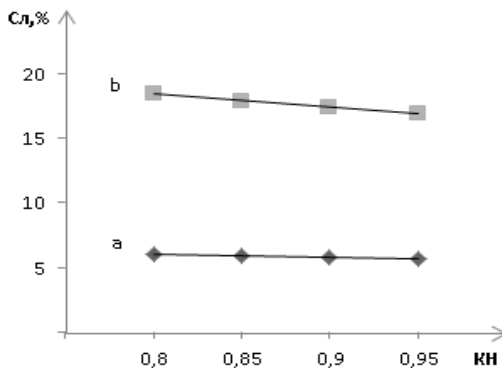


Рис. 17. Залежність вмісту лузги (Сл) в суміші на основі системи крейда – глина кривинська від коефіцієнту насичення КН клінкеру при кремнеземному модулі $n = 3,0$ (а) і $n = 3,5$ (б)

На основі проведеного аналізу для подальшого дослідження було обрано 3-компонентні сировинні суміші для виготовлення портландцементного клінкеру на основі системи крейда-глина з введенням 6-18 мас.% рисової лузги (табл. 14).

Досліджувані суміші відрізняються вмістом рисової лузги та кількісним співвідношенням компонентів. Так, проба 2L відрізняється від 1L меншим (1,9 проти 2,8) кількісним співвідношенням карбонатвміс-

ного компоненту (крейди) до суми алюмо- і кремнеземвмісних (глина та лузга) компонентів, меншим кількісним співвідношенням глини до лузги (0,9 проти 3,4).

Таблиця 14

Склад сировинних сумішей

Код суміші	Вміст компонентів, мас. %		
	Крейда	Глина кривинська	Рисова лузга
1L	73,5	20,5	6,0
2L	66,0	16,0	18,0

Аналіз хімічного складу досліджуваних сумішей свідчать, що при збільшенні вмісту рисової лузги проба 2L відрізняється від 1L меншим вмістом CaO (47,0 проти 41,2 мас.%) при незначному зменшенні кількісного співвідношення CaO : SiO₂ (2,75 проти 2,80) та певному збільшенні CaO : Al₂O₃ (13,1 проти 11,6), зменшенні вмісту Fe₂O₃ і MgO (табл. 15).

Таблиця 15

Хімічний склад сировинних сумішей

Код проби	Вміст оксидів, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	в.п.п
1L	14,62	3,56	1,31	41,15	0,65	0,11	38,60
2L	13,47	2,82	1,04	37,04	0,59	0,11	44,93

Досліджувані 3 – компонентні суміші мають відмінності у кількісному співвідношенні компонентів, значеннях характеристик клінкеру та його фазовому складі.

У випадку сумішей на основі системи крейда – глина кривинська проба 2L з 18 мас. % рисової лузги при її кількісному співвідношенні з глиною 1,1 : 1 має відрізнитися від проби 1L з 6 мас. % рисової лузги при її кількісному співвідношенні з глиною 1 : 3,4 незначним збільшенням кількості C₃S і C₂S, деяким зменшенням кількості C₃A і C₄AF (табл. 16).

За даними рентгенофазового аналізу встановлено певні особливості фазових перетворень при випалі досліджуваних сумішей в інтервалі максимальних температур 1200-1400 °C (рис. 18-21).

Розрахункові характеристики клінкеру

Код проби	Характеристики клінкеру			Вміст кристалічних фаз, %			
	КН	n	p	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
1L	0,85	3,0	2,72	49,76	30,71	11,77	6,45
2L	0,85	3,5	2,71	51,12	31,55	10,36	5,74

Очевидно, що при збільшенні температури випалу від 1200 до 1400 °С проби із сумішей 1L і 2L характеризуються однаковими тенденціями зміни фазового складу:

– щодо кристалічних фаз силікатів кальцію – утворенням C₃S (1,86, 3,03 Å) інтенсифікацією розвитку воластоніту CS (2,97 Å) при незначних відмінностях по C₂S;

– щодо кристалічних фаз алюмосилікатів кальцію – зменшення вмісту геленіту C₂AS (2,86 Å);

– щодо кристалічних фаз алюмінатів кальцію – інтенсифікацією утворення C₃A (2,70 Å); при зменшенні вмісту CA (2,52 Å) та майєніту C₁₂A₇ (4,90 Å);

– зменшенням вмісту CaO (2,38 Å) та C₄AF (2,63 Å).

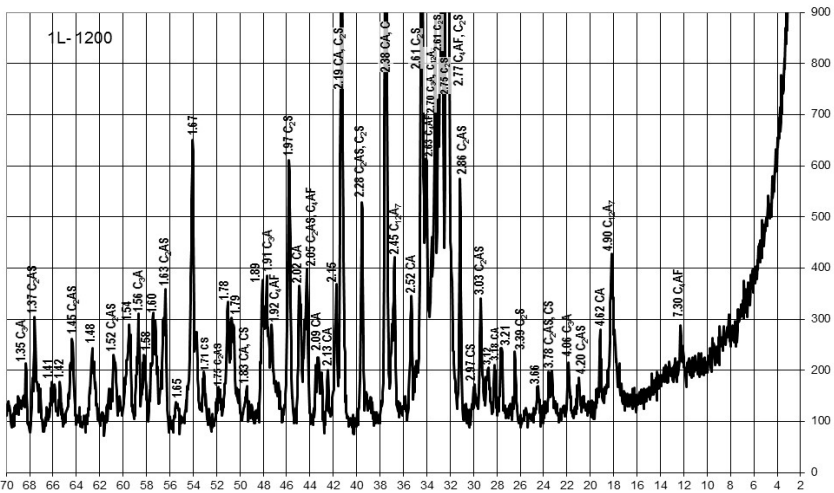


Рис. 18. Дифрактограма проби клінкеру 1L (1200 °С)

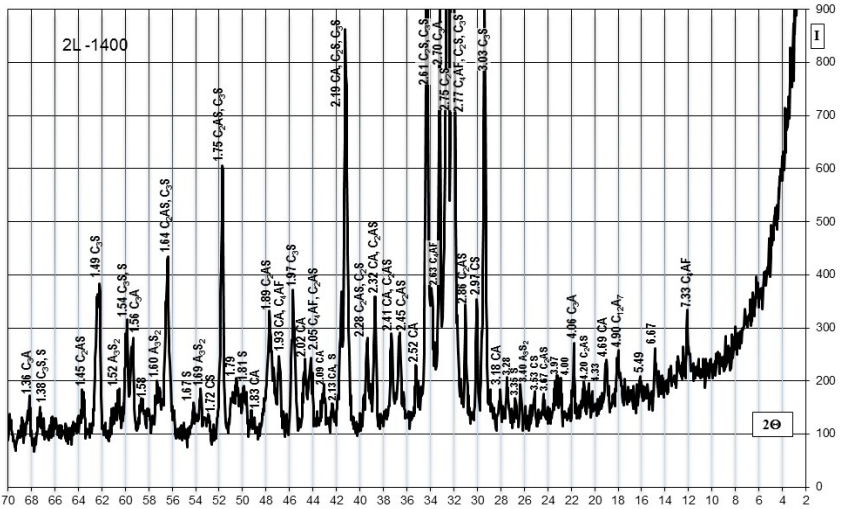


Рис. 21. Дифрактограма проби клінкеру 2L (1400 °C)

Разом з тим, при аналогічному якісному фазовому складі проба 2L із суміші з 18 мас. % лузги відрізняється від проби 1L з 6 мас. % лузги дещо меншим розвитком CS, C₂S, C₂AF при більшому вмісті CA, C₁₂A₇ та C₂AS.

Отримані результати тестувань проб свідчать про відмінності їх технологічних властивостей при диференціації складу вихідних сировинних сумішей та ступеню випалу (табл. 17).

Згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99, після випалу на максимальну температуру 1200-1400 °C за швидкістю тужавлення досліджувані проби цементу на основі систем крейда – полімінеральна глина – рисова лузга відносяться до різних груп.

При відносно меншому вмісті рисової лузги після випалу на 1200 °C проба 1L належить до групи швидкотужавіючих (термін початку від 15 до 45 хв.), що вважається характерним для ангідритового і глиноземистого цементів. Після підвищення температури випалу до 1400 °C відноситься до групи нормальнотужавіючих (термін початку від 45 хв до 2 год), що вважається характерним для портландцементу і шлакопортландцементу.

Властивості в'язучого матеріалу

Показники		Код проби			
		1200 °С		1400 °С	
		1L	2L	1L	2L
Тонкість помелу, залишок на ситі 008, мас. %		7	8	7	8
Терміни тужавлення, хв.	початок	20	10	65	20
	кінець	25	20	110	35
Міцність на стиск через 28 діб, МПа		33,4	31,7	40,2	38,6

При збільшенні вмісту рисової лузги до її кількісного співвідношення з глиною 1 : 1 проба 2L після випалу на 1200 °С належить до групи надшвидкотужавіючих (термін початку до 15 хв), що вважається характерним для розширювального і напружуючого цементів. Після підвищення температури випалу до 1400 °С відноситься до групи швидкотужавіючих.

Таким чином було визначено раціональний склад сировинних сумішей на основі системи крейда – полімінеральна глина – рисова лузга для виготовлення цементного клінкеру при випалі на максимальну температуру 1400 °С. При цьому показано можливість регулювання в'язучих властивостей матеріалу від швидко- до нормальнотужавіючих через відповідні зміни фазового складу.

3. Висновки

1. Використання багатотоннажних відходів агропромисловості – рисової лузги як техногенної сировини є перспективним у масовому виробництві мінеральних в'язучих матеріалів. При цьому, в тому числі для виготовлення вихідних сировинних сумішей.

2. Доцільність використання рисової лузги в технології в'язучих матеріалів визначається наявністю у хімічному складі аморфного кремнезему з підвищеною реакційною здатністю в процесі структуроутворення силікатних систем при випалі.

3. Можлива кількість рисової лузги у досліджених вихідних сировинних сумішах залежить від типу мінеральних в'язучих та основної сировинної бази їх виробництва – різновидів карбонатних та кремнезем-глиноземистих компонентів:

– при виготовленні в'язучого матеріалу низькотемпературного випалу можливий вміст лузги становить 4,3-27,7 мас. % при використанні мергелю, 20-40 мас. % при використанні систем вапняк-лузга-каолін і вапняк-лузга-зола виносу;

– при виготовленні клінкеру можливий вміст лузги становить 6-18 мас.% при використанні системи вапняк-глина-рисова лузга.

4. Встановлено особливості фазоутворення при випалі досліджуваних сумішей, що залежать від хіміко-мінералогічного складу компонентів та максимальної температури випалу і проявляються у диференціації ступеню розвитку і кількісного співвідношення клінкерних фаз.

Список літератури:

1. Удачкин И.Б., Пашенко А.А., Черняк Л.П., Захарченко П.В., Семидидько А.С., Мясникова Е.А. Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов. Київ : Будівельник, 1988. 104 с.

2. Пашенко А.А., Мясникова Е.А., Евсютин Е.Р. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ. Київ : Вища шк., 1990. 223 с.

3. Allen D.T., Benmanesh N. Wastes as Raw Materials. The Greening of Industrial Ecosystems. Washington : National Academy Press, 1994. P. 69–89.

4. Современные способы утилизации отходов сельского хозяйства. URL: <http://knowledge.allbest.ru/ecology/d-3c0b65625b3bc78b5d43b88521306c27.html>

5. Rice Husk Ash Market. URL: <https://www.transparencymarketresearch.com/rice-husk-ash-market.html>

6. L. Sun, K. Gong. Silicon-based materials from rice husks and their applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. No. 40. P. 5861–5877.

7. Отходы от переработки риса. URL: <http://clean-future.ru/info-othody-ot-pererabotki-risa.html>

8. Свідерський В.А., Черняк Л.П., Сангінова О.В., Дорогань Н.О., Цибенко М.Ю. Програмне забезпечення технології низькотемпературних в'язучих матеріалів. *Строительные материалы и изделия.* 2017. № 1-2 (93). С. 22–24.

9. Свідерський В.А., Черняк Л.П., Сангінова О.В., Дорогань Н.О., Сорока А. Комп'ютерні розрахунки та аналіз низькотемпературних в'язучих матеріалів : *Зб. матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції «Композиційні матеріали»*. Київ : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2017. С. 9–13.

10. ДСТУ Б В.2.7-91-99 Будівельні матеріали. В'язучі мінеральні. Класифікація. – Введ. 01.03.99. Київ : Держбуд України, 1999. 58 с.

11. Свідерський В.А., Черняк Л.П., Дорогань Н.О., Сорока А.С. Програмне забезпечення технології портландцементу. *Строительные материалы и изделия.* Київ, 2014. № 1 (84). С. 16–17.

References:

1. Udachkyn Y.B., Pashchenko A.A., Cherniak L.P., Zakharchenko P.V., Semydydko A.S., Miasnykova E.A. (1988) Kompleksnoe razvitie syrevoy bazyi promyshlennosti stroitelnykh materialov [Comprehensive development of the raw material base of the building materials industry]. Kyiv: Budivelnyk, 104 p.
2. Pashchenko A.A., Miasnykova E.A., Evsiutyn E.R. (1990) Energoberegayushchie i bezothodnyie tehnologii polucheniya vyazhuschikh veschestv [Energy-saving and waste-free technologies for the production of binders]. Kyiv: Vyshcha shk., 223 p.
3. Allen D.T., Benmanesh N. (1994) Wastes as Raw Materials. The Greening of Industrial Ecosystems. Washington: National Academy Press, pp. 69–89.
4. Sovremennyye sposobyi utilizatsii othodov selskogo hozyaystva [Modern methods of recycling agricultural waste]. Available at: <http://knowledge.allbest.ru/ecology/d-3c0b65625b3bc78b5d43b88521306c27.html>
5. Rice Husk Ash Market. Available at: <https://www.transparencymarketresearch.com/rice-husk-ash-market.html>
6. L. Sun, K. Gong (2001) Silicon-based materials from rice husks and their applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, no. 40, pp. 5861–5877.
7. Othodyi ot pererabotki risa [Waste from rice processing]. Available at: <http://clean-future.ru/info-othody-ot-pererabotki-risa.html>
8. Sviderskyi V.A., Cherniak L.P., Sanhinova O.V., Dorohan N.O., Tsybenko M. Iu. (2017) Prohramne zabezpechennia tekhnologii nyzkotemperaturnykh viazhuchykh materialiv [Low-temperature binder technology software]. *Stroytelnye materialy y yzdelyia*, vol. 1-2 (93), pp. 22–24.
9. Sviderskyi V.A., Cherniak L.P., Sanhinova O.V., Dorohan N.O., Soroka A. (2017) Kompiuterni rozrakhunky ta analiz nyzkotemperaturnykh viazhuchykh materialiv [Computer calculations and analysis of low-temperature binders]. *Zb. Materialy Kh Mizhnarodnoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii "Kompozytsiini materialy"*. Kyiv: NTUU "KPI im. Ihoria Sikorskoho", pp. 9–13.
10. DSTU B V.2.7-91-99 Budivelni materialy. Viazhuchi mineralni. Klasyfikatsiia. Vved. 01.03.99. Kyiv: Derzhbud Ukrainy, 1999. 58 p.
11. Sviderskyi V.A., Cherniak L.P., Dorohan N.O., Soroka A.S. (2014) Prohramne zabezpechennia tekhnologii portlandtsementu [Portland cement technology software]. *Stroytelnye materialy y yzdelyia*. Kyiv, vol. 1 (84), pp. 16–17.