

УДК 691.5

ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ, МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ, НА СВОЙСТВА ГАЗОГИПСОБЕТОНА*Л.М. Парфенова, Лю Цзянинь, Г.О. Ципан, Чжан Синьсинь*

Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой, Республика Беларусь
e-mail: l.parfenova@psu.by

Представлены результаты исследований влияния количества газообразующей добавки на основе минерализованной серной кислотой рисовой шелухи на прочность и плотность газогипсобетона. Установлено оптимальное количество в составе газогипсобетона газообразующей добавки. Определен оптимальный состав газогипсобетона и его основные физико-механические характеристики, включая плотность, прочность, коэффициент теплопроводности и звукоизоляционные свойства.

Ключевые слова: *рисовая шелуха, серная кислота, золошлаковые отходы, гипсовое вяжущее, газогипсобетоны.*

THE INFLUENCE OF A GAS-FORMING ADDITIVE BASED ON RICE HUSK MINERALIZED WITH SULFURIC ACID ON THE PROPERTIES OF GAS-GYPSUM CONCRETE*L. Parfenova, Liu Jianguyin, G. Tsipan, Zhang Xinxin*

Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk, Republic of Belarus
e-mail: l.parfenova@psu.by

The results of studies of the influence of the amount of gas-forming additive based on rice husk mineralized with sulfuric acid on the strength and density of gas-gypsum concrete are presented. The optimal amount of gas-forming additive in the composition of gas-gypsum concrete has been established. The optimal composition of gas-gypsum concrete and its main physical and mechanical characteristics, including density, strength, thermal conductivity and sound insulation properties, have been determined.

Keywords: *rice husk, sulfuric acid, ash and slag waste, gypsum binder, gas-gypsum concrete.*

Введение. Одной из важнейших проблем современного строительства является возведение объектов из экологичных материалов с высокими энергосберегающими характеристиками. С этой точки зрения, гипсовые материалы имеют ряд преимуществ: природный гипс – экологически чистое, нетоксичное вещество; при производстве гипсовых вяжущих в окружающую среду не выделяется CO₂ и другие вредные компоненты; простота и экономичность производства гипсовых вяжущих. Снизить плотность для достижения более высоких теплотехнических характеристик позволяет создание пористой структуры за счет использования газообразователей, а повысить рентабельность и регулировать свойства возможно путем использования в составе газогипсовых материалов вторичного сырья, представляющего собой промышленные отходы, вопрос утилизации которых актуален во всем мире.

В 2010 году в Китае были утверждены руководящие принципы по утилизации золы-уноса и введен ряд сопутствующих мер, таких как финансирование или налоговые льготы для проектов, использующих золу-уноса [1]. Двенадцатый пятилетний план Китая (2011–2015 гг.) по комплекс-

ному использованию промышленных твердых отходов содержит целевой показатель по проценту использования выработанной золы-уноса. К 2015 году правительство КНР отчиталось об успешном выполнении целевого показателя в 70% утилизации золошлаковых отходов (ЗШО) от годового объема образования.

Наибольшая доля утилизируемых ЗШО в Китае (около 90%) приходится на строительную отрасль. В частности, золошлаки используются в производстве цементных, бетонных и прочих строительных материалов. Применение ЗШО в качестве добавки в цемент и бетон в Китае практикуется с 1950-х годов с целью замещения некоторых глинистых материалов, кремнезема или глиноземсодержащих материалов. Добавление ЗШО в смесь для газобетонных блоков получило широкое распространение в связи с наличием экономических выгод использования данного направления утилизации золошлаков – снижение потребности в энергии на термическую обработку материалов [2].

Утилизация золошлаковых отходов актуальна и для Республики Беларусь. В настоящее время в ГПО «Белэнерго» на местных видах топлива работает 10 теплоэлектростанций. В качестве топлива используются: щепка топливная, брикеты топливные на основе торфа, лигнин, топливо торфо-древесное. Объем золошлаковых отходов, образующихся в течение года, составляет около 13 тыс. тонн, находится на золоотвалах 119,8 тыс. тонн [3].

Для уменьшения расхода гипсового вяжущего и уменьшения деформации изделий при сушке в формовочную массу вводятся органические или неорганические заполнители. Заполнителем для газогипсобетонных материалов могут служить отходы производства риса – рисовая шелуха. Рис относится к одной из трех основных сельскохозяйственных культур и является основным источником питания в Китае. После получения рисовых зерен рисовая солома и шелуха образуются как отходы. В отличие от соломы, рисовая шелуха очень устойчива к процессам гниения и не распадается в грунте благодаря наличию в ней диоксида кремния, поэтому использование в качестве удобрения не особо эффективно [4].

Существуют технологии получения из рисовой шелухи диоксида кремния, флотационного агента для обогащения свинцово-цинковых руд, кремниево-углеродного продукта, нитрида кремния, сырого биомасла, адсорбента, активированного угля [5–10]. В строительстве находит применение зола рисовой шелухи для замены микрокремнезема или как добавка в производстве ячеистых бетонов [11, 12]. Однако, существующие способы утилизации рисовой шелухи являются трудо- и энергозатратными, в связи с чем большая часть ее не утилизируется, что увеличивает экологическую нагрузку на окружающую среду.

В этой связи значительный интерес представляет использование рисовой шелухи без дополнительных технологических обработок в качестве структурообразующего материала в газогипсобетонах.

Характеристика материалов и методика проведения исследований. Для проведения экспериментальных исследований использовался гипс строительный «Тайфун Мастер» № 35 марки Г-5 III А производства ООО «Тайфун» по ГОСТ 1251. Время начала схватывания гипса составило 5 мин. 30 сек., время окончания схватывания – 17 мин. 5 сек. Коэффициент нормальной густоты – 0,68. Вода для затворения вяжущего и гипсобетона соответствовала требованиям ГОСТ 23732. В экспериментальных исследованиях использовался суперпластификатор Стахемент 2000-М ТУ ВУ 800013176.004-2011 и кислота серная техническая по ГОСТ 2184. В качестве органического заполнителя использовались рисовая шелуха. В состав рисовой шелухи входя 62,2% целлюлозы, 21,8% лигнина и 16,0% неограниченных веществ [13]. Насыпная плотность рисовой шелухи составила 118 кг/м³. Частицы шелухи имели длину 5–7 мм. Влажность составила 1,2%. Внешний вид рисовой шелухи показан на рисунке 1.



Рисунок 1. – Рисовая шелуха

В составе гипсобетона использовалась золошлаковая смесь, образующаяся на Белорусской ГРЭС г.п. Ореховск Витебской области при сжигании топливной смеси из 50% древесной щепы и 50% торфа. Золошлаковую смесь высушивали при температуре 120°C. В экспериментах использовалась фракция, прошедшая через сито № 008. Насыпная плотность золы составила 960 кг/м³, влажность – 6%.

Определение реологических и физико-механических свойств гипсового вяжущего и газогипсобетона выполнялось с использованием методов испытаний, регламентированных действующими стандартами ГОСТ 23789, ГОСТ 10180, ГОСТ 21718. Коэффициент теплопроводности измеряли на приборе ИТП - МГ4 (Россия) на образцах плит размером 250×250×50 мм по СТБ 1618. Звукоизоляционные свойства газогипсобетона изучались с использованием учебной акустической камеры.

Экспериментальная часть. Изучение влияния количества газообразователя на прочность гипсобетона выполнялось на составе с соотношением компонентов гипс : зола : вода = 1 : 0,2 : 0,64. Суперпластификатор Стахемент 2000-М вводился в количестве 0,2% от массы гипсового вяжущего. В качестве газообразователя использовалась серная кислота. Для проведения экспериментальных исследований концентрированная серная кислота (96–98%) разбавлялась до концентрации 50%. Подача серной кислоты в зологипсовое вяжущее осуществлялось с использованием «носителя», в качестве которого использовался органический наполнитель в виде рисовой шелухи. Получение газообразующей добавки осуществляли путем минерализации рисовой шелухи 50% раствором серной кислоты, для чего в пластмассовую емкость с находящимся в ней наполнителем вливали серную кислоту в количестве 50% от массы наполнителя и интенсивно перемешивали в течение 5 минут для получения равномерного насыщения частиц наполнителя кислотой. Минерализация рисовой шелухи выполнена по технологии, предложенной в изобретении [14], где в качестве «носителя» рассматривались опилки.

Минерализованную рисовую шелуху вводили в зологипсовое вяжущее в количестве 1%, 2%, 3% и 5% от массы гипсового вяжущего. Из поризованной смеси изготавливались образцы-кубов с ребром длиной 70 мм, которые после извлечения из форм хранились в помещении в течение 3-х суток при температуре 23 °С и влажности 50%. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. – Влияние количества газообразователя на прочность газогипсобетона

Обозначение состава	Минерализованная рисовая шелуха, % от массы гипсового вяжущего	Плотность, кг/м ³	Прочность на сжатие образцов-кубов, МПа	Влажность образцов- кубов, %	Поправочные коэффициенты по ГОСТ 10180		Прочность на сжатие бетона, МПа	Класс по прочности бетона по ГОСТ 25820
					на влажность бетона	масштабный коэффициент		
Б0	-	1340	6,44	12,9	1,029	0,9	5,9	В 5,0
Б1	1	1293	5,98	12,6	1,026	0,9	5,5	В 5,0
Б2	2	1236	6,36	12,2	1,026	0,9	5,9	В 5,0
Б3	3	1196	6,01	11,8	1,012	0,9	5,6	В 5,0
Б5	5	1152	4,64	10,2	1,00	0,9	4,3	В 3,5

Результаты эксперимента показывают, что увеличение количества минерализованной рисовой шелухи (порообразующей добавки) приводит к увеличению пористости бетона, о чем свидетельствует снижение значений плотности. Так, при введении порообразующей добавки в количестве 1%, 2%, 3% и 5% от массы гипсового вяжущего, плотность снизилась соответственно на 3,5%, 7,8%, 10,7%, 14%, прочность бетона снизилась соответственно на 7,1%; 1,2%; 6,7%, 28%.

Таким образом, при введении порообразующей добавки в количестве, не превышающем 3% от массы гипсового вяжущего, снижение прочности происходит не более чем на 7%.

Снижение плотности и при этом незначительные значения в снижении прочности могут быть объяснены армирующим эффектом рисовой шелухи, используемой в качестве «носителя» порообразующей добавки. Наилучший армирующий эффект получен при 2% от массы гипсового вяжущего порообразующей добавки (состав Б2), которая состоит из 1,33% рисовой шелухи и 0,67% серной кислоты. Для состава Б2 снижение прочности произошло всего на 1,2% при снижении плотности на 7,8%.

По значениям средней плотности, которые находятся в интервале от 1152 кг/м³ до 1293 кг/м³, полученные газогипсобетоны относятся к категории легких бетонов. По ГОСТ 25820 [15] прочность легких бетонов определяется по контрольным образцам согласно ГОСТ 10180 [16] с использованием поправочных коэффициентов, учитывающих влажность и размеры образцов. Расчет прочности бетона с учетом поправочных коэффициентов показал, что введение порообразующей добавки в количестве от 1% до 3% от массы гипсового вяжущего позволяет получить легкие газогипсобетоны класса В5.

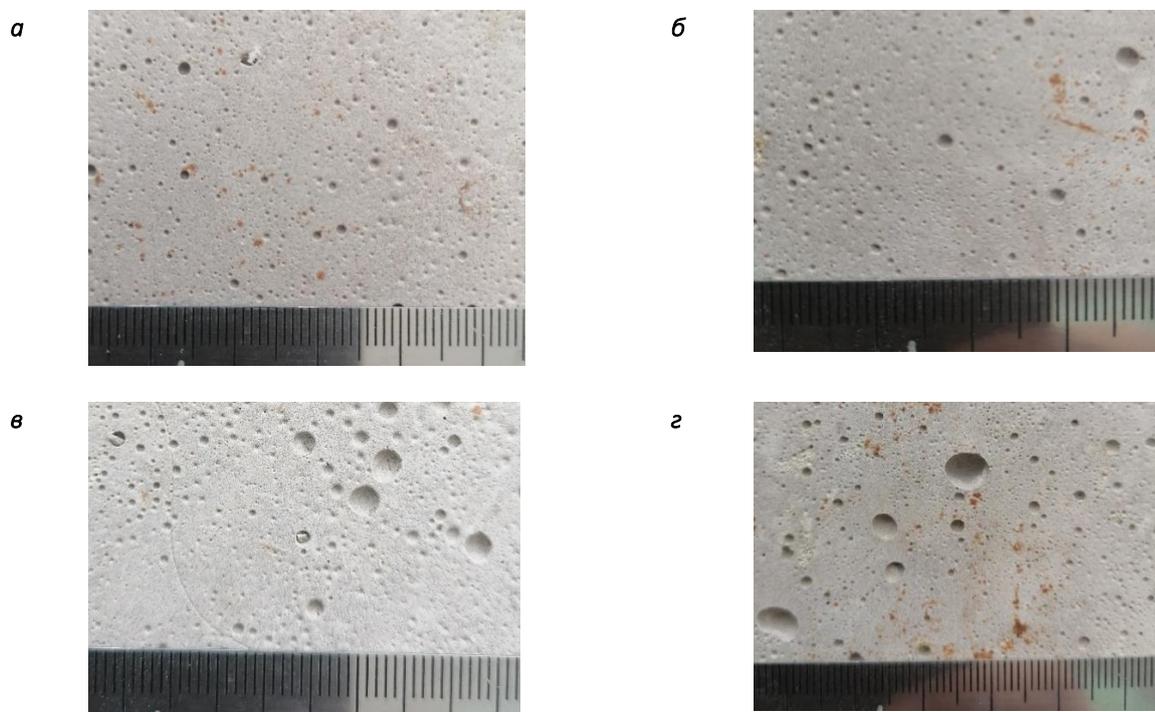
Для изучения макропористой структуры было выполнено фотографирование цифровым фотоаппаратом срезов образцов-кубов газогипсобетона с приложенной металлической линейкой с ценой деления 1 мм, для возможности определения размера полученных газовых отверстий.

Следует отметить, что процесс газообразования при изготовлении образцов начинался сразу после затворения бетонной смеси водой и продолжался в течение времени, соразмерного со временем начала схватывания гипсовой смеси, поэтому ко времени окончания процесса газообразования жидкая пенная газогипсовая смесь начинает твердеть и пузырьки выделяемого углекислого газа равномерно распределяются по всему объему газогипса.

Выделение углекислого газа в бетонной смеси при затворении ее водой происходит в результате реакции раствора серной кислоты с карбонатными включениями, содержащимися

в золагипсовом вяжущем. Минерализованные серной кислотой частицы рисовой шелухи разных размеров несут в себе разное количество кислоты, что является причиной образования в бетонной смеси газовых пузырьков различных размеров.

Пористая структура газогипсобетона представлена на рисунке 2.



а – 1% от массы гипсового вяжущего; *б* – 2% от массы гипсового вяжущего;
в – 3% от массы гипсового вяжущего; *г* – 5% от массы гипсового вяжущего

Рисунок 2. – Пористая структура газогипсобетона при количестве порообразующей добавки

Анализ фотографий показывает, что при введении порообразующей добавки в количестве 1% от массы гипсового вяжущего формируется мелкопористая макроструктура газогипсобетона с равномерным распределением пор по поверхности образца, при этом диаметр пор не превышает 1 мм. При увеличении количества порообразующей добавки до 2% от массы гипсового вяжущего в мелкопористой структуре появляются отдельные поры диаметром 1,5–2 мм. Увеличение количества порообразующей добавки до 3% и 5% от массы гипсового вяжущего приводит к увеличению количества крупных пор и размера межпорового пространства. Диаметр отдельных пор увеличивается до 2,5–3 мм и 3–5 мм соответственно при количестве порообразующей добавки соответственно 3% и 5% от массы гипсового вяжущего.

Согласно технологии получения газобетонов [17], структуру пор считают оптимальной при равномерном распределении их в виде полидисперсных по размеру, замкнутых, деформированных в правильные многогранники с глянцевой поверхностью припорового слоя, разделенных тонкими, плотными и одинаковыми по сечению межпоровыми перегородками.

Таким образом, оптимальная структура порового пространства получена при количестве порообразующей добавки, не превышающем 2% от массы гипсового вяжущего.

Для проведения исследований по определению теплопроводности и звукоизоляционных свойств были изготовлены и высушены по постоянной массе образцы газогипсобетона с соотношением компонентов: гипс : зола : вода = 1 : 0,2 : 0,64 с введением порообразующей

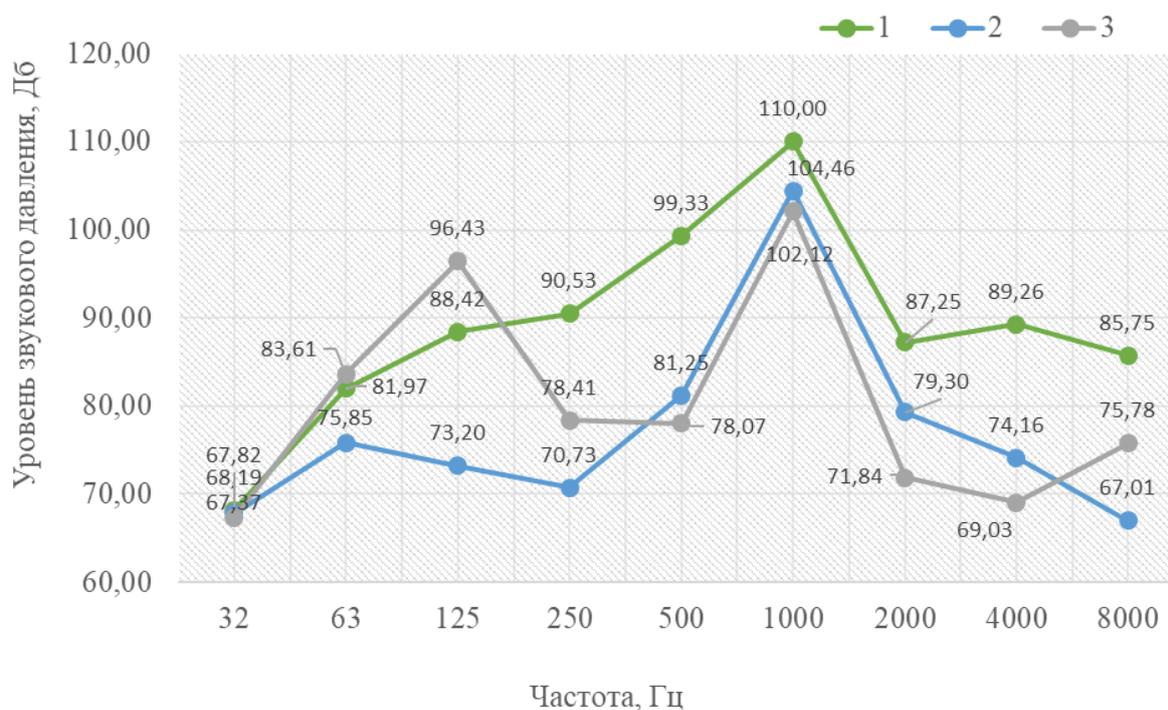
добавки на основе рисовой шелухи в количестве 2% от массы гипсового вяжущего и суперпластификатора Стахемент 2000-М в количестве 0,2% от массы гипсового вяжущего. Плотность сухих образцов составила 1160 кг/м³.

Коэффициент теплопроводности измеряли на приборе ИТП - МГ4 на образцах плит размером 250×250×50 мм. Измерения показали, что коэффициент теплопроводности газогипсобетона составляет 0,301 Вт/(м·К).

Звукоизоляционные свойства газогипсобетона определялись с помощью учебной акустической камеры на образцах плиты размером 500×500×100 мм. Измерения проводились по уровням звукового давления в октавных полосах частот со среднегеометрическими частотами 31,5; 63; 125; 250; 500; 1000; 2000; 4000 и 8000 Гц в соответствии с СН 2.04.01.2020 [18].

Для сравнения были выполнены измерения звукоизоляционных свойств экструдированного пенополистирола Пеноплэкс плотностью 19 кг/м³, теплопроводностью 0,034 Вт/(м·К). Для проведения эксперимента применялись образцы плиты размером 500×500×50 мм.

Результаты измерения звукоизоляционных свойств газогипсобетона и экструдированного пенополистирола представлены на рисунке 3.



1 – без панели; 2 – с панелью из газогипсобетона; 3 – с панелью из экструдированного пенополистирола

Рисунок 3. – Зависимость уровня звукового давления от частоты в камере

Анализ полученных результатов показывает, что на низких частотах в диапазоне от 32 до 300 Гц газогипсобетон, толщиной 100 мм, превосходит по своим звукоизоляционным свойствам экструдированный пенополистирол, толщиной 50 мм. Газогипсобетонная перегородка толщиной 100 мм обеспечивает максимальное снижение уровня шума на 15,22 Дб и 19,8 Дб соответственно при частотах 125 Гц и 250 Гц. Данный эффект объясняется тем, что на низких частотах звукоизоляция ограждения определяется резонансными явлениями и зависит от жесткости ограждения, его массы и внутреннего трения в материале [19].

Для качества звукоизоляции определяющее значение имеет эффективность в диапазоне от 100 до 300 Гц (в басовом диапазоне). Звукоизоляция в этом диапазоне показывает способность блокировать низкочастотные звуки, которые имеют большую длину волны и создают наибольший дискомфорт [19, 20]. Полученные результаты показывают, что звукоизолирующая способность газогипсобетона в диапазоне частот от 100 до 300 Гц составляет от 10 до 20 Дб, что позволяет сделать вывод об эффективности полученного газогипсобетона.

Выводы. Газообразующая добавка на основе минерализованной серной кислотой рисовой шелухи 2% от массы гипсового вяжущего, позволяет получить легкий газогипсобетон с оптимальной структурой порового пространства и высокими физико-механическими свойствами: марка по средней плотности D1100, класс по прочности B5, коэффициент теплопроводности $K = 0,301 \text{ Вт/(м К)}$, снижение уровня шума до 20 Дб в диапазоне частот от 100 до 300 Гц.

Разработанный состав сырьевой смеси для легкого газогипсобетона на основе зологипсовой композиции с использованием газообразующей добавки на основе минерализованной серной кислотой рисовой шелухи может быть рекомендован для изготовления методом литья стеновых блоков и перегородочных плит для эксплуатации в зданиях с относительной влажностью воздуха не более 60%.

ЛИТЕРАТУРА

1. He Y., Luo Q., Hu H. Situation analysis and countermeasures of China's fly ash pollution prevention and control // *Procedia Environmental Sciences*. – 2012. – Т. 16. – С. 690–696.
2. Золотова, И. Ю. Бенчмаркинг зарубежного опыта утилизации продуктов сжигания твердого топлива угольных ТЭС / И.Ю. Золотова // *Инновации и инвестиции*. – 2020. – № 7. – С. 123–128.
3. Разуева, Е. А. Кинетика твердения золошлакощелочного вяжущего / Е. А. Разуева, Л. М. Парфенова // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F, Строительство. Прикладные науки*. – 2019. – № 16. – С. 35–40.
4. Сергиенко, В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи / В.И. Сергиенко, Л.А. Земнухова, А.Г. Егоров, Е.Д. Шкорина, Н.С. Василюк // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2004. –Т. 48, № 3. – С. 116–124.
5. Нго Хонг Нгия Комплексная переработка отходов рисового производства с получением материалов для очистки газовых и жидких сред: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08; 05.21.03. – Казань. – 2019. – 16 с.
6. Chandrasekhar, S. Review processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview / S. Chandrasekhar, K. G. Satyanarayana, P. N. Pramada, P. Raghavan, and T. N. Gupta // *J. Mater. Sci.* – 2003. – Vol. 38. – No. 15. – P. 3159–3168.
7. Нгуен Мань Хиеу Процессы термической переработки рисовой шелухи при получении активированного углеродного материала и их аппаратурное обеспечение : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08. – Томск. – 2018. – 24 с.
8. Manoj Kumar Reddy, P. Preparation of activated carbons from biowaste: effect of surface functional groups on methylene blue adsorption / P. Manoj Kumar Reddy, K. Krushnamurty, S.K. Mahammadunnisa, A. Dayamani, Ch. Subrahmanyam // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2015. – V. 12. – Is. 4. – P. 1363–1372.
9. Холмейдик, А. Н. Получение, состав и свойства кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.01. – Владивосток. – 2016. – 25 с.
10. Аунг Хтут Тху Получение композиционных материалов на основе продуктов переработки рисовой шелухи: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11. – Москва. – 2020. – 202 с.

11. Нгуен Динь Чинь Высокопрочные бетоны с применением комплексных органоминеральных модификаторов, содержащих золу рисовой шелухи, золу-уноса и суперпластификатор: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. – Москва. – 2012. – 26 с.
12. Данг Ши Лан Высокоэффективный пенобетон с применением золы рисовой шелухи : дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. – Москва. – 2006. – 168 с.
13. Davide Barana, Anika Salanti, Marco Orlandi, Danish S. Ali, Luca Zoia. Biorefinery process for the simultaneous recovery of lignin, hemicelluloses, cellulose nanocrystals and silica from rice husk and Arundodonax. *Industrial Crops and Products* 86. – 2016. – P. 31–39.
14. Смесь для производства газогипса: Патент RU 2552238 / А.В. Веселов, А.Л. Кришан. – Опубл.: 10.06.2015.
15. Бетоны легкие. Технические условия: ГОСТ 25820-2014. – Взамен ГОСТ 25820-2000; введ. 01.07.2015. – М.: Стандартинформ, 2015. – 19 с.
16. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам: ГОСТ 10180-2012. – Взамен ГОСТ 10180-90; введ. 01.07.2013. – М.: Стандартинформ, 2013. – 36 с.
17. Сулейманова, Л.А. Газобетон неавтоклавного твердения на композиционных вяжущих: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Л.А. Сулейманова; БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2013. – 39 с.
18. Защита от шума: СН 2.04.01.2020. – Введен 04.01.2021. – Мн.: Минстрой архитектуры, 2020. – 52 с.
19. Хисматуллин, Ш.Ш. Техническая акустика: учебное пособие / Ш.Ш. Хисматуллин, Г.Г. Хисматуллина, И.В. Ефремов. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2008. – 281 с.
20. Онлайн сравнение материалов для звукоизоляции (рейтинг материалов) с сортировками [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ecosp.by>. – Дата доступа: 10.03.2022.