

**УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ” – ШТИП  
ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ**

---



**Природни ресурси и технологии  
Natural resources and technology**

**декември 2017  
December 2017**

**ГОДИНА 11  
БРОЈ 11**

**VOLUME XI  
NO 11**

---

**UNIVERSITY “GOCE DELCEV” – STIP  
FACULTY OF NATURAL AND TECHNICAL SCIENCES**

---

**ПРИРОДНИ РЕСУРСИ И ТЕХНОЛОГИИ**  
**NATURAL RESOURCES AND TECHNOLOGY**

**За издавачот**

Проф. д-р Зоран Десподов

**Издавачки совет**

Проф. д-р Блажо Боев  
Проф. д-р Зоран Панов  
Проф. д-р Борис Крстев  
Проф. д-р Мирјана Голомеова  
Проф. д-р Благој Голомеов  
Проф. д-р Зоран Десподов  
Доц. д-р Дејан Мираковски  
Проф. д-р Кимет Фетаху  
Проф. д-р Ѓорѓи Радулов

**Editorial board**

Prof. Blazo Boev, Ph.D  
Prof. Zoran Panov, Ph.D  
Prof. Boris Krstev, Ph.D  
Prof. Mirjana Golomeova, Ph.D  
Prof. Blagoj Golomeov, Ph.D  
Prof. Zoran Despodov, Ph.D  
Ass. Prof. Dejan Mirakovski, Ph.D  
Prof. Kimet Fetahu, Ph.D  
Prof. Gorgi Radulov, Ph.D

**Редакциски одбор**

Проф. д-р Зоран Панов  
Проф. д-р Борис Крстев  
Проф. д-р Мирјана Голомеова  
Проф. д-р Благој Голомеов  
Проф. д-р Зоран Десподов  
Доц. д-р Дејан Мираковски

**Editorial staff**

Prof. Zoran Panov, Ph.D  
Prof. Boris Krstev, Ph.D  
Prof. Mirjana Golomeova, Ph.D  
Prof. Blagoj Golomeov, Ph.D  
Prof. Zoran Despodov, Ph.D  
Ass. Prof. Dejan Mirakovski, Ph.D

**Главен и одговорен уредник**

Проф. д-р Мирјана Голомеова

**Managing & Editor in chief**

Prof. Mirjana Golomeova, Ph.D

**Јазично уредување**

Даница Гавриловска-Атанасовска  
(македонски јазик)

**Language editor**

Danica Gavrilovska-Atanasovska  
(macedonian language)

**Техничко уредување**

Славе Димитров  
Благој Михов

**Technical editor**

Slave Dimitrov  
Blagoj Mihov

**Редакција и администрација**

Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип  
Факултет за природни и технички науки  
ул. „Гоце Делчев“ 89, Штип  
Р. Македонија

**Address of the editorial office**

Goce Delcev University - Stip  
Faculty of Natural and Technical Sciences  
Goce Delcev 89, Stip  
R. Macedonia

---

## С о д р ж и н а

<b>Стојанче Мијалковски, Зоран Десподов, Ванчо Аџиски, Николинка Донева</b> НАЧИНИ ЗА ИЗРАБОТКА НА ГЕОДЕТСКИ ПОДЛОГИ ЗА ПОТРЕБИ ВО РУДАРСТВОТО И ГЕОЛОГИЈАТА .....	5
<b>Николинка Донева, Зоран Десподов, Дејан Мираковски, Марија Хаџи-Николова, Дејан Ивановски</b> УТВРДУВАЊЕ НА ЕФЕКТИТЕ ОД ИЗРАБОТКА НА ХОДНИК ВО РУДА И ЦИПОЛИН СО ПРИМЕНА НА РАЗЛИЧНИ СИСТЕМИ ЗА ИНИЦИРАЊЕ .....	17
<b>Ванчо Аџиски, Зоран Десподов, Дејан Мираковски, Стојанче Мијалковски</b> МЕТОДОЛОГИЈА ЗА СИМУЛАЦИЈА НА КАМИОНСКИОТ ТРАНСПОРТ ВО РУДНИЦИТЕ ЗА ПОДЗЕМНА ЕКСПЛОАТАЦИЈА .....	25
<b>Иван Боев, Блажо Боев</b> СИЛИЦИСКИ ВУЛКАНИЗАМ НА КОЖУФ ПЛАНИНА ДОКАЖАН СО ПРИСУСТВОТО НА ТРИДИМИТ И ПЕРЛИТ ВО ВИСОКО-SiO <sub>2</sub> СЕДИМЕНТНИТЕ КАРПИ ВО КАЛДЕРАТА АЛШАР .....	33
<b>Тена Шијакова-Иванова, Филип Јовановски, Виолета Стојанова, Виолета Стефанова, Крсто Блажев</b> МИНЕРАЛОШКО-ПЕТРОГРАФСКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ГРАНОДИОРИТИТЕ ВО БЛИЗИНА НА С.БОНЧЕ, ПРИЛЕП .....	43
<b>Виолета Стојанова, Гоше Петров, Тена Шијакова-Иванова</b> МИКРОФОСИЛИ И НИВНА ПРИМЕНА ВО ИСТРАЖУВАЊЕТО НА НАФТА И ГАС .....	51
<b>Војо Мирчовски, Горги Димов, Дарко Герасимов</b> EXPLOITATION AND HYDROGEOLOGICAL PARAMETERS OF HYDROGEO THERMAL SYSTEM SPA KEZHNOVICA - STIP .....	57
<b>Благица Донева, Марјан Делипетрев, Горги Димов, Крсто Блажев</b> ГРАВИТАЦИСКО ПОЛЕ НА РЕПУБЛИКА МАКЕДОНИЈА .....	67
<b>Крсто Наумовски, Борис Крстев, Горан Басовски, Тијана Тодева, Александар Крстев</b> СОСТОЈБИ И ВЛИЈАНИЕ ОД ИНДУСТРИСКИ ПРОЦЕСИ И АТМОСФЕРСКИ ПРИЛИКИ НА АЕРОЗАГАДУВАЊЕТО ВО СКОПСКИОТ И ПОЛОШКИОТ РЕГИОН .....	75
<b>V.Krstev, K. Naumovski, A. Krstev, B. Golomeov, M. Golomeova, A. Zendelska, T. Todeva</b> AIR POLLUTION IN SURROUNDING ENVIRONMENT OF DOMESTIC MINES – AMBIENT AIR AND PLANT DUST .....	83
<b>Славица Михова, Марија Хаџи-Николова, Дејан Мираковски, Николинка Донева</b> ПЕРСОНАЛНА ИЗЛОЖЕНОСТ НА БУЧАВА НА РАБОТНИЦИТЕ ВО МЕТАЛНАТА ИНДУСТРИЈА .....	89

---

<b>Иван Боев, Блажо Боев</b> ХЛОРАРГИРИТ И АКАНТИТ ВО ПМ-10 ЧЕСТИЧКИТЕ ВО ОБЛАСТА ТИКВЕШ .....	95
<b>Сања Симевска, Мирјана Голомеова, Афродита Зенделска</b> КОНТРОЛА НА КВАЛИТЕТОТ НА ВОДАТА ВО ПСОВ - БЕРОВО .....	101
<b>Зоран Стоилов, Борис Крстев, Мирјана Голомеова, Афродита Зенделска</b> ИСПИТУВАЊЕ НА КВАЛИТЕТОТ НА ПОДЗЕМНИТЕ ВОДИ ВО ДЕЛ ОД ИСТОЧНА МАКЕДОНИЈА.....	113
<b>Ацо Јаневски, Крсто Блажев, Киро Мојсов, Дарко Андроников</b> ДОБИВАЊЕ НА СИЛИЦИУМ ДИОКСИДОТ ОД ОРИЗОВА ЛУШПИ .....	121
<b>Марија Миленкоска, Зоран Десподов</b> ЛОГИСТИЧКАТА ПОДГОТВЕНОСТ НА КЛУЧНИТЕ ИНСТИТУЦИИ ВО ОПШТИНА ШТИП ЗА УПРАВУВАЊЕ СО КРИЗНИ СОСТОЈБИ .....	127
<b>Петар Намичев, Екатерина Намичева</b> КОНСТРУКТИВНИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ТРАДИЦИОНАЛНАТА ГРАДСКА КУЌА ОД 19-ОТ ВЕК ВО ШТИП .....	139

# ДОБИВАЊЕ НА СИЛИЦИУМ ДИОКСИДОТ ОД ОРИЗОВА ЛУШПИ

## Ацо Јаневски<sup>1</sup>, Крсто Блажев<sup>1</sup>, Киро Мојсов<sup>1</sup>, Дарко Андроников<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Технолошко технички факултет, Универзитет „Гоце Делчев“, Штип  
[aco.janevski@ugd.edu.mk](mailto:aco.janevski@ugd.edu.mk)

Стручен труд УДК: 628.477

### Апстракт

Оризот како култура се одгледува во Република Македонија претежно во Кочанската Котлина. Површините на кои се одгледува се од 3 500 – 6 500 ha, со производство од 19 000 – 35 000 тони ориз. Имајќи во предвид дека околу 22 % од масата отпаѓа на лушпа, која се третира како отпад. Сериозен е проблемот на преработувачите со нејзино депонирање. При нејзино согорување се добиваат 13-16 MJ/kg и околу 20-25 % пепел во кој има 90-95 % силициум диоксид. Пепелта во земјите големи производители на ориз се користи за добивање на преталожен, чист силициум диоксид. Ова се прави во поумерени услови од конвенционалните, температури до 100°C и атмосферски притисок. Се добива аморфен силициум диоксид со добри адсорбентски својства, кој се користи и во индустријата за гума, лепила и сл., а претставува основа за неорганската синтеза на силициумови соединенија и електронската индустрија. Количините силициум диоксид кои би можеле да се добијат од оризот произведен во Кочанско се помеѓу 680 и 1260 тони чист силициум диоксид. Не е за потценување и количината на натриум сулфат кој се добива како додатен производ и енергијата ослободена при согорувањето на лушпите и определени фази во технолошката постапка

**Клучни зборови:** *оризови лушпи, пепел, натриум силикат, аморфен силициум, таложење, натриум сулфат*

## PRODUCTION OF SILICA FROM RICE HUSK

### Aco Janevski<sup>1</sup>, Krsto Blazev<sup>1</sup>, Kiro Mojsov<sup>1</sup>, Darko Andronikov<sup>1</sup>

Faculty for Technology, Goce Delcev University, Stip, Macedonia  
[aco.janevski@ugd.edu.mk](mailto:aco.janevski@ugd.edu.mk)

### Abstract

Rice as a crops is grown in the Republic of Macedonia, mostly in the Kocani valley. The areas that are grown are from 3500-6500 ha, with production of 19 000 - 35 000 tons of rice. Bearing in mind that about 22% of the mass belongs to a rice husk, which is treated as a waste, the problem of the processors is serious with its disposal. In combustion, they give 13-16 MJ / kg and about 20-25% ash with 85-95% silica. Rice husk ash (RHA) in large producer countries is used to produce a precipitated, pure silica. This is done in more moderate conditions than conventional, temperatures up to 100 °C and atmospheric pressure. Amorphous silica with good adsorption properties is obtained, which is also used in the rubber, adhesive industry and is the basis for the inorganic synthesis of silicon compounds and the electronics industry. The quantities of silicon dioxide that could be obtained from rice produced in Kocani are between 1160 and 1550 tons of pure silica.

It is not for underestimation and the amount of sodium sulphate obtained as an added product and the energy released during combustion of the rice husk and certain stages in the technological process

**Key words:** *rice husk, ash, sodium silicate, amorphous silica, precipitation, sodium sulphate*

### 1. Вовед

Силициум диоксидот (SiO<sub>2</sub>) се наоѓа како гел, како и во кристален и аморфен облик. Тој е најзастапениот материјал во Земјината кора, меѓутоа при производството на чист SiO<sub>2</sub> со конвенционални методи се троши многу енергија. Различните индустриски процеси, кои ги вклучуваат конвенционалните суровини, бараат високи температури на печките (повеќе од 700°C). Во последните години направени се повеќе студии за добивањето на SiO<sub>2</sub> од оризовите лушпи кои се богати со силициум и се препорачуваат алтернативни методи за добивање на чист силициум диоксид од пепелта која се добива со согорување на истите. При овие постапки условите се поумерени и не се користи толку енергија [6].

Во земјите кои се големи производители на ориз оризовите лушпи се користат како енергенс, а складирањето на пепелта претставува еколошки проблем. Поради тоа нејзината употреба за добивање на производ, како што е силициум диоксидот и најразлични производи од него има повеќекратна корист.

Во Р. Македонија се произведува ориз главно во Кочанското подрачје и тоа во зависност од годината од 3 500 до 6 500 ha [1]. Оризот произведен во овој дел од земјата важи за еден од поквалитетните во регионот. Наградуван е на повеќе манифестации вклучувајќи ја и онаа добиена во 2000 година на

меѓународниот саем за технолошки иновации „Еурека“ во Брисел, Белгија. Оризот произведен во Кочанско го има добиено и признанието „Grand prix“ - Најдоброто од Македонија.

Оризовата лушпа која се добива со лупење на оризовото зрно претставува 22 проценти од неговата маса и третманот е, главно, како земјоделски отпад. Само еден мал дел се користи за добивање на пелети за греење, бидејќи калоричната вредност е (13-16 MJ/kg) [5].

Количеството на пепел добиено при согорување е 20-30 %, а тој содржи 85-95 проценти на аморфен силициум, кој има порозна структура со добри апсорбенски својства. Лесно се раствора во раствор на NaOH при  $pH > 10$  на 80-90 °C, што овозможува добивање на повеќе производи како: ултрачист силициум, силициум хидрид, разни типови на зеолити, силикагел и сл., кои имаат висока цена на пазарот [2, 3, 5].

Целта на овој труд е да даде увид во количините и карактеристиките на суровините, методите за добивање на SiO<sub>2</sub> од оризовите лушпи, карактеристиките на производот, неговата употреба, како и можностите за негово производство во Р. Македонија.

## 2. Карактеристики на суровините

Приносот на зрно ориз по хектар во РМ е околу 5 тони по хектар или ако се земе минималната засеана површина од 3 500 ha вкупната количина на оризово зрно е 17 500 тони од што се добиваат околу 5 800 тони оризова лушпа која претставува сериозен проблем за депонирање на фабриците кои ја преработуваат оризовата арпа (нелупеното оризово зрно). Во 2015 и 2016 година производството на ориз е 30 527 и 24 792 тони ориз или 8 610 и 6 992 тони оризови лушпи [1].

На слика 1 е прикажано одлагалиште на лушпите на компанијата „Мак млин“ во Чешиново, една од поголемите компании за преработка на оризово зрно.

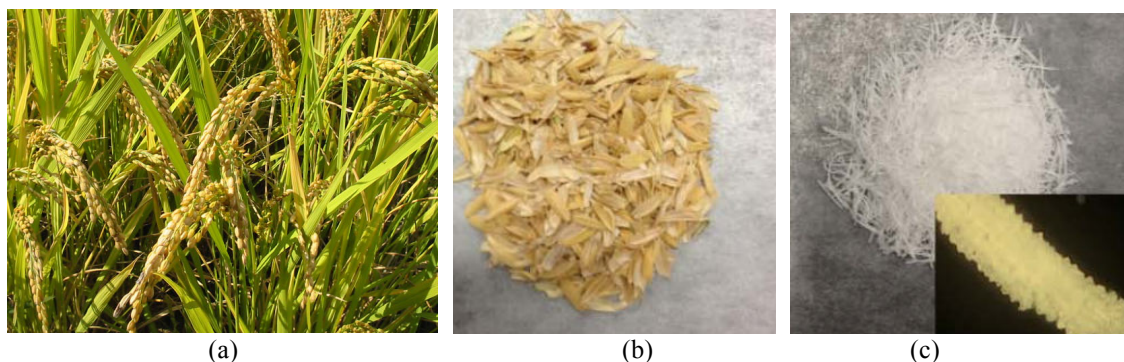
Со согорување на овие количества на лушпи може да се добијат најмалку 1 160 тони пепел богат со силициум или според податоците за 2015 и 2016 г. 1 722 и 1 538 тони соодветно.



Слика 1. Фотографија на одлагалиште на оризови лушпи на „Мак млин“ во Чешиново  
Figure 1. Picture at landfill of rice husk on company Mak Mlin Cesinovo

Силициумот добиен со согорување на оризовите лушпи е од биогена природа и тоа од силициумовата киселина Si(OH)<sub>4</sub> која полимеризира и се таложи во мембраните на клетките во оризовата лушпа и како резултат на овој факт тие се кршливи и абразивни.

Органскиот дел на лушпата (слика 1) се состои од 20-25 % лигнин, 15 % хемицелулоза и 40-45 % целулоза. Хемискиот состав е даден во табела 1 од каде што се гледа дека најзастапен е јаглеродот, со 37,5 %, пред кислородот со околу 36,6. Високото присуство на јаглерод овозможува и карбонизација на лушпите и развивање на постапки за добивање на активен јаглен.



Слика 2. Фотографии на: (a) оризови растенија, (b) оризови лушпи и (c) пепел од оризови лушпи  
Figure 2. Photographs of: a) rice plants, b) rice husks, and (v) rice husk ash (rha)

Табела 1. Состав на оризовите лушпи  
Table 1. Composition of rice husk

Елемент	Количество (%)
Јаглерод	37,5
Водород	5,4
Кислород	36,6
Азот	0,5
Пепел	20,0

Со потполно согорување на лушпата се добиваат околу 20 % бел прав со аморфна структура (слика 2, в). Структурата на правот е порозна што придонесува до мала насипна тежина на пепелта која е 120-140 kg/m<sup>3</sup>. Температурата на топење на вака добиената пепел е 1740 °C, а на вриење 2 230°C. Големината на честичките е до 10 µm.

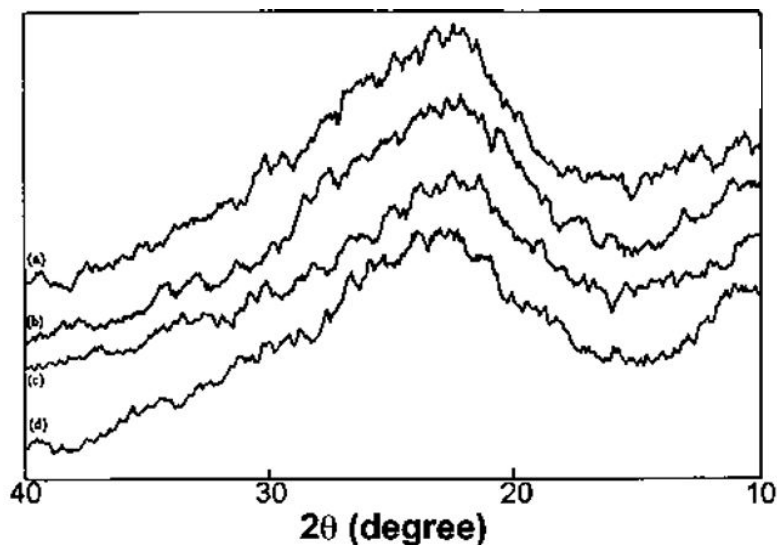
Во пепелта добиена од лушпи согорени без претходен третман се наоѓаат и железен и алуминиум оксид, меѓутоа ако лушпите претходно се третираат со хлороводородна киселина (HCl), таа ги извлекува металите од лушпите и количествата на метали во пепелта значајно се намалуваат.

Табела 2. Состав на пепел од оризови лушпи  
Table 2. Composition of rice husk ash (rha)

Соединение	Количество (%)	
	Нетретирани	Третирани со HCl
SiO <sub>2</sub>	90,5	96,15
CaO	1,48	0,73
MgO	1,23	0,06
MnO	1,094	/
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,54	0,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,21	0,48
други	2,946	2,44

Разликите може да се видат во табела 2.

Температурата на согорување може значајно да влијае на количеството на аморфна фаза. Доколку температурата е повисока од 1 000°C, на дифрактограмите на така добиената пепел се појавуваат остри ленти што укажува на појавата на кристални фракции на силициумот.



Слика 3. Рентгенски дифрактограми на пепел од оризови лушпи согорени во воздух на различни температури на согорување (a) 400°C (b) 600°C (c) 750°C и (d) 900°C.

Figure 3: X-Ray diffraction of rice husk ash (RHA) produced in air at different temperatures (a) 400°C (b) 600°C (c) 750°C and (d) 900°C.

Ова придонесува на порозноста и другите карактеристики на добиениот материјал, бидејќи во определени индустрии пепелта се користи без доработка [4].

### 3. Добивање на чист SiO<sub>2</sub>

Ова е релативно нов процес на добивање на силициум диоксид, каде што како суровина се користи пепел од оризови лушпи, кој потоа реагира со натриум хидроксид и се добива натриум силикат, односно водено стакло. Тоа се третира со сулфурна киселина и се таложи чист SiO<sub>2</sub>, а како додатен производ се добива Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [6].

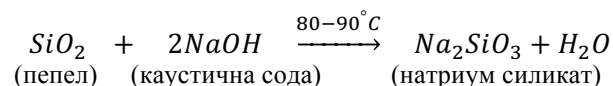
Добивањето на суров силикат од оризовите лушпи е доста едноставен процес, со согорување на лушпите во печка при контролирани услови и добиениот бел пепел е доказ за успешно изведен процес и чистота на пепелта.

Основните фази во добивање на преталожен силициум диоксид се:

- добивање на силициум диоксид од оризовите лушпи;
- растворување на силициум диоксидот во раствор од натриум хидроксид,
- таложење и издвојување на чистиот силициум диоксид.

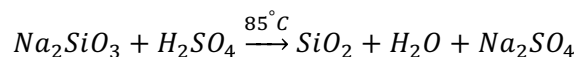
#### 3.1. Опис на процесот

За разлика од конвенционалните процеси каде што реакцијата на SiO<sub>2</sub> и NaOH се одвива на температура помеѓу 180 – 200°C и притисок 5-6 атмосфери, реакцијата на SiO<sub>2</sub> од пепелта, кој има порозна структура и ниска гранулација, се одвива на температури нешто пониски од 100°C и атмосферски притисок при што се добива натриум силикат. Реакцијата се одвива на *pH* повисока од 10 и е дадена со равенката:



По завршување на реакцијата се филтрираат продуктите и се добива безбоен и транспарентен раствор кој содржи околу 15 масени проценти, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

Во втората фаза се таложи силициум диоксидот од раствор на натриум силикат со сулфурна киселина. Овој процес е многу егзотермен и условите на таложење треба да се контролираат. Температурата треба да е помеѓу 80 и 90°C, а притисокот атмосферски. Таложењето се одвива до постигнување на кисела средина, а реакцијата е дадена со равенката:





Додавањето на сулфурна киселина се одвива бавно, со силно мешање, сè додека не се постигне кисела средина што укажува на фактот дека целокупното количество на натриум силикат е исталожен како силициум диоксид. Се добива бел талог од  $\text{SiO}_2$  во воден раствор од  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Талогот и растворот се одвојуваат со филтрирање и талогот се промива со деминерализирана вода од остатоците на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , степенот на чистина се определува кондуктометриски. По отстранување на сулфатите силикатот се суши и се добива бел аморфен прав.

Растворот од натриум сулфат се концентрира и се таложи и се добива уште еден продукт.

Треба да се напомене дека неколку постапки се егзотермни и се добива енергија која може да се искористи за самиот процес, а тоа се:

- постапката на третирање на оризовите лушпи со солна киселина;
- согорувањето на оризовите лушпи;
- постапката на таложење на силициум диоксид.

#### 4. Употреба на $\text{SiO}_2$ добиен од оризова лушпа

Силициум диоксидот добиен со таложење има широка употреба како пример би навеле дека само во Индија се користат некаде околу 16 000 тони. Секоја година пазарот просечно расте околу 8 %.

Се употребува како:

- Зајакнувач на еластомерни производи
- Зајакнувач на силиконска гума
- Зајакнувачки материјал во автомобилските гуми
- Додаток во плаштовите на електричните кабли
- Конституент на лепилата за поврзување на невулканизирана гума со текстил
- Полнител во термопластичните композити
- Полнител во PVC кој се употребува за обложување на подови
- Како носач на супстанции при најразлични формулации
- Апсорбент
- Во пастите за заби за контрола на реолошките својства и како абразив
- Средство против создавање на пена
- Прочистувач и стабилизатор на пиво
- Како додаток во козметиката
- Топлински изолациски материјал (специјално подготвени силика гелови)
- Како средство за одвлажнување на воздух и други гасови
- Како средство за филтрирање и бистрење на сокови.

#### 5. Заклучок

Оризовите лушпи се третираат како аграрен отпад и претставуваат проблем за преработувачите на оризова арпа. Поради нивната висока калорична вредност би требало да се направат напори тие контролирано да се согорат и да се искористат како енергенс. Остатокот од согорување (пепел) кој претставува околу 20 % , содржи околу 90 % аморфен силициум.

Количеството од минимум 1 160 (за 2015 и 2016 год. - 1 722 и 1 538) тони пепел богат со аморфен силициум, кој годишно би бил на располагање, е солидна основа за воведување на економски исплатлива постапка за добивање на чист аморфен силициум. На тој начин аграрниот отпад кој е проблематичен за депонирање би станал енергетски извор и база за производство на вреден производ.

#### Користена литература

- [1] Државен завод за статистика, *Соопштение Број 5.1.17.04 „Земјоделски површини и растително производство 2016“*, <http://www.stat.gov.mk/pdf/2017/5.1.17.04.pdf>
- [2] Liu, N, Huo, K, McDowell, M, Zhao, J (2013) Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes, *Scientific Reports*, 1-6
- [3] Manique, M , Faccini, S, , Onorevoli, B, Benvenuti, E, Caramã, E (2012) *Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil*, *Fuel*, 56-61
- [4] Naskar, M, Kundu, D, Chatterjee, M, (2011) *Coral-like hydroxy sodalite particles from rice husk ash as silica source*, *Materials Letters*, 3408-3410
- [5] Rice Knowledge Bank, *Using rice husk for energy production*, <http://www.knowledgebank.irri.org/step-by-step-production/postharvest/rice-by-products/rice-husk/using-rice-husk-for-energy-production>
- [6] Todkar, B, Deorukhar, O, Deshmukh, S, (2016) *Extraction of Silica from Rice Husk*, *International Journal of Engineering Research and Development*, 69-74