

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОТХОДОВ РИСОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Гриднева Т.В., Ляшенко А.А., Сорока П.И., д-р техн. наук, проф., Рябик П.В., к.т.н, доц.  
Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный  
химико-технологический университет», г. Днепропетровск

*Исследованы физико-химические свойства порошков диоксида кремния, полученных из исходной рисовой шелухи и из остатков после двойной экстракции углеродсодержащих соединений и неорганических примесей металлов. Показано, что из исходной рисовой шелухи можно получить диоксид кремния технической квалификации, так как в нем содержатся примесь углерода и неорганических соединений металлов. Диоксид кремния без примесей металлов и углерода можно получить из остатка после двойной экстракции.*

*Physical and chemical properties of powders dioxide silicon, received of an initial rice peel and the rests after double extraction are investigated. From an initial rice peel it is possible to receive dioxide silicon of technical qualification as in it the impurity of carbon and inorganic connections of metals contain. Dioxide silicon without impurity of metals and carbon it is possible to receive from the rest after double extraction.*

Ключевые слова: диоксид кремния, рисовая шелуха, свойства, экстракция.

Рис выращивают в более чем 100 странах мира на площадях, которые ежегодно занимают около 150 млн. га, а его производство составляет порядка полмиллиарда тонн.

Рисовые системы Украины занимают 62,2 тыс. га, из которых в Херсонской области – 17,8 тыс. га (28,6 %), АР Крым – 31,4 тыс. га (50,5 %), Одесской области – 13,0 тыс. га (20,9%). Производство риса в Украине составляет около 150 тыс. тонн из них 20 – 22 масс.% составляет рисовая шелуха (30 – 33 тыс.тонн ).

Зерно риса находится в оболочке, которую ученые называют цветочной чешуей, а производственные - шелухой. Рисовая шелуха (РШ) имеет более широкий спектр применения. Ее используют для упаковки, изготовления абразивов, термо- и звукоизоляторов, сорбентов для очистки воды, воздуха от пыли, для улучшения структуры грунтов, наполнителя для пластмасс, смол, строительных материалов, добавки в корм животным и птицам.

Отходы от производства риса отличаются по своему химическому составу от всех других злаковых культур большим содержанием диоксида кремния.

Рисовая шелуха по химическому составу состоит из органических соединений (75 – 85 %масс), от 19 до 23 % масс. диоксида кремния и до 5 % неорганических примесей металлов. Органическая часть рисовой шелухи состоит в основном из целлюлозы и лигнина. В связи с этим рисовая шелуха может быть ценным сырьевым источником для получения диоксида кремния различной квалификации.

Отличительными признаками разрабатываемого процесса получения диоксида кремния из РШ от существующих технологий является предварительная химическая обработка измельченной РШ (фракция 100 – 150 мкм) с последующей термической обработкой в воздушной среде. Химическое воздействие на РШ способствует снижению содержания органических соединений и, таким образом, углерода, а так же удалению неорганических примесей – соединений металлов (К, Са, Mg, Fe).

Разработанный способ позволяет получать диоксид кремния высокой квалификации (степень чистоты – 99,9 %). [ 1,2]

В работах [3,4] приведены результаты экспериментов по изучению стадии предварительной химической подготовки рисовой шелухи в различных технологических режимах. Разработаны три способа предварительной химической подготовки РШ для получения диоксида кремния: экстракция лигнина из РШ, экстракция целлюлозы из РШ, экстракция лигнина из РШ с последующей экстракцией целлюлозы (двойная обработка).

Показано, что в первом способе максимальная степень экстракции лигнина из РШ достигает 27 – 30 масс.% в течении 6 часов В качестве экстрагента использовали этиловый спирт с добавками минеральной кислоты в качестве катализатора

Во втором способе однократной экстракцией водным раствором минеральной кислоты из РШ экстрагируется 30 – 32 % масс. углеродсодержащего вещества (предположительно, аморфной целлюлозы).

Для более полного удаления органических соединений из РШ и неорганических примесей металлов промежуточный нерастворимый остаток, полученный после удаления лигнина из РШ при однократной обработке, подвергали последующей вторичной обработке кислотным экстрагентом (третий способ). Максимальная степень экстракции углеродсодержащих соединений (предположительно кристаллической целлюлозы и остатков лигнина) достигала 50 – 57% масс.

Дальнейшие исследования направлены на изучение химического состава исходной рисовой шелухи и остатка, полученного после двойной экстракции рисовой шелухи, а также конечного продукта – диоксида кремния.

Проводились исследования образцов исходной рисовой шелухи и остатков после двойной экстракции методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Экспериментальные данные по первому методу были получены с помощью ИК – спектрометра «Specord M – 80» в области оптического диапазона  $\nu = 800 \div 3500 \text{ см}^{-1}$ , а рентгенофазовые исследования проводились с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН – 3 в интервале углов отражения  $2\Theta = 10 \div 80^\circ$  в  $\text{Cu} - \text{K}\alpha$  – излучении по стандартным методикам. [ 5]

Идентификация полос поглощения ИК-спектров исследуемых образцов проводилась на основании литературных данных [5].

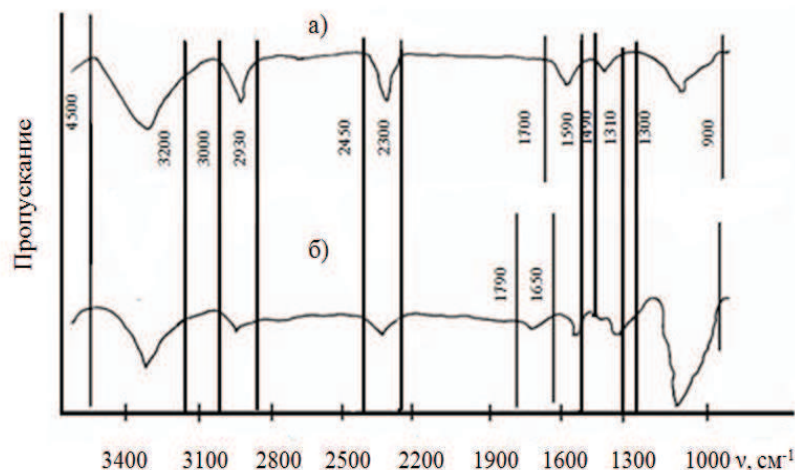
ИК-спектры исходной рисовой шелухи и остатка после двойной экстракции углеродсодержащих компонентов приведены на рис. 1.

Идентификацией полос поглощения подтверждено наличие следующих химических связей в ИК-спектре образце исходной рисовой шелухе (рис. 1,а):  $\text{O}-\text{H}$  ( $\nu=3450-3100 \text{ см}^{-1}$ );  $\text{C}-\text{H}$  ( $\nu=3000-2930 \text{ см}^{-1}$ );  $\text{C}\equiv\text{C}$  ( $\nu=2450-2300 \text{ см}^{-1}$ );  $\text{C}-\text{C}$  ( $\nu=1660-1590 \text{ см}^{-1}$ );  $\text{C}-\text{O}$  ( $\nu=1490-1310 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{Si}-\text{O}$ ;  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ;  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  ( $\nu=1300-850 \text{ см}^{-1}$ ).

ИК-спектр нерастворимого остатка после двойной экстракции (рис. 1,б), характеризуется малыми интенсивностями полос поглощения, соответствующими химическим связям, как лигнина ( $\nu=3000-2930 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu=2450-2300 \text{ см}^{-1}$ ), так и целлюлозы ( $\nu=1660-1590 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu=1490-1310 \text{ см}^{-1}$ ).

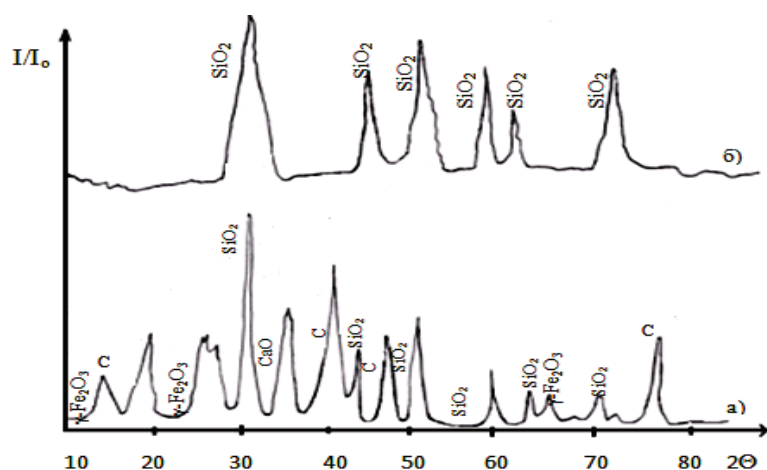
Значительно возросла интенсивность полосы поглощения, соответствующая химическим связям диоксида кремния ( $\nu=1300-850 \text{ см}^{-1}$ ). Следовательно, нерастворимый остаток после двойной экстракции имеет самое низкое содержание углеродсодержащих компонентов и наиболее высокую концентрацию диоксида кремния.

С целью определения примесей в конечном целевом продукте, из образца исходной рисовой шелухи и нерастворимого остатка после двойной экстракции был получен кристаллический диоксид кремния, который исследовался рентгенофазовым методом. Результаты рентгенофазового анализа представлены в виде дифрактограмм на рис. 2.



а) образец исходной рисовой шелухи;  
б) образец остатка после двойной экстракции углеродсодержащих компонентов и неорганических примесей металлов.

**Рис. 1 – ИК – спектры образцов из рисовой шелухи**



*a –  $SiO_2$  – из исходной рисовой шелухи;  
б –  $SiO_2$  – из остатка после двойной экстракции*

**Рис. 2 – Рентгеновские дифрактограммы образцов кристаллического диоксида кремния**

Как видно из рис. 2,а, кристаллический диоксид кремния, полученный из исходной рисовой шелухи содержит примеси  $\gamma$ -оксида железа, оксида кальция и углерода.

Кристаллический  $SiO_2$ , полученный из нерастворимого остатка после двойной экстракции не содержит примесей неорганических соединений металлов и углерода. (рис. 2,б)

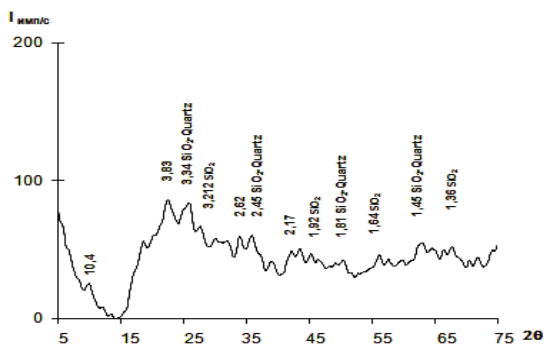
Все данные подтверждается химическими методами, проведенными по методикам [5,6], а также спектральным анализом.

Микрорентгено-спектральный анализ проводили при помощи растрового электромикроскопа РЭМ-МА 102-02 посредством энергодисперсионной спектрометрии.

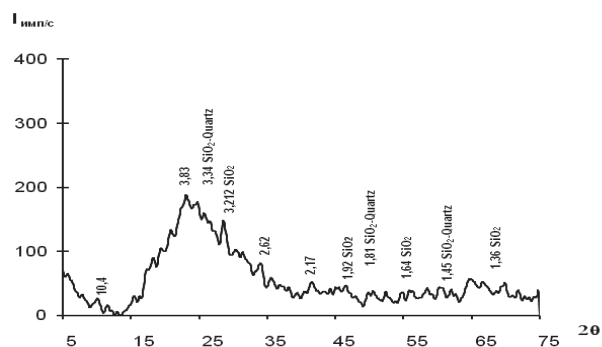
В результате проведенного анализа установлено, что полученный из исходной рисовой шелухи продукт в своем составе содержит примеси оксидов Ca, Mn, Cu, Al, Fe, K, Ba и, соответственно, диоксид кремния. Это свидетельствует о том, что из рисовой шелухи получен диоксид кремния технической квалификации. При исследовании химического состава установлена максимальная концентрация углерода (10,0–15,0 мас.%) и неорганических примесей металлов (2–5 мас.%) наблюдается в образце исходной рисовой шелухи.[6]

Продукт, полученный из образца после двойной экстракции, не содержит примесей металлов, что свидетельствует о чистоте полученного продукта.

Из рисовой шелухи был получен аморфный диоксид кремния различной квалификации. Аморфная структура целевого продукта подтверждается рентгенофазовыми исследованиями. Вид дифрактограмм, представленных на рис.3 и 4, свидетельствует об аморфной структуре диоксида кремния.



**Рис. 3 – Рентгеновская дифрактограмма образца диоксида кремния, полученного из исходной рисовой шелухи**



**Рис. 4 – Рентгеновская дифрактограмма образца диоксида кремния, полученного из образца после двойной экстракции углеродсодержащих компонентов и неорганических примесей металлов**

Вид дифрактограммы для диоксида кремния, полученного из исходной рисовой шелухи и после двойной экстракции углеродсодержащих компонентов аналогичный, (рис 3,4) что свидетельствует об аморфной структуре диоксида кремния.

Свойства порошков диоксида кремния были определены по стандартным методикам [7] и представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Свойства порошков диоксида кремния, полученного из рисовой шелухи**

Физико-химические показатели диоксида кремния, полученного из рисовой шелухи	Технический диоксид кремния	Диоксид кремния, полученный после двойной экстракции углеродсодержащих компонентов и неорганических примесей металлов
Внешний вид	Порошок серого цвета	Порошок белого цвета
Массовая доля влаги, %	1,2 – 1,5	0,9 – 1,2
pH водной вытяжки	7,0	6,5 – 6,8
Удельная поверхность по методу БЭТ, м <sup>2</sup> /г	30 – 35	35 – 40
Насыпная плотность (неуплотненного), кг/м <sup>3</sup>	235 – 257	217 – 230

Внешний вид порошков свидетельствует о наличии примесей. Порошок, полученный из исходной рисовой шелухи – серого цвета, что свидетельствует о наличии остаточного углерода и неорганических примесей металлов. Диоксид кремния, полученный после двойной экстракции углеродсодержащих компонентов – белого цвета, что свидетельствует о чистоте полученного продукта. Массовая доля влаги в образцах находится в пределах от 0,9 до 1,5%, pH водной вытяжки 6,5 – 7,0.

#### **Выводы**

Установлено, что:

1. Из исходной рисовой шелухи можно получить аморфный диоксид кремния технической квалификации, вследствие значительного содержания в нем примесей углерода 10–15 мас.% и неорганических соединений металлов (Ca, Mn, Cu, Al, Fe, K, Ba) 2–3 мас.%.

2. Из остатков после двойной экстракции углеродсодержащих органических компонентов и неорганических примесей металлов можно получить диоксид кремния со степенью чистоты 99,9%.

#### **Литература**

1. Пат. 88748 Україна, МПК С01В33/12. Спосіб одержання діоксиду кремнію із рисового лущиння/ Сорока П.Г., Гриднева Т.В. та ін.; заявник та патентовласник ДВНЗ «УДХТУ». - № а200813731; заяв. 28.11.08; опубл. 10.11.09, Бюл. №21
2. Сорока П.И., Тертышный О.А., Смирнова Е.С., Гриднева Т.В. Получение соединений кремния из отходов рисового производства. - Наукові праці Одеської нац. академії харчов. технологій. – 2006 – т. 2. - №28. - С. 4 -10.
3. Исследование процессов подготовки рисовой шелухи для получения диоксида кремния/ П.И.Сорока, О.А. Тертышный, Т.В. Гриднева, П.В. Рябик // Наукові праці Одеської Нац. академії харчов. технологій. – 2008. - № 32. С. 139-143.
4. Получение диоксида кремния из рисовой шелухи / Т.В. Гриднева, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, П.В. Рябик, Е.С. Смирнова // Збірник наукових праць Дніпродзержинського техн. ун-та. – 2008. – №2(10). – С. 100-102.
5. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ–ИК– и ЯМР– спектроскопии в органической химии. – М.: Химия. –1971.–363с.
6. Ровенский В.Т., Ломова Г.П., Палий И.С. О методах определения активной зольности растительного сырья. –Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1984 – № 1. С. 18-19.
7. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по общей технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – 449с.