

УДК 661.665.1.663.584.6

Т.В. ГРИДНЕВА, П.И. СОРОКА, Е.С. СМИРНОВА, А.А. БЕЛАЯ, П.В. РЯБИК

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБОВ ПОДГОТОВКИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СЫРЬЕВОГО МАТЕРИАЛА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Были изучены химический состав исходной рисовой шелухи и нерастворимых остатков рисовой шелухи после частичной экстракции из нее углеродсодержащих ингредиентов (целлюлозы и лигнина). Из исходной рисовой шелухи можно получить диоксид кремния технической квалификации, так как в нем содержатся примеси углерода и неорганических соединений металлов. Установлено, что диоксид кремния без примесей металлов и углерода образуется из нерастворимого остатка двойной обработки рисовой шелухи (последовательная экстракция лигнина и целлюлозы).

Рисовая шелуха (РШ) является ежегодно возобновляемым растительным отходом, который концентрируется в больших количествах на предприятиях по очистке риса.

Химический состав РШ включает органические соединения (75–85 мас.%) и неорганические соединения (15–25 мас.%). К основным органическим компонентам относятся лигнин и целлюлоза, а к неорганическим — кислородные соединения кремния и металлов. В связи с этим РШ может стать сырьевым источником для получения экологически чистого аморфного диоксида кремния по новой эффективной технологии.

Отличительными признаками разрабатываемого процесса получения аморфного диоксида кремния от существующих технологий является предварительная химическая обработка измельченной РШ (фракция 100–150 мкм) с последующим ее термоллизом в воздушной среде. Химическое воздействие на РШ способствует снижению содержания органических соединений и, таким образом, углерода, а так же удалению неорганических примесей — соединений металлов (K, Ca, Mg, Fe).

Разработанный способ позволяет получать аморфный диоксид кремния высокой квалификации (степень чистоты — 0,99). [1,2]

В ряде работ [3,4] приведены результаты экспериментов по изучению стадии предварительной химической подготовки РШ в различных технологических режимах. Разработаны три основных способа снижения углеродсодержащих веществ в РШ: экстракция лигнина из РШ, экстракция целлюлозы из РШ (одинарная обработка) и эк-

стракция лигнина с последующей экстракцией целлюлозы из РШ (двойная обработка). Показано, что в первом способе максимальная степень экстракции лигнина из РШ достигает 27–30 мас.%. 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 мас.% углеродсодержащего вещества (предположительно, аморфной целлюлозы).

Для более полного удаления органических соединений из РШ 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 мас.%.

Нерастворимые остатки, полученные по трем способам, могут служить сырьем в разрабатываемой технологии получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи.

Целью данной работы является изучение химического состава нерастворимых остатков и полученного из них конечного продукта — аморфного диоксида кремния. Исследования проводились с использованием методов ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Экспериментальные данные по первому методу были получены с помощью ИК-спектрометра «Specord M-80» в области оптического диапазона $\nu=800-3500 \text{ см}^{-1}$,

а рентгенофазовые исследования проводились с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в интервале углов отражения $2\Theta=10-80^\circ$ в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении по стандартным методикам.

Первоначально, для сравнения, были изучены ИК-спектры исходной измельченной рисовой шелухи. Литературные сведения по этому вопросу отсутствуют. Как указывалось ранее, РШ имеет в своем составе три основных ингредиента: целлюлозу, лигнин и кислородные соединения кремния, а также неорганические примеси металлов.

Целлюлоза представляет собой полисахарид, молекулы которого построены из звеньев β -D-глюкопиранозы, соединенных гликозидной связью. Эмпирическая формула целлюлозы $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ или $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$. На рис. 1 представлена структурная формула целлюлозы [5].

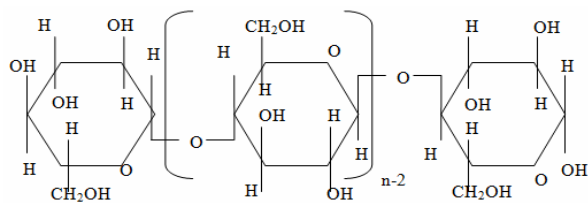


Рис. 1. Структурная формула целлюлозы

Таким образом, целлюлоза имеет следующие химические связи: простая $\text{C}-\text{C}$ связь, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{OH}$.

Лигнин относится к ароматической составляющей рисовой шелухи и представляет собой смесь нерегулярных разветвленных полимеров однородного строения. Макромолекулы лигнина построены из структурных единиц C_6-C_3 [5].

Установлены α -, β - и γ -структуры лигнина (рис. 2).

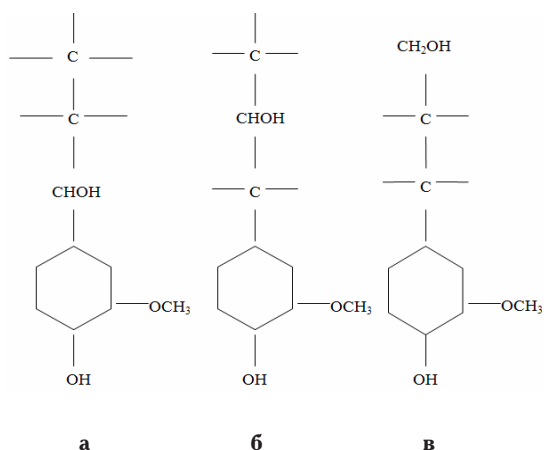


Рис. 2. Структурные формы лигнина: а – α -лигнин; б – β -лигнин, в – γ -лигнин

Таким образом, лигнин имеет следующие химические связи: $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{O}-\text{H}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

Следовательно, для исходной рисовой шелухи

будут характерны химические связи, соответствующие как целлюлозе, так и лигнину.

Идентификация полос поглощения ИК-спектров исследуемых образцов производилась на основании литературных данных [6], частично приведенных на рис. 3.

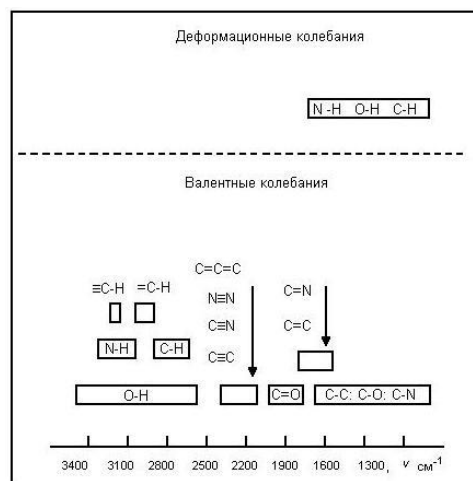


Рис. 3. Идентификационная схема химических связей ИК-спектров

ИК-спектры исходной рисовой шелухи (образец № 1) и нерастворимых остатков, полученных способами 1, 2, 3 (образец № 2, № 3, № 4, соответственно), которые приведены на рис. 4.

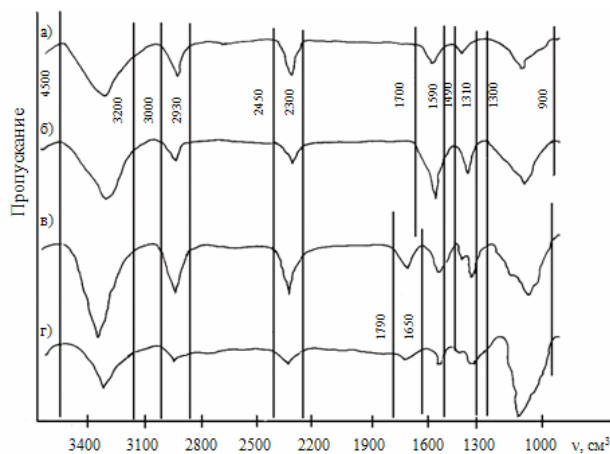


Рис. 4. ИК-спектры образцов из рисовой шелухи: а – образец № 1; б – образец № 2; в – образец № 3; г – образец № 4

Идентификацией полос поглощения подтверждено наличие следующих химических связей в ИК-спектре образца № 1 (рис. 4,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 $\text{Si}-\text{O}$; $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$; $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ ($\nu=1300-850 \text{ см}^{-1}$).

В ИК-спектре образца № 2, полученного первым способом, экстракцией лигнина, (рис. 4,б) присутствуют те же полосы поглощения, характерные для образца № 1, но при этом наблюдается снижение интенсивности полос при $\nu=3000-2930 \text{ см}^{-1}$ (С–Н-связь) и при $\nu=2450-2300 \text{ см}^{-1}$ (С \equiv С-связь), характерные для химического состава лигнина. Вместе с тем, увеличилась интенсивность полос поглощения при $\nu=1660-1590 \text{ см}^{-1}$ (простая С–С-связь); при $\nu=1490-1310 \text{ см}^{-1}$ (С–О-связь). Но наиболее значительно возросла интенсивность полосы поглощения при $\nu=1300-850 \text{ см}^{-1}$, характерные для кислородных соединений кремния. Такие изменения в ИК-спектре образца № 2 свидетельствует о снижении содержания в нём лигнина и увеличения содержания SiO_2 .

В ИК-спектре образца № 3, полученному по второму способу (кислотная экстракция целлюлозы), рис. 4,в, наблюдаются некоторые отличия от выше рассмотренных образцов. Так возросла интенсивность полос поглощения, характерных для О–Н, С \equiv С и С–Н-связей. Уменьшилась интенсивность полосы поглощения, относящихся к простой С–С-связи. Появились новые полосы поглощения невысокой интенсивности при $\nu=1790-1610 \text{ см}^{-1}$ и при $\nu=1450-1350 \text{ см}^{-1}$, которые можно идентифицировать для С=О и С–О-связей соответственно. Усилилась интенсивность полосы поглощения, характерная для кислородных связей кремния ($\nu=1300-850 \text{ см}^{-1}$). Такие изменения можно объяснить увеличением в нерастворимом остатке концентрации ароматической составляющей рисовой шелухи – лигнина, а также, его частичной конденсацией под воздействием минеральной кислоты. Содержание целлюлозы уменьшается за счет удаления ее аморфной части – гемицеллюлозы. При этом более эффективно, чем в 1-ом способе образуются кислородные соединения Si в результате разрыва Si–С-связей.

ИК-спектр нерастворимого остатка № 4 (рис. 4,г), полученного по третьему способу, (двойная обработка рисовой шелухи) 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 $\nu=1490-1310 \text{ см}^{-1}$).

Но значительно, по сравнению с образцом № 2 и № 3 возросла интенсивность полосы поглощения, соответствующая химическим связям диоксида кремния ($\nu=1300-850 \text{ см}^{-1}$). Следовательно, этот нерастворимый остаток имеет самое низкое содержание углеродсодержащих компонентов и наиболее высокую концентрацию диоксида кремния.

С целью определения примесей в конечном целевом продукте, из образца № 1 (исходная

рисовая шелуха) и нерастворимых остатков № 2, № 3, № 4 был получен кристаллический диоксид кремния, который исследовался рентгенофазовым анализом, результаты, которого в виде дифрактограмм представлены на рис. 5. Как видно из рис. 5,а, кристаллический SiO_2 , полученный из исходной рисовой шелухи (образец № 1) содержит примеси γ -оксида железа, оксида кальция и углерода.

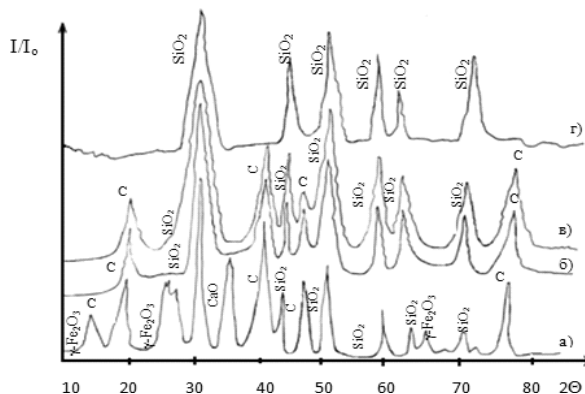


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов кристаллического диоксида кремния: а – SiO_2 – из исходной рисовой шелухи; б – SiO_2 – из нерастворимого остатка спиртово-кислотной экстракции; в – SiO_2 – из нерастворимого остатка кислотной экстракции; г – SiO_2 – из нерастворимого остатка двойной обработки

Кристаллический SiO_2 , полученный из нерастворимых остатков образцов № 2 и № 3 (рис. 5,б и 5,в соответственно) содержит примесь углерода. Чистый без примесей SiO_2 (рис. 5,г) был получен только из нерастворимого остатка двойной обработки рисовой шелухи (образец № 4).

Это подтверждается химическими методами, проведенными по методикам [7,8]. В результате, которых было установлено, что максимальная концентрация углерода (10,0–15,0 мас.%) и неорганических примесей металлов (2–3 мас.%) наблюдается в образце № 1, а минимальная – (0,01–0,03 мас.%) в образце нерастворимого остатка № 4. В образцах диоксида кремния из нерастворимых остатков № 2–4 неорганических примесей металлов не обнаружено. В образцах № 2 и № 3 содержание углерода находится в пределах 2,0–4,0 мас.% и 3,0–5,0 мас.%, соответственно. Эти данные хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа.

Из нерастворимых остатков № 2–4 был получен аморфный диоксид кремния различной квалификации. Аморфная структура целевого продукта подтверждается рентгенофазовыми исследованиями. Вид дифрактограммы, представленной на рис. 6, свидетельствует об аморфной структуре диоксида кремния, полученного из нерастворимого остатка рисовой шелухи после двойной обработки.

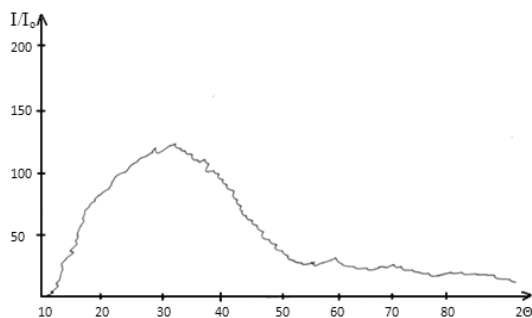


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма образца аморфного диоксида кремния, полученного из нерастворимого остатка рисовой шелухи после двойной обработки

Выводы

С использованием методов ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа нами было изучено влияние трех способов подготовки рисовой шелухи на химический состав сырьевого материала и целевого продукта — диоксида кремния.

Установлено, что:

1. Из исходной рисовой шелухи (образец № 1) можно получить аморфный диоксид кремния технической квалификации, вследствие значительного содержания в нем примесей углерода 10–15 мас. % и неорганических соединений металлов 2–3 мас. %.

2. Из нерастворимых остатков, полученных удалением из рисовой шелухи лигнина (спиртовокислотная экстракция) — образец № 2 и целлюлозы из рисовой шелухи (кислотная экстракция) — образец № 3 можно получить аморфный диоксид кремния без примесей неорганических соединений металлов, но с незначительным содержанием углерода. В образце № 2 остаточный углерод 2–4 мас. %, в образце № 3 — 3–5 мас. %.

3. Аморфный диоксид кремния высокой квалификации (степень чистоты 0,99) можно получить из сырья, подготовленного последовательной

двойной экстракцией углеродсодержащих органических компонентов из рисовой шелухи — образец № 4. Содержание остаточного углерода составляет 0,01–0,03 мас. %

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 88748 Україна, МПК С01В33/12. Спосіб одержання діоксиду кремнію із рисового лушпиння / Сорока П.Г., Гриднева Т.В. та ін. — № а200813731; Заяв. 28.11.08; Опубл. 10.11.09, Бюл. № 21. — 4 с.
2. Пат. Україна, МПК С01В33/12. Спосіб отримання карбиду кремнію із рисового лушпиння / Сорока П.Г., Біла А.О. та ін. — № а200813731; Заяв.; Опубл., Бюл. № 13. — 3 с.
3. Получение соединений кремния из отходов рисового производства / П.И. Сорока, О.А. Тертышный, Е.С. Смирнова, Т.В. Гриднева. — Наукові праці Одеської нац. академії харчов. технологій. — 2006. — Т.2. — № 28. — С.4-10.
4. 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.
5. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. — М.: Лесная промышленность. — 1964. — 368 с.
6. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: Химия. — 1971. — 363 с.
7. Попов О.В., Сорока П.Г. Дослідження процесу термічної обробки рисової лузги в середовищі повітря // Вопр. химии и хим. технологии. — 2005. — № 4. — С.152-154.
8. 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.

Поступила в редакцию 29.02.2012