

Т.В. ГРИДНЕВА, аспирант, **П.И. СОРОКА**, докт. техн. наук,
О.А. ТЕРТЫШНЫЙ, канд. техн. наук, ГВУЗ «УГХТУ»,
г. Днепропетровск

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Встановлені технологічні параметри процесу та розроблені способи одержання силіцій (IV) оксиду з рисового лушпиння. Проведені термодинамічні, кінетичні та експериментальні дослідження. На підставі термодинамічного аналізу процесу термічної обробки рисового лушпиння (РЛ) встановлена принципова можливість одержання силіцій (IV) оксиду з РЛ, температурний інтервал існування максимальної концентрації силіцій (IV) оксиду. На основі проведених експериментальних досліджень визначені технологічні параметри процесу одержання силіцій (IV) оксиду.

Technological parameters of process have been established and ways of reception dioxide silicon from a rice peel are developed. Are spent thermodynamic, kinetic and experimental researches. For reception dioxide silicon from a rice peel of the raised cleanliness, it is necessary preliminary chemical processing. Based on the spent experimental researches technological parameters of process of reception dioxide silicon have been defined.

Диоксид кремния используется в электронике, косметологии (зубные пасты, кремы), медицине (наполнитель для лекарств), электротехнике, в производстве строительных материалов и других отраслях промышленности.

В частности диоксид кремния применяют в производстве стекла, керамики, абразивов, бетонных изделий, в производстве резин и кремнеземистых огнеупоров.

Кристаллы кварца обладают пьезоэлектрическими свойствами и поэтому используются в радиотехнике и диоксид кремния зарегистрирован в пищевой промышленности в качестве пищевой добавки E551. В каждом конкретном случае к диоксиду кремния предъявляются те или иные требования, но основными являются степень чистоты и размер частиц [1].

Диоксид кремния получают из кремния, силиката натрия, кварцевого песка.

Безводные порошки диоксиду кремния с высокой удельной поверхностью получают химическим осаждением из газовой фазы путем сжигания паров SiCl_4 в смеси H_2 и O_2 , окислением и гидролизом паров сложных эфиров (пирогенный кремнезем), а также из SiF_4 (флуосил).

Существующие способы производства диоксида кремния энергоемки, дорогостоящие и не удовлетворяют потребителей ни по качеству, ни по стоимости [2].

В качестве сырья для получения диоксида кремния различной квалификации может служить рисовая шелуха (РШ). Она представляет собой много-тоннажный побочный продукт производства риса. Утилизация этого отхода представляет собой важную техническую задачу [3].

Ежегодно в Украине образуется около 200 тыс. тонн рисовой шелухи. В настоящее время РШ частично используется в качестве топлива, для упаковки различных материалов и кормовой добавки для животных.

В состав РШ входит лигнин, целлюлоза, около 22 % диоксида кремния и до 2 % неорганических примесей металлов. Из РШ можно получать диоксид кремния, фурфурол, ксилит, целлюлозу, лигнин, рисовое масло и др.

Использование рисовой шелухи позволит расширить сырьевую базу и создать эффективные, экологически безопасные производства.

Целью данной работы является определение технологических параметров процесса получения диоксида кремния на основе изучения и обобщения термодинамических, кинетических и экспериментальных исследований.

Для достижения поставленной цели необходимо провести термодинамические, кинетические исследования процесса получения диоксида кремния из рисовой шелухи. Определить влияние технологических параметров на процесс получения диоксида кремния. Выполнить экспериментальные исследования процесса получения диоксида кремния и определить влияние технологических параметров на физико-химические свойства продукта.

Определение принципиальной возможности получения диоксида кремния из РШ, установление температурного интервала существования максимального количества диоксида кремния осуществлялось на основе термодинамических расчетов. В результате термодинамических исследований определены физико-химические основы процесса получения диоксида кремния из РШ, а также условия образования в равновесном состоянии максимального количества диоксида кремния.

Термодинамические расчеты выполнялись с использованием стандартного программного комплекса ASTRA 4.0, который определяет равновесные составы на основе нахождения максимума энтропии системы.

Расчеты проводились в различных средах и при разном соотношении сырья: газовая фаза.

Исходная РШ имеет состав, мас. %: SiO_2 – 22,24; C – 35,77; O – 36,59; H – 5,05; N – 0,32.

Изучалась гетерогенная система элементного типа Si – O – C – H – N.

Исследования проводили в температурном интервале 300 – 2000 К при давлении 0,1 МПа [4].

Термодинамические расчеты показали нецелесообразность ведения термической обработки РШ при повышенном давлении.

Увеличение давления на порядок вызывает смещение границы образования и существование веществ в равновесных составах на 200 К в сторону более высоких температур.

Поэтому целесообразно вести процесс при давлении 0,1 МПа.

На рис. 1 представлены результаты исследования влияние добавки воздуха в систему на концентрацию конденсированного диоксида кремния и углерода при различных температурах процесса, без учета газовой фазы.

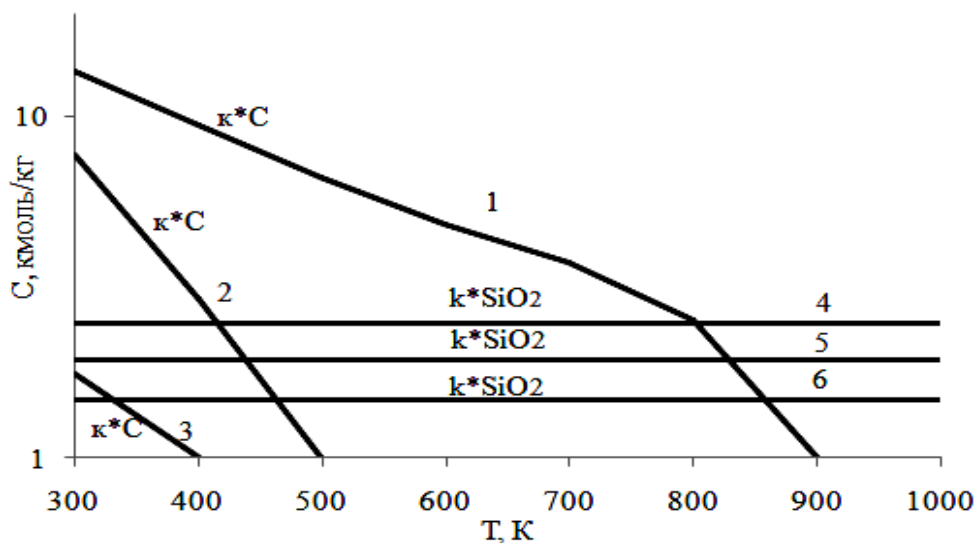


Рис. 1. Влияние добавки воздуха в систему на концентрацию конденсированного диоксида кремния и углерода при различных температурах процесса:
1, 4 – добавка воздуха 50 масс. %; 2, 5 – добавка воздуха 100 масс. %;
3, 6 – добавка воздуха 150 масс. %.

Анализируя рис. 1 можно сделать вывод, что при уменьшении доли воздуха в исходной реакционной смеси граница существования конденсированного углерода смещается в сторону более высоких температур вплоть до 900 К, а концентрация конденсированного диоксида кремния увеличивается.

Дальнейшее увеличение доли воздуха нецелесообразно, ввиду снижения концентрации диоксида кремния.

На рис. 2 представлена температурная зависимость равновесных составов системы при термообработке исходной РШ в присутствии 100 % воздуха при давлении 0,1 МПа.

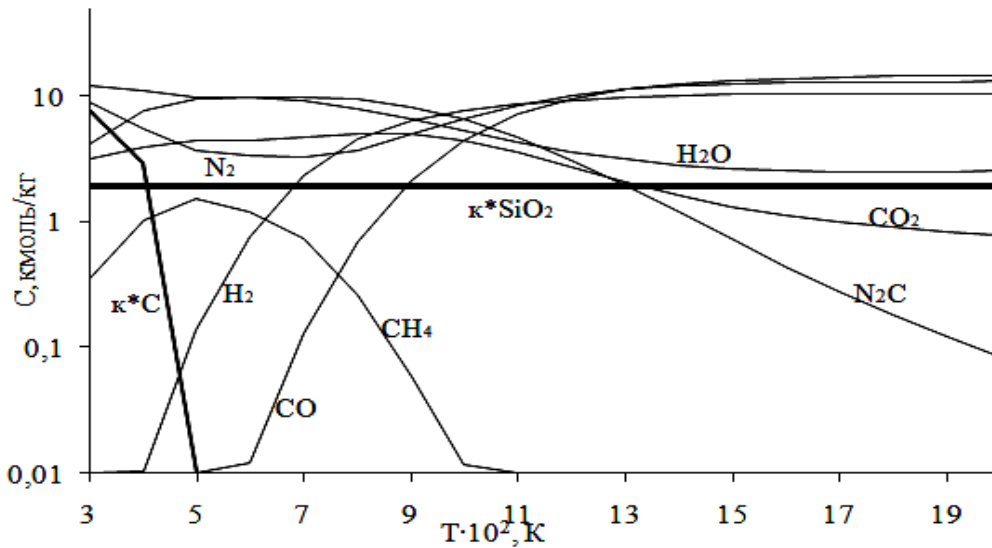


Рис. 2. Зависимость равновесных составов от температуры при термообработке РШ при давлении 0,1 МПа с добавкой 100 % воздуха

Как видно из рис. 2 в воздушной среде при добавке 100 % воздуха в интервале температур 300 – 500 К конденсированные фазы представлены диоксидом кремния и углеродом. Дальнейшее повышение температуры до 2000 К не изменяет концентрацию диоксида кремния в системе.

Для получения диоксида кремния из РШ выполняли следующие операции: промывка РШ водой, сушка и термическая обработка.

Термическая обработка РШ проводилась при температуре 650 – 750 °С, давлении 0,1 МПа в среде воздуха.

На рис. 3 представлена зависимость степени термического разложения РШ (α_T , масс. %) от продолжительности процесса.

Определяли степень термического разложения РШ по следующей зависимости:

$$a_T = \frac{m_K}{m_H} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где α_T – степень термического разложения РШ, мас. %; m_H – масса образца до термической обработки, г; m_K – масса образца после термической обработки, г.

Термический способ переработки РШ в диоксид кремния позволил получить конечный продукт технической квалификации, вследствие присутствия в конечном продукте примесей неорганических соединений металлов и остаточного углерода.

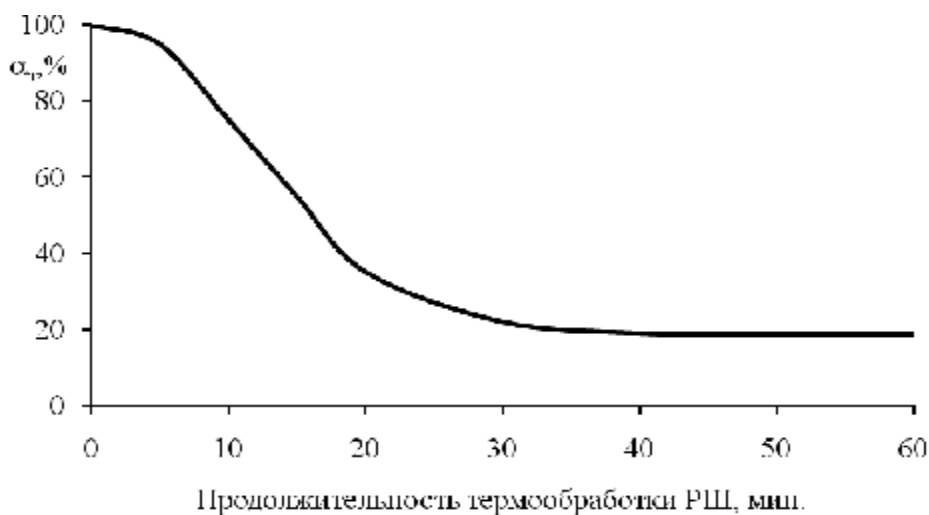


Рис. 3. Зависимость степени термического разложения РШ (α_T , масс. %) от продолжительности процесса в среде воздуха

Экспериментальные исследования были направлены на получение диоксида кремния повышенной чистоты.

Получение диоксида кремния повышенной чистоты возможно путем экстракции углеродсодержащих компонентов РШ (лигнин и целлюлоза) и неорганических примесей металлов [5, 6].

Исходная РШ покрыта пленкой, в структуру которой входит диоксид кремния. Эта пленка препятствует проникновению экстрагента к органической составляющей РШ.

Перед процессом химической обработки РШ подвергалась помолу. В результате измельчения пленка разрушается и дает возможность осуществления химической реакции.

Наиболее углеродсодержащим компонентом РШ является лигнин.

Он представляет собой трехмерный полимер ароматической природы.

Поэтому первоначально целесообразно экстрагировать из РШ лигнин с целью удаления углерода.

В ходе исследований было установлено, что лигнин из РШ может быть экстрагирован спиртами в присутствии добавки минеральной кислоты.

В качестве экстрагента был взят этиловый спирт 95 масс. % с добавкой от 2 до 3 масс. % соляной кислоты.

При использовании этилового спирта без добавки кислоты экстрагируется природный лигнин.

При этом степень экстракции не превышает 10 масс. %.

При введении в этиловый спирт добавки соляной кислоты, степень экстракции лигнина из РШ достигается до 30 мас. %.

При дальнейшем увеличении концентрации HCl в этиловом спирте степень экстракции лигнина практически не изменяется [5, 6].

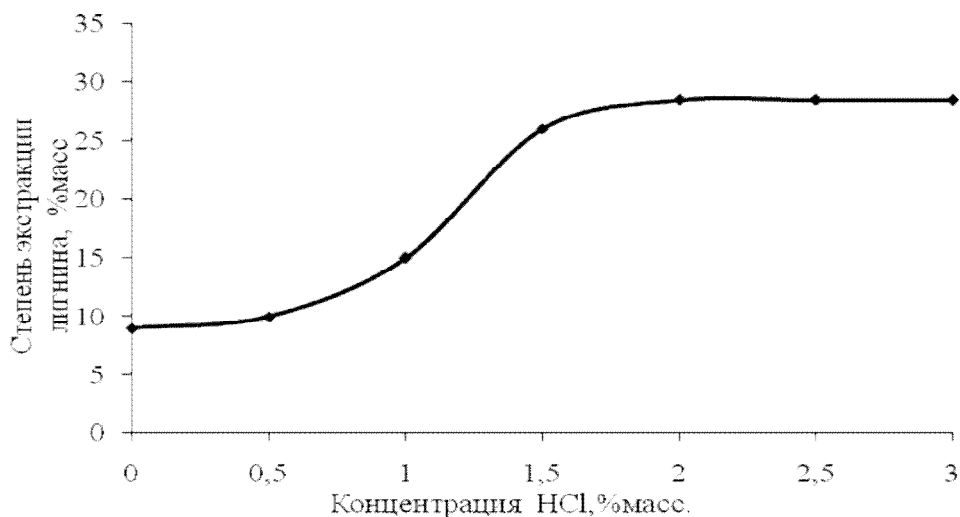


Рис. 4. Зависимость степени экстракции лигнина из РШ от концентрации HCl в спиртовом растворе, $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, время 6 часов

Исследования влияния температуры и продолжительности процесса экстракции лигнина из РШ показало, что при температуре от 20 до 80 $^{\circ}\text{C}$ степень экстракции лигнина из РШ возрастала от 14 до 30 мас. %.

Температура 80 $^{\circ}\text{C}$ соответствует кипению спиртового раствора с добавкой соляной кислоты 1,5 мас. % при атмосферном давлении.

Максимальная степень экстракции лигнина из РШ достигалась после 6 часов обработки при температуре 80 $^{\circ}\text{C}$.

Дальнейшее увеличение продолжительности процесса нецелесообразно, ввиду достижения практически равновесного состояния.

Полученные сырьевые материалы после удаления лигнина из РШ подвергались термической обработке в среде кислорода при температуре 650 – 750 °С. В результате был получен диоксид кремния, в котором присутствовал остаточный углерод и примеси неорганических соединений металлов.

Целлюлоза – высокомолекулярное органическое соединение полисахаридного типа, макромолекулы которого соединены гликозидными связями.

Для экстракции целлюлозы в качестве экстрагента использовали водные растворы серной кислоты.

Дальнейшие исследования были направлены на снижение содержания углеродсодержащих компонентов и удаление неорганических примесей металлов путем экстракции РШ водными растворами серной кислоты. В результате удаляется целлюлоза и неорганические примеси металлов.

Результаты экспериментов экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина представлены на рис. 5.

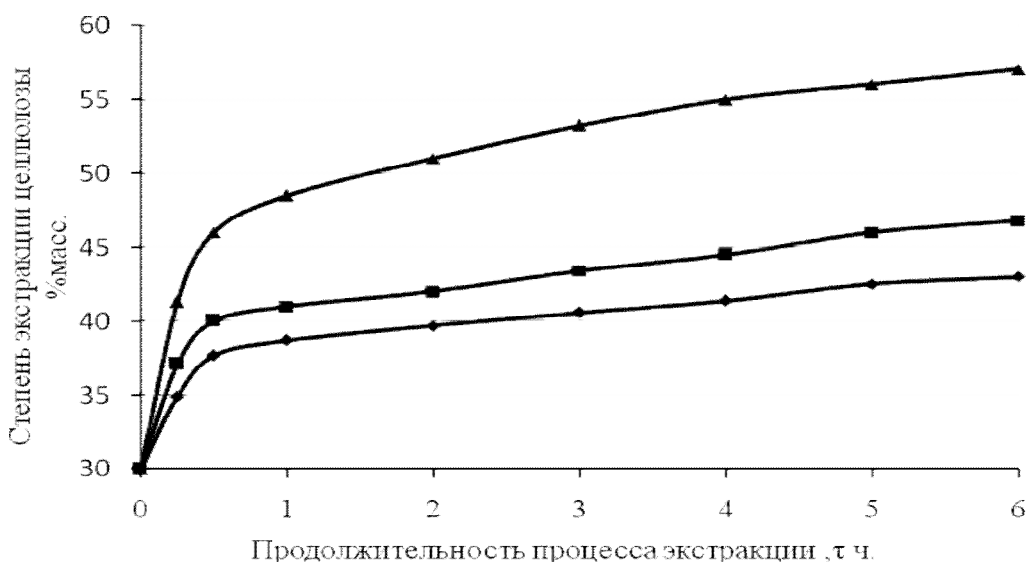


Рис. 5. Зависимость степени экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина от продолжительности процесса при температуре 100 °С:

- ◆ – концентрация H₂SO₄ 5 мас. %;
- – концентрация H₂SO₄ 10 мас. %;
- ▲ – концентрация H₂SO₄ 15 масс. %.

Из рис. 5 видно, что экстрагирование целлюлозы достигает максимального значения при использовании 15 масс. % водного раствора серной кислоты при температуре 100 °С, после 6 часов обработки.

Степень экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина составляет 27 масс. %, а суммарная степень экстракции углеродсодержащих компонентов (лигнин и целлюлоза) после двойной обработки составляет 57 масс. %.

Полученные образцы после двойной обработки подвергли термической обработке при температуре 650 – 750 °С в среде воздуха.

Результаты термической обработки представлены на рис. 6.

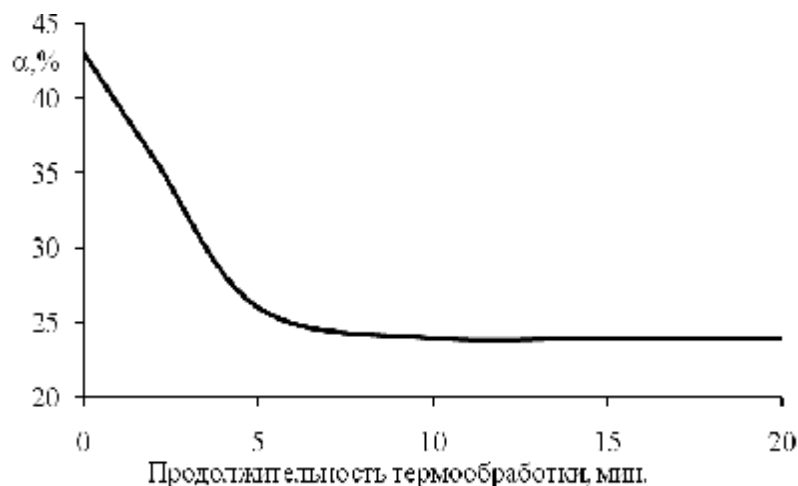


Рис. 6. Зависимость степени термического разложения сырьевых материалов после химической обработки (α_t , масс. %) от продолжительности процесса в среде воздуха при температуре 650 °С

В процессе термического обжига образцы после двойной обработки теряют оставшуюся органическую массу в течение 3 минут, а конечное преобразование заканчивается на 10 минуте процесса.

В результате экспериментальных исследований получен диоксид кремния, в котором отсутствует углерод и примеси неорганических соединений металлов.

Исследовали кинетику процессов экстрагирования лигнина и целлюлозы из РШ, которая заключается в эмпирическом описании экспериментальных данных соответствующим кинетическим уравнением и в определении констант этого уравнения.

Для обработки результатов экспериментов применили интегральный метод анализа.

Были определены кинетические характеристики процессов экстракции лигнина и целлюлозы на основе обработки ранее полученных экспериментальных данных о временной зависимости степени экстрагирования углеродсодержащих компонентов при различных технологических условиях процессов.

Анализируя экспериментальные данные о зависимости степени экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина во времени (рис. 5.) установлено, что по скорости экстракции процесс можно разделить на две стадии.

В ходе первой стадии целлюлоза экстрагируется с поверхностного слоя частиц РШ. Затем скорость процесса экстракции целлюлозы замедляется, что вызвано возрастанием влияния внутренней диффузии.

Для каждой стадии в отдельности были определены энергии активации E , Дж/моль и предэкспоненциальные множители k_0 , c^{-1} .

Оценка влияния температуры на константы скорости базировалась на уравнении Аррениуса, в соответствии с которым:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель или фактор частоты, c^{-1} ; E – кажущаяся энергия активации процесса, Дж/моль; R – газовая постоянная, $R = 8,310$ Дж/(моль·К).

Для определения предэкспоненциального множителя k_0 и кажущейся энергии активации E процесса экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина преобразуем уравнение (2) к виду:

$$-\ln k = \frac{E}{RT} - \ln k_0 \quad (3)$$

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель для процесса экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина на первой стадии на первой стадии $E = 8315$ Дж/моль, $k_0 = 1,46 \cdot 10^{-3} c^{-1}$, на второй – $E = 7518$ Дж/моль, $k_0 = 6,55 \cdot 10^5 c^{-1}$.

Для проверки полученных кинетических характеристик проведены теоретические расчеты степени экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина по уравнению:

$$a = 1 - e^{-k \cdot t} \quad (4)$$

Сравнение значений степени экстракции полученных экспериментально и расчетным путем показало их хорошую сходимость (рис. 7.).

Как видно из рис. 7 максимальные расхождения между расчетными и экспериментальными значениями не превышают 5 %, что свидетельствует о применимости кинетического уравнения и полученных кинетических характеристик для теоретических расчетов процессов экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина для вышеуказанных условий ведения процессов.

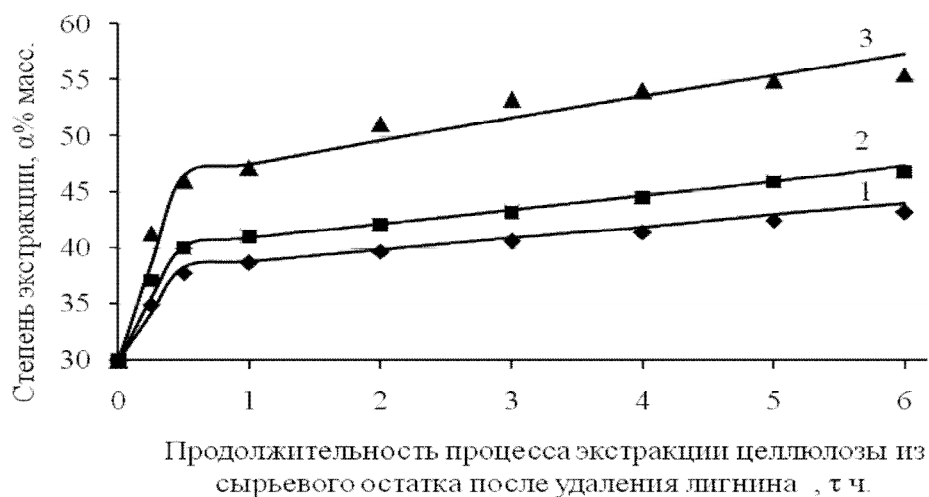


Рис. 7. Сравнение экспериментальных и расчетных значений степени экстракции целлюлозы из сырьевого остатка после удаления лигнина от продолжительности процесса при разных температурах процесса.

Расчетные данные:

1 – $T = 293 \text{ K}$; 2 – $T = 313 \text{ K}$; 3 – $T = 373 \text{ K}$.

Экспериментальные данные:

◆ – $T = 293 \text{ K}$; ■ – $T = 313 \text{ K}$; ▲ – $T = 373 \text{ K}$.

Аналогичная зависимость наблюдается и для экстракции лигнина из РШ.

При необходимости изменения технологических параметров процессов экстрагирования углеводородных компонентов из РШ кинетические констан-

ты следует уточнить, используя приведенную методику.

Термодинамические расчеты и их анализ подтвердили принципиальную возможность получения диоксида кремния из РШ.

Позволили определить, что целесообразно вести процесс при давлении 0,1 МПа, при добавке воздуха 100 масс. %.

Экспериментальные исследования позволили определить два способа получения диоксида кремния из РШ.

Первый способ – термическая обработка исходной РШ с получением диоксида кремния технической квалификации.

Второй – удаление из РШ углеродсодержащих соединений (лигнина и целлюлозы) химическими способами, с последующей термической обработкой полученного остатка.

В результате получен диоксид кремния, в котором отсутствует углерод и примеси неорганических соединений металлов.

В ходе экспериментальных исследований установлены составы экстрагентов для удаления лигнина и целлюлозы, технологические и кинетические характеристики процессов экстрагирования органических составляющих РШ.

Список литературы: 1. Прянишников В.П. Химия кремнезема / В.П. Прянишников. – М.: Стройиздат, 1971. – 239 с. 2. Пащенко А.А. Физическая химия силикатов / А.А. Пащенко. – М.: Высшая школа, 1986. – 382 с. 3. Пат. 88748 Україна, МПК С01В33/12. Спосіб одержання діоксиду кремнію із рисового лушпиння / П.Г. Сорока, Т.В. Гриднева та ін.; заявник та патентовласник ДВНЗ «УДХТУ». – № а200813731; заяв. 28.11.08; опубл.10.11.09, Бюл. № 21. 4. Сорока П.И. Получение соединений кремния из отходов рисового производства / П.И. Сорока, О.А. Тертышный., Т.В. Гриднева // Наукові праці Одеської нац. академії харчов. технологій. – 2006. – Вып. 28. – Т. 2. – С. 4 – 10. 5. Гриднева Т.В. Исследование процессов экстракции лигнина из рисовой шелухи спиртовым экстрагентом / Т.В. Гриднева, П.И. Сорока, О.А. Тертышный и др // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 6. – С. 212 – 214. 6. Гриднева Т.В. Исследование процессов экстракции целлюлозы из рисовой шелухи / [Т.В. Гриднева, П.И. Сорока, О.А. Тертышный и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 5. – С. 150 – 152. 7. Гриднева Т.В. Кинетика процессов экстракции лигнина из рисовой шелухи / [Т.В. Гриднева, П.И. Сорока, О.А. Тертышный и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 6. – С. 160 – 163.

Поступила в редколлегию 22.03.10